

УДК 54(082)  
ББК 24я43  
С24

*Сборник основан в 2004 году*

Редакционная коллегия:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);  
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);  
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;  
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;  
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;  
доктор химических наук, профессор *Н. П. Гапоник*;  
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;  
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *С. К. Рахманов*;  
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;  
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *А. И. Лесникович*;  
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

**Свиридовские чтения** : сб. ст. Вып. 9 / редкол. : О. А. Ивашкевич  
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2011. — 327 с. : ил.  
ISBN 978-985-518-850-7.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)  
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-850-7

© БГУ, 2013

УДК 541.6:451 + 546.814

М. И. ИВАНОВСКАЯ<sup>1</sup>, Е. А. ОВОДОК<sup>2</sup>,  
Д. А. КОТИКОВ<sup>2</sup>, И. И. АЗАРКО<sup>2</sup>

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО SnO<sub>2</sub> ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Исследовано влияние условий синтеза на структурно-фазовое состояние SnO<sub>2</sub>. Синтез диоксида олова осуществляли золь-гель методом, включающим гидролиз солей SnSO<sub>4</sub> и SnCl<sub>4</sub>, пептизацию гидроксидов ультразвуком и введение химических реагентов: HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, олеиновая кислота. Прогрев образцов проводили на воздухе и в токе кислорода при 500–800 °С. Для сравнения особенностей структуры SnO<sub>2</sub> проводили термическое разложение SnSO<sub>4</sub>. Образцы SnO<sub>2</sub> исследовали методами РФА, ЭМ, ЭПР и ИК-спектроскопии. Показано влияние условий синтеза на фазовый состав, размер частиц SnO<sub>2</sub>, состояние поверхности, природу и концентрацию дефектов.

The influence of synthesis conditions on the structure of SnO<sub>2</sub> has been studied. The SnO<sub>2</sub> was obtained from SnSO<sub>4</sub> and SnCl<sub>4</sub> solutions. The synthesis of tin dioxide was carried out by sol-gel method. Tin hydroxides were obtained from SnSO<sub>4</sub> and SnCl<sub>4</sub>, which then were peptized with various chemical agents: HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oleic acid under ultrasonic treatment. The samples were heated at 500–800 °C in air and in oxygen flow. The SnO<sub>2</sub> samples were also prepared by thermal decomposition of SnSO<sub>4</sub> for comparison. Structural features of the SnO<sub>2</sub> samples were studied by XRD, EM, EPR and IR-spectroscopy. The influence of the chemical nature of the stabilizing additives on the structure of the samples, grain size and on concentration of dot defects was revealed.

*Ключевые слова:* диоксид олова, золь-гель метод, фазовый состав, размер частиц, состояние поверхности, парамагнитные центры.

*Key words:* tin dioxide, sol-gel method, phase composition, particles size, surface state, dot defects, paramagnetic centers.

Диоксид олова является наиболее часто используемым полупроводниковым материалом в газочувствительных слоях сенсоров, принцип работы которых основан на изменении электропроводности при адсорбции анализируемого газа [1]. Электропроводность и адсорбционно-чувствительные свойства SnO<sub>2</sub> зависят от структурных особенностей оксида, наличия в нем дефектов, являющихся носителями заряда и центрами адсорбции и катализа, а также от размеров микрокристаллитов и характера контактов между ними [2]. Экспериментально доказано, что существует оптимальный диапазон размеров частиц диоксида олова, при которых чувствительность к отдельным газам максималь-

на [3]. При формировании керамических чувствительных слоев из золь и порошков свойства сенсоров также существенно различаются [4]. Как правило, в реальных сенсорах используется диоксид олова с различными легирующими и активирующими добавками, которые существенно изменяют его адсорбционно-каталитические и электропроводящие свойства, тем самым улучшая функциональные характеристики сенсоров. Однако степень влияния этих добавок (благородных металлов, оксидов сурьмы, железа, молибдена и др.) на свойства сенсоров зависит от структурных особенностей диоксида олова. С учетом этого оптимизация условий синтеза диоксида олова с целью регулирования его структуры, дисперсности, а следовательно, электропроводящих и адсорбционно-химических характеристик является актуальной задачей.

Цель работы — установить влияние химической природы исходных реагентов и методик синтеза на структурно-фазовое состояние диоксида олова и его дисперсность.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов для синтеза диоксида олова использовали наиболее распространенные реактивы — соли четырехвалентного и двухвалентного олова — SnCl<sub>4</sub> и SnSO<sub>4</sub>. Синтез диоксида олова осуществляли золь-гель методом, разработанным и используемым для изготовления разного типа чувствительных слоев сенсоров [4]. Синтез включает гидролиз солей Sn(IV) и Sn(II) водным раствором аммиака с последующим тщательным промыванием осадков и переводом их в золь — гель — ксерогель, а затем в диоксид олова прогревом при разных температурах и газовых средах. Для перевода осадков гидроксидов в коллоидное состояние их обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 5–10 мин) и вводили химические реагенты в качестве пептизаторов, стабилизирующих коллоидное состояние. Выбор стабилизирующих золь реагентов был основан на предшествующих работах по синтезу диоксида олова, где было показано образование стабильных золь гидроксидов Sn(IV) при введении азотной кислоты, аммиака, олеиновой кислоты [5]. При синтезе из SnSO<sub>4</sub> в качестве пептизатора вводили и серную кислоту. Известно, что сульфат-ионы оказывают модифицирующее влияние на состояние поверхности оксида, повышают его удельную поверхность, изменяют природу и электроноакцепторные свойства центров адсорбции и катализа [6]. Серную кислоту вводили и в исходный раствор SnSO<sub>4</sub> для усиления модифицирующего влияния сульфат-ионов на состояние поверхности SnO<sub>2</sub>. Для сравнения особенностей структуры получали образцы диоксида олова путем термического разложения SnSO<sub>4</sub>.

Структуру образцов исследовали методами РФА, ПЭМ, СЭМ, ЭПР и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием Cu K<sub>α</sub>-излучения и Ni-монохроматора. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера. Морфологические особенности образцов исследовали на сканиру-

ющем электронном микроскопе LEO-1420. На просвечивающем электронном микроскопе LEO-903 исследовали углеродные реплики с порошкообразных образцов с вкрапленными частицами  $\text{SnO}_2$ . ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR-330 (Thermo Nicolet) в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  методом диффузного отражения с использованием специальной приставки. Спектры ЭПР записывали на спектрометре VARIAN-E112 на частоте  $9,35\text{ ГГц}$  при  $77$  и  $300\text{ К}$ . Значения  $g$ -факторов определяли относительно линий сверхтонкой структуры (СТС)  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивые золи получали только из продукта гидролиза олова(IV) введением пептизаторов и обработкой ультразвуком. Получение устойчивых зольей из  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  затруднено. Вводимые реагенты и ультразвуковая обработка не обеспечивают полного перевода гидроксида  $\text{Sn}(\text{II})$  в стабильное коллоидное состояние, необходимое для получения тонких прозрачных пленок  $\text{SnO}_2$ . Однако вводимые реагенты, как и в случае золя  $\text{Sn}(\text{IV})$ , оказывают влияние на размер частиц и состояние поверхности образующегося при нагревании  $\text{SnO}_2$ .

Ксерогель гидроксида  $\text{Sn}(\text{IV})$ , полученный высушиванием при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  продукта гидролиза  $\text{SnCl}_4$  и его пептизации, как показано ранее [7, 8], состоит из частиц, включающих ядро  $\text{SnO}_2$  (около  $2\text{ нм}$ ) с оболочкой из  $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ . При нагревании происходит удаление гидроксильных групп и укрупнение частиц диоксида олова. Параметры элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  и размеры ОКР в зависимости от условий синтеза представлены в таблице. По данным ИК-спектроскопии в образцах  $\text{SnO}_2$  после прогрева при  $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  практически отсутствуют молекулы воды и в очень малом количестве фиксируются колебания связей в гидроксостаннатных группировках ( $\text{Sn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$ ) при  $1070$ ,  $1139$  и  $1267\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр имеет форму, типичную для диоксида олова с интенсивной полосой поглощения в области частот  $470$ ,  $498$ ,  $523$  и  $610\text{ см}^{-1}$ , характерных для колебаний связи  $\text{Sn}\text{--}\text{O}$  в  $\text{SnO}_2$  [9].

По данным ПЭМ при  $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  после удаления продуктов термического разложения стабилизирующих добавок ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , олеиновой кислоты) происходит интенсивное спекание частиц диоксида олова с образованием фрагментов керамической структуры. Однако образующиеся глобулы состоят из наночастиц  $\text{SnO}_2$ , размеры ОКР не превышают  $20\text{ нм}$ . При получении пасты из таких спеченных образцов  $\text{SnO}_2$  для приготовления плотных и равномерных толстопленочных электропроводящих слоев требуется интенсивное их измельчение.

Ксерогель гидроксида  $\text{Sn}(\text{II})$ , полученный высушиванием при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  продукта гидролиза  $\text{SnSO}_4$  и его пептизации, по данным РФА имеет структуру  $4\text{SnO} \cdot 2\text{Sn}(\text{OH})_2$  (JCPDS 46-1486,  $a = 7,926\text{ \AA}$ ;  $c = 9,102\text{ \AA}$ ) с небольшой примесью  $\text{SnO}_2$ . При его нагреве происходит дегидратация и окисление  $\text{Sn}(\text{II})$  до  $\text{Sn}(\text{IV})$ . Согласно справочным данным окисление  $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$  происходит при

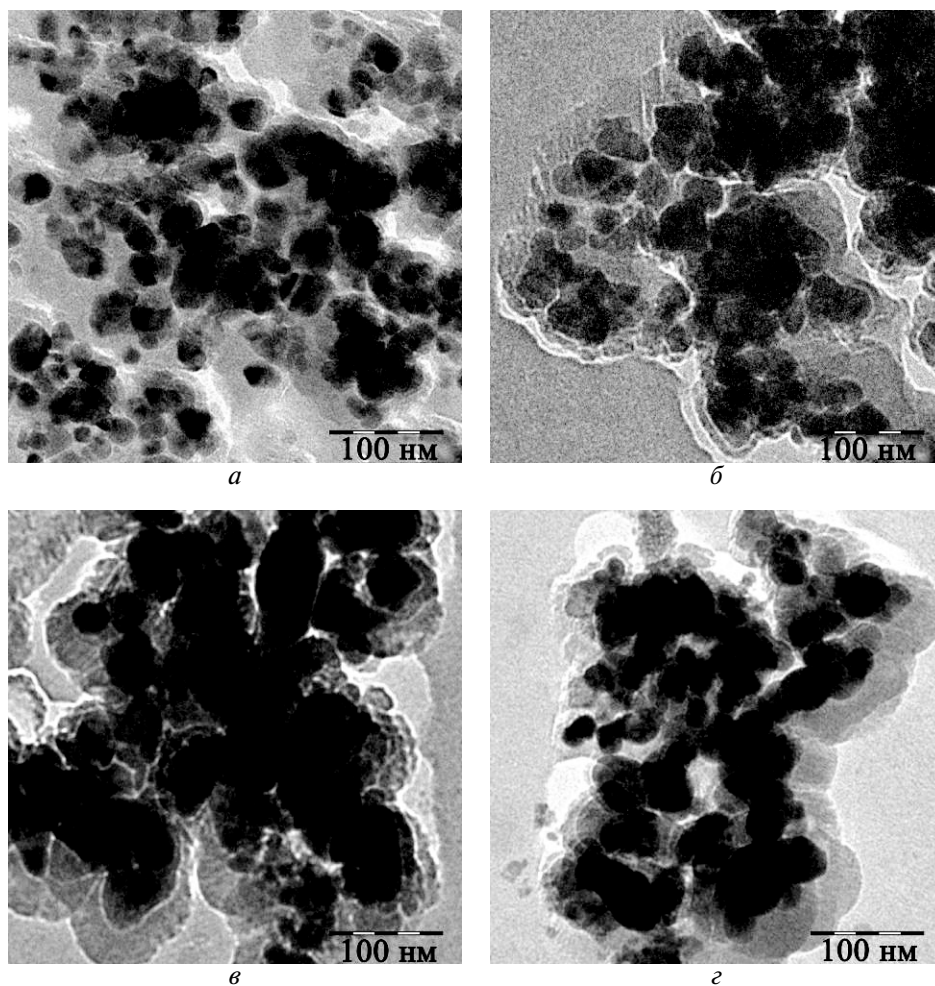
**Данные по структуре образцов диоксида олова при разных условиях синтеза**

Прекурсор и условия синтеза	Стабилизатор золя	T, °C, среда	Цвет	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки <i>a</i> и <i>c</i> SnO <sub>2</sub> , Å	ОКР, нм
SnCl <sub>4</sub> , гидролиз	Без стаб.	700*	Зеленовато-желтый	SnO <sub>2</sub>	4,740; 3,186	9
	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	700	Зеленовато-желтый	SnO <sub>2</sub>	4,738; 3,186	21
	HNO <sub>3</sub>	700	Зеленовато-желтый	SnO <sub>2</sub>	4,736; 3,185	14
	Олеиновая кислота	650 800	Светло-желтый	SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub>	4,735; 3,188 4,738; 3,187	17 50
	Без стаб.	1100 6 ч	Светло-желтый	SnO <sub>2</sub> **	4,738; 3,187	>200
SnSO <sub>4</sub> , гидролиз	Без стаб.	600	Темно-серый	SnO <sub>2</sub> , SnO	4,740; 3,188	26
	-«»-	650, O <sub>2</sub>	Светло-серый	SnO <sub>2</sub>	4,739; 3,190	36
	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	600	Темно-серый	SnO <sub>2</sub> , SnO	4,739; 3,186	31
	-«»-	800	Серый	SnO <sub>2</sub>	4,736; 3,186	30
	-«»-	650, O <sub>2</sub>	Белый+серый	SnO <sub>2</sub>	4,739; 3,185	38
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	650	Белая часть Серый	SnO <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> , SnO	4,739; 3,191 4,737; 3,189	40 28
SnSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> гидролиз	Без стаб.	650	Зеленовато-желтый	SnO <sub>2</sub> , SnO	4,751; 3,186	10
SnSO <sub>4</sub> , терморазложение	Без стаб.	650	Светло-желтый	SnO <sub>2</sub>	4,739; 3,178	24

\*Воздух, если не указан кислород; \*\*эталон для определения размеров ОКР.

> 550 °C. Данных о температурном режиме перехода Sn(OH)<sub>2</sub> и сложной оксогидроксидной структуры 4SnO · 2Sn(OH)<sub>2</sub> в SnO<sub>2</sub> в справочной литературе нет. Присутствие в образце OH-групп, химически связанных с катионами Sn<sup>2+</sup>, может оказывать влияние на термостимулируемые окислительные и структурно-фазовые превращения в 4SnO · 2Sn(OH)<sub>2</sub> с образованием фазы SnO<sub>2</sub>.

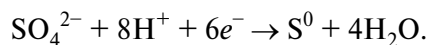
По данным РФА в образцах, полученных прогревом на воздухе ксерогеля гидроксида Sn(II) при 600 °C, сохраняется в примесных количествах фаза SnO (см. таблицу). Наблюдаемые различия в процессах термического превращения SnO<sub>2-x</sub>(OH)<sub>2x</sub> и 4SnO · 2Sn(OH)<sub>2</sub> приводят к тому, что при синтезе из SnSO<sub>4</sub> размер первичных частиц (размер ОКР) SnO<sub>2</sub>, как правило, больше, чем при синтезе из SnCl<sub>4</sub>. По данным ПЭМ в большинстве образцов частицы диоксида олова при синтезе из SnCl<sub>4</sub> и SnSO<sub>4</sub> имеют одинаковую форму и морфологию поверхности (рис. 1).



*Рис. 1.* ПЭМ-снимки частиц  $\text{SnO}_2$ , синтезированных из  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{SnSO}_4$  без и с использованием  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве стабилизаторов:  
*а* – из  $\text{SnCl}_4$  (без стаб.) 700 °С; *б* – из  $\text{SnCl}_4$  ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 700 °С;  
*в* – из  $\text{SnSO}_4$  (без стаб.) 600 °С; *г* – из  $\text{SnSO}_4$  ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 600 °С

Полное окисление  $\text{SnO}$  имеет место при повышении температуры до 700–800 °С или при нагревании в потоке кислорода. Однако при нагревании в кислороде образуются более крупные частицы диоксида олова, чем на воздухе. Кроме того, в токе кислорода образуется неоднородный по дисперсности и окраске порошок: внутренняя часть порошка имеет белый цвет, поверхностный слой – серый. Обе части порошка по данным РФА состоят из  $\text{SnO}_2$ , но различаются по размерам и морфологии кристаллов. По данным СЭМ белый порошок состоит из более крупных кристаллов с достаточно четкой огранкой, серый – из более мелких округлой формы частиц (рис. 2).

Дополнительное введение в раствор SnSO<sub>4</sub> серной кислоты приводит к снижению размеров частиц SnO<sub>2</sub> ( $d_{\text{ОКР}} = 10$  нм), что может быть вызвано модифицирующим влиянием сульфат-ионов при формировании оксидной фазы. При добавлении серной кислоты в раствор SnSO<sub>4</sub>, наряду с влиянием сульфат-ионов на окисление Sn(II) и кристаллизацию SnO<sub>2</sub>, возможно предварительное частичное окисление Sn(II) до Sn(IV), на что указывает образование серы в результате реакции:



Однако полное окисление Sn(II) до Sn(IV) в этом случае не происходит, так как в образующемся при нагревании до 650 °С продукте наряду с SnO<sub>2</sub> присутствует примесь SnO.

Высокодисперсный порошок SnO<sub>2</sub> без примеси SnO образуется при непосредственном термическом разложении SnSO<sub>4</sub> при 650 °С. Согласно справочным данным термическое разложение SnSO<sub>4</sub> → SnO + SO<sub>3</sub> происходит при 360 °С, окисление SnO при этом протекает более эффективно, чем в случае 4SnO · 2Sn(OH)<sub>2</sub>. По данным ИК-спектроскопии в оксидных образцах, полученных прогревом 4SnO · 2Sn(OH)<sub>2</sub> при 800 °С, сохраняются гидроксильные группы (1064, 1133, 1215, 1263 см<sup>-1</sup>), связанные с ионами олова, и изолированные молекулы воды ( $\delta_{\text{ОН}} 1627$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{ОН}} 3640, 3690, 3740$  см<sup>-1</sup>).

Как следует из данных таблицы, наблюдается различие в цветности образцов, синтезированных в разных условиях. На цвет образцов диоксида олова могут оказывать влияние размеры частиц и состояние их поверхности, химическая природа структурных дефектов, наличие примесей. Как показано, получение порошка SnO<sub>2</sub> белого цвета, который характерен для кристаллитов диоксида олова с четкой огранкой, возможно только при прогреве оксигидроксидов олова в токе кислорода.

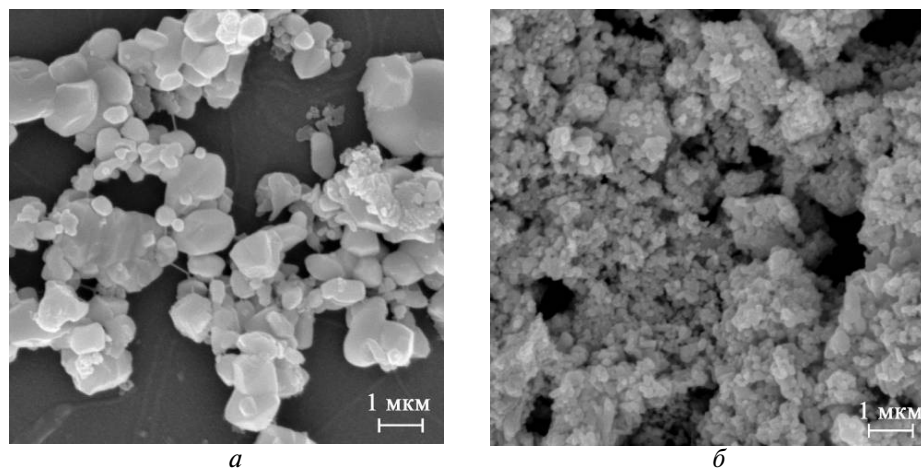


Рис. 2. СЭМ-снимки частиц SnO<sub>2</sub>, синтезированных золь-гель методом из SnSO<sub>4</sub> и погретых в токе O<sub>2</sub>:  
а – порошок белого цвета; б – порошок серого цвета

В синтезированных на воздухе образцах  $\text{SnO}_2$  методом ЭПР обнаруживаются два типа парамагнитных центров: кислородные анион-радикалы  $\text{O}^-$  и электронные центры, которые могут быть отнесены к электронам проводимости, стабилизированным на катионах олова или кислородных вакансиях [10–12]. Наблюдается корреляция в изменении их интенсивности в зависимости от условия синтеза: в одних образцах преобладают центры  $\text{O}^-$ , в других – электронные центры ( $\text{Sn}^{3+}$  или  $\text{V}_{\text{O}}^-$ ). Однако не выявлены простые зависимости между условиями синтеза, окраской образцов и появлением в них парамагнитных дефектов и их концентрацией.

Параметры элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$  в большинстве синтезированных образцов соответствуют справочным данным для тетрагональной структуры касситерита. Только в образце, синтезированном с добавлением в исходный раствор  $\text{SnSO}_4$  серной кислоты, наблюдается увеличение параметра  $a$ , что может быть обусловлено присутствием  $\text{Sn}^{2+}$  в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$ .

Как отмечено выше, согласно справочным данным разложение сульфата олова происходит при значительно более низкой температуре ( $360^\circ\text{C}$ ), чем температура синтеза образцов  $\text{SnO}_2$ . Однако имеются данные, что прочно сорбированные  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы могут сохраняться в оксидных образцах, прогретых при достаточно высокой температуре [13]. Данные ИК-спектроскопии показывают, что остаточные  $\text{SO}_4^{2-}$ -группы сохраняются в образцах, полученных прогревом при  $650^\circ\text{C}$  гидроксида олова, стабилизированного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при термическом разложении  $\text{SnSO}_4$ . В ИК-спектрах этих образцов в области  $980\text{--}1365\text{ см}^{-1}$  присутствует широкая полоса поглощения с максимумом при  $1015\text{ см}^{-1}$ . В указанной области спектра находится интенсивная полоса поглощения с максимумами при  $967$  и  $1001\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний связей в сульфат-ионах  $\text{SnSO}_4$ . Повышение температуры прогрева (до  $800^\circ\text{C}$ ) или прогрев в кислороде приводят к полному удалению остаточных  $\text{SO}_x$ -группировок. При этом в ИК-спектрах появляется мультиплетность в области поглощения  $900\text{--}1265\text{ см}^{-1}$ , характерного для колебаний связей гидроксильных групп, прежде всего в гидроксостаннатных группировках ( $\text{Sn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$ ) [9]. Эти данные подтверждают существующие представления о модифицирующем влиянии сульфат-ионов на поверхностное состояние оксидов, используемых в качестве катализаторов [6, 14]. В ИК-спектрах правильного октаэдра  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  активны два трижды вырожденные колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , которые наблюдаются при  $780\text{--}850\text{ см}^{-1}$  и  $1080\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  соответственно. Изменение частоты колебаний связей в  $\text{OH}$ -группах  $\text{SnO}_2$  и снятие вырождения вызвано влиянием остаточных сульфатных групп, а после их полного удаления – изменением силы связывания и искажением их симметрии окружения. Согласно литературным данным [14] после удаления сульфат-ионов увеличивается удельная поверхность оксида металла и изменяются кислотно-основные свойства его поверхности.



## ВЫВОДЫ

1. Для синтеза порошка SnO<sub>2</sub> в наноразмерном состоянии могут быть применены соли как четырех- (SnCl<sub>4</sub>), так и двухвалентного олова SnSO<sub>4</sub>. Устойчивые во времени золи оксигидроксидов олова (без добавок и с введением стабилизатора) формируются только в случае 4-валентного олова.

2. Химическая природа стабилизирующей добавки оказывает влияние на размер частиц SnO<sub>2</sub>, природу и концентрацию дефектов.

3. Синтез SnO<sub>2</sub> с использованием в качестве прекурсора SnSO<sub>4</sub> необходимо проводить в условиях, обеспечивающих полное окисление SnO и удаление сульфат ионов, но исключающих значительный рост частиц.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Ивановская М. И.* // Синтез, структура и свойства неорган. веществ и коллоид. систем. Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Минск, 2000. С. 144–152.
2. *Kohl C.-D.* // Sens. Actuators B. 1989. Vol. 18. P. 71–113.
3. *Yatazoe N.* // Sens. Actuators B. 1991. Vol. 5. P. 7–19.
4. *Ivanovskaya M.* // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 108–112.
5. *Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Браницкий Г. А., Богданов П. А.* // Золь-гель процессы получения неорганических материалов : сб. науч. тр. Екатеринбург : УрО РАН. 1996. С. 56–63.
6. *Комаров В. С., Синило М. Ф.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 3. С. 701–705.
7. *Ивановская М., Орлик Д.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69, № 10. С. 1827–1830.
8. *Шарыгин Л. М., Гончар В. Ф., Барыбин В. И.* // Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 10. С. 1084–1089.
9. *Шарыгин Л. М., Вовк С. М., Гончар В. Ф.* [и др.] // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 3. С. 576–580.
10. *Ивановская М. И., Браницкий Г. А., Орлик Д. Р.* [и др.] // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37, № 5. С. 1147–1152.
11. *Бобышев А. А., Радциг В. А.* // Хим. физика. 1984. № 11. С. 1525–1531.
12. *Golovanov V., Pekna T., Ivanovskaya M., Litovchenko V.* // Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. «Sensors Electronics and Microsystem Technology» SEMST-3. Odessa. 2008. P. 178.
13. *Бабаева М. А., Цыганенко А. А., Филимонов В. Н.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, № 4. С. 921–927.
14. *Синило М. Ф., Степанова Е. А., Комаров В. С.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30, № 5. С. 1196–1201.

Поступила в редакцию 06.04.2012.