

УДК 543.27

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ In_2O_3 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ© 2022 г. М. И. Иким^{1*}, Е. Ю. Спиридонова¹, В. Ф. Громов¹,
Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1, 2}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2022;

после доработки 15.06.2022;

принята в печать 20.06.2022

Синтезированы оксиды индия, цинка, церия и композиты на их основе гидротермальным методом. Методами XRD, BET и ВЖН исследованы фазовый состав, размеры частиц и пор, а также удельная поверхность. Показано, что структурные характеристики композитов, синтезированных в гидротермальных условиях, изменяются в зависимости от содержания оксидов цинка или церия в композите.

Ключевые слова: металлоксид, композит, гидротермальный метод, наночастица.

DOI: 10.31857/S0207401X22120044

Среди полупроводниковых металлоксидных сенсорных систем особый интерес представляют композиты на основе наночастиц оксида индия, обладающие высокой эффективностью при детектировании различных газов. Добавки к In_2O_3 таких каталитически активных оксидов, как CeO_2 , SnO_2 , ZnO и других оказывают заметное влияние на структуру композитов, а также на проводящие и сенсорные свойства [1–4]. Установлено также, что свойства металлоксидных композитов зависят от способа их формирования. Ранее было показано, что синтез таких композитов методом импрегнирования приводит к увеличению сенсорной активности при детектировании водорода в результате уменьшения размера частиц оксида цинка [5]. С целью выяснения возможностей максимального изменения структуры образцов, а следовательно, и сенсорной активности в данной работе синтезированы гидротермальным методом композиты $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$. Такая обработка способствует изменению фазового состава и размера частиц за счет варьирования температуры, давления и продолжительности синтеза.

Опишем процедуру синтеза гидротермальным методом на примере синтеза композита $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$. Синтез образцов $\text{CeO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ проводился аналогичным образом. Для синтеза оксидов и композитов на их основе к водному раствору соответствующих солей нитратов индия и цинка добавляли

$\text{Na}(\text{OH})$. Образовавшийся в результате реакции осадок $\text{In}(\text{OH})_3$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$ отделяли центрифугированием и тщательно промывали дистиллированной водой. Водную суспензию помещали в автоклав и выдерживали при 180°C в течение 1 ч. Образовавшийся осадок несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C . Для последующего преобразования в In_2O_3 , ZnO и композиты на их основе полученные гидроксиды прогревали на воздухе при 500°C в течение 3 ч.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки синтезированных образцов определяли методом рентгеновской дифракции, с использованием рентгеновского дифрактометра Smartlab SE производства компании Rigaku (Japan). Размер наночастиц в композитах рассчитывали, используя полуширину дифракционных пиков оксида индия и цинка, по уравнению Дебая–Шеррера: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, где λ — длина волны, равная 0.154 нм; β — полуширина линии; θ — дифракционный угол.

В композитах $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$ регистрируются пики при $2\theta = 21.5^\circ$, 30.6° , 35.5° , 51.0° и 60.6° , которые относятся соответственно к плоскостям (211), (222), (400), (440) и (622) кубического In_2O_3 . В то же время в композитах, содержащих до 20% ZnO , дифракционные пики ZnO отсутствуют. Это может быть связано либо с внедрением ионов Zn в кристаллическую решетку оксида индия, либо с образованием рентгеноаморфной оксидной

фазы. Такое поведение демонстрируют и композиты $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$. При содержании оксида цинка более 20% в XRD-спектрах появляются пики, соответствующие рефлексам ZnO со структурой вюрцита. При этом пик, соответствующий плоскости (222) оксида индия в композите, сдвигается в область больших углов по сравнению с аналогичным рефлексом от чистого In_2O_3 , синтезированного также гидротермальным методом.

Поскольку радиус иона Zn^{2+} (0.74 Å) меньше, чем радиус иона In^{3+} (0.81 Å), такое смещение пика от рефлекса (222) указывает на то, что ион Zn^{2+} частично встраивается в структуру In_2O_3 . Кроме того, растворение в решетке основных кубических кристаллов In_2O_3 ионов Zn приводит также к формированию метастабильной ромбоэдрической фазы In_2O_3 .

Увеличение содержания оксида цинка в гидротермальном композите сопровождается уменьшением размера наночастиц оксида индия до 9 нм. При этом размер частиц оксида цинка в композите увеличивается по сравнению с образцом, полученным в отсутствие оксида индия, что может быть связано с образованием структур ядро–оболочка. Отсутствие каких-либо посторонних пиков свидетельствует о высокой чистоте и кристалличности синтезированных образцов.

Измерены изотермы адсорбции и десорбции молекул азота N_2 при температуре 77 К на поверхности композитов 5% ZnO – 95% In_2O_3 , полученных гидротермальным методом и для сравнения – методом импрегнирования. Измерения проводили на установке NOVA Series 1200e компании Quantachrome (USA). Перед проведением анализа образцы в течение 3 ч подвергали дегазации в вакууме при температуре 300 °С. Полученные изотермы десорбции повторяют ход изотермы адсорбции. Изотермы импрегнированного композита имеют вид, характерный для макропористых образцов. В

случае гидротермального композита изотермы адсорбции и десорбции образуют гистерезис, что характерно для образцов с наличием мезопор.

Удельную поверхность образцов определяли по методу ВЕТ, а размер пор – по методу ВЖН. Оказалось, что удельная поверхность гидротермального образца в 5 раз выше, чем импрегнированного образца с тем же содержанием оксида цинка. Более высокая удельная площадь поверхности и меньший средний размер пор гидротермального образца, который составляет 19 нм, по сравнению с импрегнированным композитом будет способствовать процессам адсорбции–десорбции газа на поверхности таких композитов.

Ранее было показано, что пористые металлоксиды с более высокой удельной поверхностью обладают повышенной газочувствительностью [6]. Поэтому различие в удельных поверхностях входящих в состав чувствительного слоя наночастиц может существенно отразиться на их эксплуатационных характеристиках.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037; <https://rscf.ru/project/22-19-00037/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
2. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J. et al. // Sens. Actuators B. 2017. V. 240. P. 613.
3. Бельшева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Иким М.И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
4. Курмангалеев К.С., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 89.
5. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
6. Bochenkov V.E., Sergeev G.B. // Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications / Eds. Umar A., Hahn Y.-B. V. 3. USA: American Scientific Publication, 2010. P. 31.