УДК 541.182183+543.27:548.4

О.Л. ТАРАСЕВИЧ, Е.В. ФРОЛОВА, Н.Н. ГОРОШКО, В.В. БЕЛЕНКОВ, И.А. ТАРАТЫН

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Ві₂O₃ - SnO₂, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ СТАБИЛЬНЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ

The hydro-gel combined structure formation conditions determined for the $Bi_2O_3 - SnO_2$ system prepared by the co-precipitation and the stable hydro-sols of the Bi_2O_3 - SnO_2 system with Bi(III) content in the range 1+15 at. % were obtained for the first time. The structure and the properties of the Bi_2O_3 - SnO_2 xero-gel with Bi(III) 10 at. % content are investigated by the means of the acid/base titration, DTA, TG, XRD, IR-spectroscopy methods. The possibility in essence of the hydrosols derived Bi_2O_3 - SnO_2 system usage as the semiconductors sensors active layer for the hydrogen small doses detection are shown.

Коллоидно-химические методы позволяют получать продукты в ультрадисперсном состоянии и управлять процессом формирования структуры материала при невысокой температуре [1-5]. Использование коллоидных растворов (золей) обеспечивает как высокую гомогенность системы на разных стадиях процесса, так и значительную реакционную способность и активность получаемых из них продуктов [6-8]. Одним из преимуществ коллоидно-химического метода является то, что степень гомогенности сложнооксидного продукта задается непосредственно в растворе на молекулярном уровне. Поэтому на сегодняшний день золь-гель-метод является одним из основных для получения веществ, применяемых в оптоэлектронике, химической и биосенсорике и др. [5-10].

В настоящее время в связи с уменьшением размеров приборов актуальным является создание сенсоров с активным слоем в виде тонких пленок. С этой точки зрения коллоидно-химический метод синтеза металлоксидных систем наиболее перспективный, так как позволяет получать различные по морфологии материалы - высокодисперсные порошки, тонкие пленки, прозрачные стекла - в зависимости от условий формирования образцов [7-11]. Системы на основе оксидов олова, индия, кремния, циркония, титана подробно изучены [9-11], в то время как система $Bi_2O_3 - SnO_2$ - крайне мало, хотя известно [12, 13], что она может использоваться в качестве керамического слоя для газочувствительных сенсоров на такие газы, как H₂, CH₄, C₂H₄. Величина диэлектрической постоянной в данной системе способна измениться в результате контакта с определяемым газом при температуре ~530 °C, и это изменение удается зафиксировать. Однако в виде тонких пленок систему Bi_2O_3 - SnO_2 получить не удавалось из-за сложности формирования устойчивых коллоидных растворов данной системы.

Для получения устойчивых гидрозолей сложнооксидных систем, в том числе и Bi₂O₃ - SnO₂, необходимыми условиями являются: 1) гомогенность раствора исходных солей металлов, используемых в синтезе; 2) получение продукта совместного осаждения, а не индивидуальных гидроксидов (вис-мута(III) и олова(IV)) [4, 7, 14-16].

Цель настоящей работы - разработка методики синтеза устойчивых коллоидных растворов системы Bi₂O₃ - SnO₂ и изучение структуры и физикохимических свойств образцов, полученных термообработкой гидрозолей.

Материал и методика

Исходными соединениями для синтеза коллоидных растворов являлись хлорид олова(IV) и цитрат висмута(III). Осаждение гидроксидов, как индивидуальных висмута(III) и олова(IV), так и системы Bi₂O₃ - SnO₂, проводили прикапыванием раствора солей к осадителю (2 % водному раствору аммиака). Осадки отмывали дистиллированной водой методами декантации и центрифугирования для удаления анионов исходных солей. Затем осадок подвергали ультразвуковому диспергированию для перевода его в коллоидное состояние (стабилизатор NH₄⁺). Кислотно-основное титрование проводили в термостатируемых условиях (*t* = 20÷22 °C) при постоянном перемешивании реакционной смеси на магнитной мешалке. Показания pH снимали при помощи иономера универсального ЭВ-74 с использованием стеклянного электрода, в качестве электрода сравнения был взят хлорсеребряный электрод.

Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые записывали на дериватографе Q-1500D при скорости нагревания образцов 10°С/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 с СоКаизлучением (MnO₂ - фильтр). ИК-спектры образцов (в виде таблеток с КВг) записывали на спектрометре Avaton 330.

Ксерогели Bi₂O₃ - SnO₂ (Bi(III) 10 ат. %) были исследованы в качестве чувствительного слоя в полупроводниковых (п/п) сенсорах. Сенсоры представляют собой кремниевый кристалл размером 1×2×0,2 мм, на планарную сторону которого нанесен диэлектрический слой из оксида и нитрида кремния толщиной 0,6 мкм. Газовую чувствительность сенсора измеряли при постоянном токе. Зависимость газовой чувствительности сенсора от мощности нагрева для газов-восстановителей (H₂, CO и CH₄) оценивали по изменению сопротивления активного слоя Bi₂O₃ - SnO₂ в газе относительно воздуха.

Результаты и их обсуждение

Известно [4, 7, 14-16], что гомогенизация раствора достигается его активным перемешиванием, а для получения продукта совместного гидролиза необходим тщательный подбор условий осаждения. Основными параметрами являются pH конца осаждения и порядок смешивания реагентов [4-8]. Интервал совместного осаждения в системе Bi₂O₃ - SnO₂ находили кислотно-основным титрованием.

В соответствии с данными литературы [16-18] и согласно результатам титрования для индивидуального олова(IV) начало осаждения наблюдается при pH=1,5÷2,0, полное - при pH=8,5÷9,0, для висмута(III) - при pH=0÷0,5 и pH=2,2÷5,7 соответственно. Для совместно осажденной системы Bi₂O₃ -

SnO₂ с содержанием Bi(III) 10 ат. % начало осаждения происходит при pH=1,5÷2,2; полное осаждение при pH=9,0÷9,5. Согласно peзультатам кислотно-основного титрования совместное осаждение висмута(III) И олова(IV) из растворов проводили водным раствором аммиака до рН = 9. Метод синтеза являлся общим для получения всех золей, исследованных в данной работе. Были получены золи SnO₂ Bi_2O_3 , И совместно осажденной системы Bi2O3 -SnO₂ с содержанием Bi(III) от 1 до 15 ат. %, а при большем его содержании образуются осадки, которые не удается перевести 30ЛЬ. R Наибольшей устойчивостью обладает золь с соотноше-



Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) ксерогелей SnO₂ (1) и Bi₂O₃:SnO₂ = 10:90 (2)

Вестник БГУ. Сер. 2. 2007. № 2_

нием Bi:Sn = 10:90 ат. %, что и определило его выбор для дальнейших исследований. Согласно данным весового анализа, содержание твердой фазы в исследуемых коллоидах составляет 2,5±0,5 вес. % и в пределах погрешности весового анализа соответствует расчетному количеству оксидов. На кривой ДТА ксерогеля SnO₂ в интервале температур 50÷300 °C с максимумом при 170°C наблюдается размытый эндоэффект, обусловленный потерей сорбированной и удалением химически связанной и структурной воды (рис. 1 а, кривая 1) [7, 19, 20]. При больших температурах (300÷900 °C) других термоэффектов не наблюдается.

Кривая ТГ ксерогеля SnO₂ отражает плавную потерю массы в интервале 50÷550 °С и составляет 64 % (рис. 1 б, кривая 7), что может быть объяснено медленной дегидратацией SnO₂·H₂O - удалением адсорбированной на поверхности частиц и межслоевой воды. Выход кривой изменения массы на плато происходит при *t* ≈ 580 °C.

На кривой ДТА ксерогеля $Bi_2O_3 - SnO_2$ (рис. 1 *а*, кривая 2) в области температур 50÷240 °C с максимумом при 167 °C наблюдается размытый эндоэффект, который может быть связан с процессом дегидратации. В интервале 240÷320 °C присутствует заметный экзоэффект, сопровождающийся потерей массы на кривых ТГ, обусловленный термическим разложением нитрата аммония и удалением продуктов его разложения (рис. 1 б, кривая 2). Термоэффектов, соответствующих структурным перестройкам в системе, на кривой ДТА ксерогеля $Bi_2O_3 - SnO_2$ не обнаружено. Это может быть вызвано тем, что в процессе прогрева происходит большая потеря массы исследуемого ксерогеля и размытые эффекты, связанные с удалением структурной воды (мостиковых и терминальных ОН-групп) и ионов стабилизатора коллоида - NH_4^+ (термическое разложение $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$), затрудняют проявление эффектов от перестройки структуры [19].

Потеря массы ксерогелем Bi₂O₃ - SnO₂ происходит в интервале температур 80÷600 °C и составляет 50 % (рис. 1 а, кривая 2). Кривая ТГ имеет ступенчатый вид и выходит на плато при температуре приблизительно 620 °C.

По данным РФА, исходные ксерогели как индивидуальных оксидов, так и совместно осажденного $Bi_2O_3 - SnO_2$ являются рентгеноаморфными (рис. 2). Формирование кристаллической фазы наблюдается при удалении структурной воды и стабилизатора при термообработке до 600 °C. На рентгенограмме ксерогеля SnO_2 , прокаленного при 600 °C (1 ч), присутствуют дифракционные отражения единственной фазы SnO_2 со структурой касситерита, являющейся стабильной в данных условиях (рис. 2 а, кривая 1). Дальнейшее прокаливание этого ксерогеля при 800 °C (1 ч) не вносит существенных изменений в характер дифракционных отражений. На рентгенограмме



Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм ксерогелей Bi₂O₃:SnO₂ = 10:90 (а) и SnO₂ (б), прокаленных при 600 °C (1) и 800 °C (2) в течение 1 ч

данного образца присутствуют только дифракционные отражения, отвечающие фазе SnO₂ - касситерита (рис. 2 а, кривая 2).

На рентгенограммах ксерогеля Bi_2O_3 - SnO_2 , прокаленного при 600 °C (1 ч), а затем при 800 °C (1 ч), наблюдаются уширение и небольшой сдвиг дифракционных отражений, характерных для SnO_2 (касситерита), в область меньших углов по сравнению с ксерогелем SnO_2 (рис. 2 б). Данные РФА показали, что дифракцион-

ная картина для ксерогеля Bi₂O₃ - SnO₂ практически идентична дифракционной картине для индивидуального SnO₂, за исключением более уширенных дифракционных отражений и их сдвига в область меньших углов.

Если предположить, что в системе $Bi_2O_3 - SnO_2$ формируется твердый раствор замещения, то следовало бы ожидать увеличения параметров элементарной ячейки, исходя из того, что радиус висмута(III) больше радиуса олова(IV) почти в два раза($R_{Bi(III)} = 0,120$ Å; $R_{Sn(IV)} = 0,067$ Å)[21]. Однако в случае формирования твердого раствора замещения в данной системе Bi(III) может замещать Sn(IV) в его кристаллографических позициях с образованием кислородных вакансий для сохранения электронейтральности материала($R_{O(II)} = 0,136$ Å), присутствие которых в структуре, как правило, приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки [22].

Следовательно, увеличение параметров элементарной ячейки за счет введения катиона с большим радиусом может нивелироваться образованием кислородных вакансий. В связи с этим по результатам РФА нельзя сделать однозначный вывод об образовании твердого раствора замещения в системе.



Рис. 3. ИК-спектры ксерогелей SnO₂ (1); Bi₂O₃:SnO₂ = 10:90 (2); Bi₂O₃ (3), высушенных при 60 °C (а), прокаленных при 600 °C (б). (В увеличенном виде представлена область фундаментальных колебаний (400+1000 см⁻¹.) Пунктирными линиями и стрелкой указано изменение положения центра тяжести основной структурно-зависимой ПП при увеличении содержания Bi(III) в образцах)

С целью выяснения возможности формирования твердого раствора в системе Bi_2O_3 - SnO_2 проводился ИК-спектроскопический анализ. Формы ИК-спектров исходных воздушно-сухих (60 °C) ксерогелей индивидуальных оксидов SnO_2 и Bi_2O_3 и совместно осажденной системы Bi_2O_3 - SnO_2 близки (рис. 3 а). В спектрах регистрируются полосы поглощения (ПП) при 3400÷3200 см⁻¹, приписываемые валентным колебаниям связей в кристаллизационной воде и ПП при 1620 см⁻¹, отнесенные к деформационным колебаниям связей в сорбированной H_2O , а также ПП при 1380 см⁻¹, соответствующие колебаниям связи в группе NO_3 .

В области фундаментальных частот (400-1000 см⁻¹) ИК-спектры ксерогелей заметно различаются. Так, для ксерогеля SnO₂ (рис. 3 а, кривая 7) наблюдается широкая ПП с плечом при 665 см⁻¹ и несколько размытым максимумом при 565 см⁻¹, отнесенная на основании [14, 15, 23, 24] к колебаниям связи Sn - O. А в ИК-спектре ксерогеля Bi₂O₃ – SnO₂ (рис. 3 а, кривая 2) заметно смещение этой полосы в область меньших частот по сравнению с SnO₂, что, по-видимому, является следствием формирования совместной структуры гидрогеля в процессе осаждения и образования связей Sn<^{OH}_{OH}>Bi с последующей их трансформацией в Sn-O-Bi при термообработке ксерогеля Bi₂O₃ - SnO₂.

Иными словами, термическая обработка при 600 °С продукта совместного осаждения в системе Bi₂O₃ - SnO₂ приводит к формированию твердого раствора, что коррелирует с данными РФА.

Присутствие в спектрах термообработанных (600 °C) ксерогелей SnO₂ и Bi₂O₃ – SnO₂ ПП при 3200 и 1620 см⁻¹, отвечающих валентным и деформационным колебаниям связей в молекулах воды, и связи в NO₃⁻ при 1400÷1200 см⁻¹ может быть обусловлено высокой адсорбционной способностью оксидных систем на основе SnO₂ (рис. 3 б).

Ксерогели Bi_2O_3 - SnO_2 (Bi(III) 10 ат. %) были исследованы в качестве чувствительного слоя в п/п сенсорах. По изменению сопротивления активного слоя Bi_2O_3 - SnO_2 в газе относительно воздуха оценивали зависимость газовой чувствительности сенсора от мощности нагрева для газовосстановителей (H_2 , CO и CH₄).

Известно [25], что п/п сенсоры с чувствительным слоем из индивидуального SnO_2 с нанесенным металлом нечувствительны к присутствию в газовой фазе 0,1 % СО или H₂, слабо чувствительны к CH₄, но весьма чувствительны к NO₂ и этанолу. Согласно полученным данным по отклику сенсора с чувствительным слоем из Bi₂O₃ - SnO₂ (Bi(III) 10 ат. %) на различные газывосстановители (рис. 4), допирование SnO₂ оксидом висмута приводит к изменению его п/п свойств. Так, при исследовании влияния хемосорбции газов



Рис. 4. Зависимость газовой чувствительности (G) п/п сенсора с активным слоем из Bi₂O₃:SnO₂ = 10:90 от мощности нагрева (*N*) для различных газов: 1 – H₂ (0,0021 %), 2 – CO (1,02 %), 3 – CH₄ (0,5 %)

 H_2 , CO и CH₄ на проводимость наибольшую чувствительность п/п сенсор с активным слоем из $Bi_2O_3 - SnO_2$ проявляет по отношению к водороду (C_{H2} = 0,0021 %). Отметим,

что зависимость чувствительности к водороду от приложенного потенциала или мощности нагрева имеет немонотонный характер, что позволяет выбрать рабочий диапазон смещений, характеризующийся максимумом чувствительности. Высокая чувствительность и селективность полученных образцов Bi₂O₃ – SnO₂ по отношению к водороду как к газу, сопутствующему природному газу, и нефти и являющемуся взрывоопасным, может стать основой их использования для датчиков на H₂.

Таким образом, в настоящей работе определены условия формирования совместной структуры гидрогеля в процессе соосаждения системы $Bi_2O_3 - SnO_2$ и впервые получены стабильные гидрозоли этой системы с содержанием Bi(III) в интервале 1+15 ат. %. Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии, в системе Bi_2O_3 - SnO_2 с содержанием Bi(III) 10 ат. % формируется твердый раствор на основе SnO_2 со структурой касситерита. Показана принципиальная возможность использования данной системы, полученной из гидрозолей в качестве активного слоя полупроводниковых сенсоров для детектирования водорода в малых количествах.

1. Свиридов В. В. //Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения академика Н.Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 121.

2. Свиридов В.В., Браницкий Г.А//Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. / Под ред. В.В. Свиридова. Мн., 1998.

3. Ивановская М.И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения акад. Н.Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144.

4. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing. USA: Academic Press Inc. 1990.

5. Сычев М.М. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. З. № З. С. 489.

6. Uhimann D.R., Teowee G., Boulton J. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 1997. Vol. 8. № 1-3. P. 1083.

7. Livage J. // J. of Solid State Chem. 1986. Vol. 64. P. 22.

8. Mackenzie J.D. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 100. P. 162.

9. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33. № 1 -2. P. 108.

10. Ивановская М.И. // Выбраныя навуковыя працы БДУ: у 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 242.

11. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л., 1971.

12. Жариков Е.В., Ковтуненко П. В. // Перспективные материалы. 2002. № 5. С. 5.

13. Shannon R.D., Beirlein I.D., Gillson I.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. Vol. 41. Р. 117. 14. Юхин Ю.М., Апарнев А.И., Малиновская Т.Д., Афонина Л.И. // Журн. прикл. химии.

1999. Т. 72. Вып. 1. С. 21. 15. Юхин Ю. М., Анарнев А.И., Малиновекса 7. Д., Афоницалия, Лури, прик. 2006. Ма

15. Юхин Ю.М., Афонина Л.И., Смирнов В.И. и др. // Журн. неорган, химии. 1996. № 1.Т. 41. С. 43.

16. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М., 1987.

17. Фиштик И.Ф., Ватаман И. И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев, 1988.

18. Рем и Т. Курс неорганической химии: в 2 т. М., 1972. Т. 2.

19. Соболевский Г.В., Греченко А.П., Немировская И.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 73.

20. Livage J., Doi K., Mazieres C. *II* J. Am. Cer. Soc. 1968. Vol. 51. № 6. P. 349.

21. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. М., 1988. Т. 1-3.

22. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.

23. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А.Г. Власова, В.А. Флоринской. Л., 1972.

24. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.

25. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Сенсор. 2001. № 2. С. 29.

Поступила в редакцию 17.08.06.

Ольга Лаврентьевна Тарасевич - младший научный сотрудник Института молекулярной и атомной физики НАН Беларуси.

Елена Владимировна Фролова - кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории нанохимии НИИФХП БГУ.

Николай Николаевич Горошко - кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

Владимир Владимирович Беленков - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанохимии НИИФХП БГУ.

Игорь Анатольевич Таратын - кандидат технических наук, начальник НПЦ «Микромеханика» Минского НИИ радиоматериалов.