

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ CdO-ZnO-SnO<sub>2</sub>**

**Никулина Ю.К., Сидорак А.В., Шубин А.А.,  
научный руководитель аспирант Сидорак А.В.  
Сибирский Федеральный Университет**

В настоящее время широко изучаются простые и сложные оксиды на основе CdO, ZnO и SnO<sub>2</sub>, в связи с их оптическими и электрофизическими свойствами. Подобные оксиды применяют для изготовления газовых сенсоров, улавливающие газы (CO, NO, NO<sub>2</sub> и другие), датчиков влажности, анодного материала литий-ионных аккумуляторов, создания фотокатализаторов, материалов фотолюминесценции, а также применяются в жидкокристаллических дисплеях и элементах солнечных батарей [1, 2]. Помимо этого, сложные оксиды системы CdO-ZnO-SnO<sub>2</sub> являются перспективными материалами для применения их в электроконтактных материалах [3].

В тройной системе CdO-ZnO-SnO<sub>2</sub>, помимо простых оксидов кадмия, цинка и олова, возможно образование и сложных оксидов, таких как: ортостаннат кадмия (Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>), метастаннат кадмия (CdSnO<sub>4</sub>), ортостаннат цинка (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>), а также твердых растворов Cd<sub>2x</sub>Zn<sub>(2-2x)</sub>SnO<sub>4</sub>, где x = 1; 0,8; 0,75; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0 [4].

Обычно керамические материалы получают механическим смешением соответствующих оксидов с последующим высокотемпературным спеканием смеси в несколько стадий, что влечет значительные временные и энергетические затраты. В данной работе получены высокодисперсные, однородные порошки сложного состава методом совместного осаждения термически нестабильных солей (СОС). Подобный метод позволяет достичь однородности компонентов по составу и произвести интенсификацию синтеза, вследствие высокой дисперсности частиц. В результате этого образование сложных оксидов может происходить при более низких температурах. При проведении совместного осаждения солей возникает необходимость контроля фазового состава оксидной смеси, что и является целью данной работы.

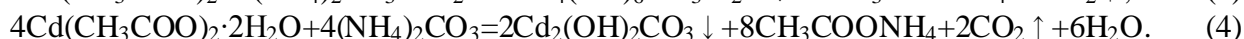
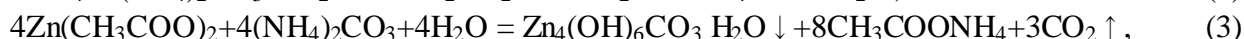
Для проведения СОС в работе использовали соли: хлорид олова (IV) пентагидрат (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), ацетат кадмия дигидрат (Cd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), ацетат цинка дигидрат (Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). В качестве осадителя применяли карбонат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Все реактивы имели марку ХЧ. Растворы готовили с концентрациями 0,1М для солей металлов и 0,8М для осадителя.

Известно, что может происходить обратное растворение ионов цинка из осадка за счет образования аммонийных комплексов [6]:



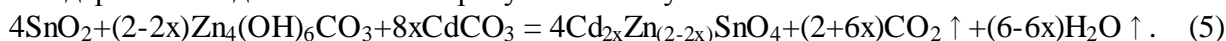
Для исключения локального избытка осадителя, который может приводить к растворению ионов Zn из осадка, к раствору солей его приливали малыми порциями, осаждение проводили при интенсивном перемешивании с одновременным контролем pH, который осуществлялся с помощью pH-метра InoLab 703.

В ходе осаждения в растворе протекали следующие реакции [7, 8]:



Полученный осадок сушили в сушильном шкафу при температуре 373К в течение 10 ч и отжигали в электропечи на воздухе при 923К в течение 1 ч. Выбор параметров отжига обусловлен, во-первых, температурами термолитического разложения нестабильных соединений, образующихся при осаждении из раствора; во-вторых, технологическими условиями получения электроконтактов на основе серебра.

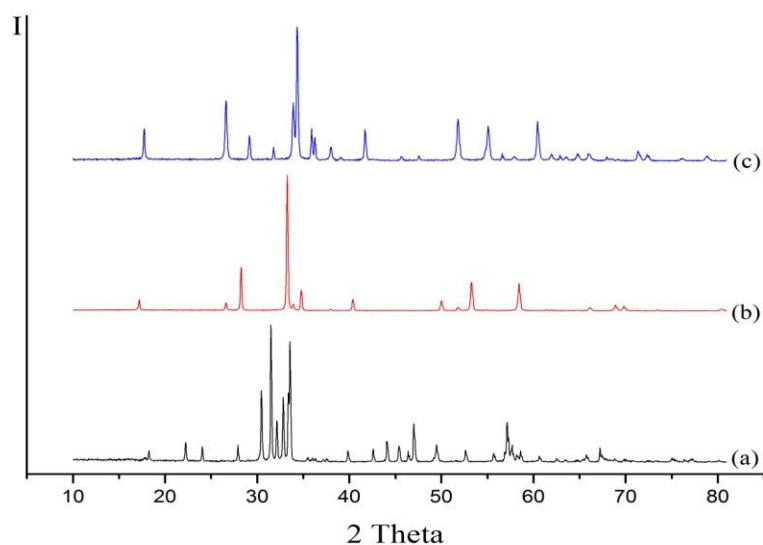
Полученные порошки имели цвет от оранжевого до бледно-желтого. Это зависело от содержания кадмия в смеси. В результате получили:



Для определения состава порошков и наличия образовавшихся фаз были проведены элементный и рентгенофазовый анализы. Элементный анализ образцов осуществляли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии в лаборатории РМА ЦКП СФУ, используя спектрометр с волновой дисперсией ARL Advant`X (рентгеновская трубка с родиевым анодом, мощность 3,6 кВт). Содержание элементов на прессованных образцах оценивали полуколичественно методом фундаментальных параметров при использовании программного обеспечения UniQuant 5.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре X`Pert-Pro (PANalytical) в лаборатории Института химии и химической технологии СО РАН. Использована рентгеновская трубка с медным анодом (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1,541874 \text{ \AA}$ ). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10$  до  $80^\circ$  с шагом  $0,026^\circ$ . Количественное соотношение фаз оценивали по корундовому числу с применением демоверсии программы Match! 1.9a.

Элементный анализ подтвердил наличие в полученных образцах Cd, Zn и Sn в заданных соотношениях. Результаты рентгенофазового анализа отдельных образцов представлены на рисунке 1. В той или иной степени все образцы описываются схожим спектральным профилем, что обусловлено различием соотношения фаз в образцах, который определяется различием соотношения компонентов в исходных задаваемых составах.



(a) –  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ; (b) –  $\text{CdZnSnO}_4$ ; (c) –  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

Рисунок 1 - Рентгенограммы смеси в зависимости от состава

Результаты идентификации и определения соотношения фаз в исследуемых отожженных образцах представлены в таблице 1. Можно отметить, что для отдельных составов происходит полное протекание реакции образования сложного оксидного соединения ( $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_{0,4}\text{Cd}_{1,6}\text{SnO}_4$ ,  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{1,5}\text{SnO}_4$ ), для исходного расчетного состава  $\text{ZnCdSnO}_4$  целевая фаза составляет 93,3%.

Для прочих целевых составов отмечается неполное протекание реакции образования соединений и наличие других индивидуальных фаз, таких как  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и др. Очевидно, что это связано с используемыми условиями проведения отжига

совместно осажденных солей олова, кадмия и цинка. В частности отклонение по составу, по-видимому, обусловлено относительно низкой температурой отжига, и, как следствие, – низкой скоростью процессов твердофазного синтеза.

Таблица 1. – РФА отожженных исследуемых образцов

№ п/п	Заданный состав	Определенные фазы	Соотношение фаз
1	$Cd_2SnO_4$	$Cd_2SnO_4$	100
2	$Zn_{0,4}Cd_{1,6}SnO_4$	$Zn_{0,4}Cd_{1,6}SnO_4$	100
3	$Zn_{0,5}Cd_{1,5}SnO_4$	$Zn_{0,5}Cd_{1,5}SnO_4$	100
4	$Zn_{0,8}Cd_{1,2}SnO_4$	$ZnCdSnO_4$	68
		$Zn_{0,8}Cd_{1,2}SnO_4$	32
5	$ZnCdSnO_4$	$ZnCdSnO_4$	93
		$SnO_2$	7
6	$Zn_{1,2}Cd_{0,8}SnO_4$	$Zn_{1,4}Cd_{0,6}SnO_4$	89
		$SnO_2$	11
7	$Zn_{1,4}Cd_{0,6}SnO_4$	$Zn_{1,6}Cd_{0,4}SnO_4$	88
		$SnO_2$	12
8	$Zn_{1,6}Cd_{0,4}SnO_4$	$Zn_{1,8}Cd_{0,2}SnO_4$	85
		$SnO_2$	15
9	$Zn_{1,8}Cd_{0,2}SnO_4$	$Zn_2SnO_4$	65
		$Zn_{1,8}Cd_{0,2}SnO_4$	29
		$SnO_2$	6
10	$Zn_2SnO_4$	$Zn_2SnO_4$	68
		$SnO_2$	29
		$ZnO$	3

Известно [7,8], что твердофазный синтез некоторых рассматриваемых сложных оксидных соединений из смеси готовых порошков оксидов олова, кадмия и цинка протекает при температурах 1273-1340К. При этом возникает необходимость создания специфичных условий, поскольку оксиды цинка и, особенно, кадмия, обладают высоким давлением паров и могут испаряться, нарушая стехиометрию получаемых продуктов.

Таким образом, с помощью совместного осаждения солей были получены порошки сложной системы  $Cd_{2x}Zn_{(2-2x)}SnO_4$ , обеспечивающие синтез соединений при низкой температуре: согласно полученным результатам, в ряде случаев использованный метод позволяет получить необходимые фазовые составы. Для других осажденных смесей требуется оптимизация параметров термообработки.

Список литературы:

1. Fouad, O.A. Growth and characterization of ZnO,  $SnO_2$  and ZnO- $SnO_2$  nanostructures from the vapor phase / O.A. Fouad, G. Glaspell // Journal of Eropen ceramic society. – 2005. - №59. – P. 341 – 344.
2. Jeyadheepan, K. Thermal and optical properties of  $Cd_2SnO_4$  thin films using photoacoustic spectroscopy / K. Jeyadheepan, P. Palanichamy // Applied Physic. – 2010. – Vol. 34. – P. 54 – 63.

3. Мастерков, В.А. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе / В.А. Мастерков, Ю.В. Саксонов. – М.: Металлургия, 1979. – 296с.
4. Панах-Заде, С.А. О синтезе и свойствах  $Cd_{2x}Zn_{(2-2x)}SnO_4$  / С.А. Панах-Заде, Т.Б. Амирджаова, Т.Х. Курбанова // Журнал неорганической химии. – 1985 – Т.30. – №10. – 2717 – 2719 сс.
5. Гороновский, И.Т. Краткий химический справочник / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наука думка, 1974. – 992с.
6. Щербов, Д.П. Аналитическая химия кадмия / Д.П. Щербов, М.А. Матвеец. – М.: Наука, 1973. – 254с.
7. Сидорак, А.В. Синтез порошков  $Zn_2SnO_4$  термообработкой соосажденных соединений / А.В. Сидорак, А.А. Шубин, В.В. Иванов, Н.С. Николаева // Siberian Federal University. – 2011. – Т.4. – 284 – 292 сс.
8. Sidorak, A.V. Cadmium stannates synthesis via thermal treatment of coprecipitated salts // A.V. Sidorak, V.V. Ivanov, A.A. Shubin // Materials sciences and applications – 2011. – Vol.2 – P. 1219 – 1224.