

жанием дефектов (примесь, дислокации), что особенно важно для данных материалов, проявляющих высокую чувствительность к внешним энергетическим воздействиям.

Таким образом, появляется возможность управлять стабильностью кристаллов азидов серебра уже на стадии роста.

Второй способ позволяет уменьшать взрывную чувствительность кристаллов азидов серебра с помощью слабых электрических полей, что также позволяет получать стабильные кристаллы к действию контактного электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.Ю., Крашенинин В.И. Медленное разложение азидов серебра и свинца: Томск: Изд-во НТЛ. 2006. - 168 с.
2. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Добрынин Д.В., Дорохов М.А. Влияние магнитных полей на образование реакционных областей в кристаллах азидов серебра // Химическая технология. – 2005. – № 12. – С. 8–10.
3. Иванов Ф.И., Зуев Л.Б., Лукин М.А., Мальцев В.Д. О выращивании нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца // Кристаллография. - 1983.- Т.28.- №1. С.194-196.
4. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Захаров В.Ю., Сталинин А. Ю. Электрополевое разложение азидов серебра: влияние поперечных электрического и магнитного полей // Химическая физика. - 1995. - Т.14. - № 4. - С. 126-135.
5. Neal H. G. A microgravimetric procedure // Nature. – 1953. – V. 172. – P. 30.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ АЗИД ТАЛЛИЯ-КАДМИЙ

Л.И. Шурыгина, Т.Ю. Кожухова, А.И. Мохов

Создание систем $TlN_3(A)-Cd$ наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения $TlN_3(A)$ приводит к расширению области спектральной чувствительности азидов таллия. Обработка систем светом $\lambda=410$ нм в интервале интенсивностей ($I=8,56 \cdot 10^{13} \dots 1,27 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) вызывает увеличение скорости фотолиза. В результате анализа вольтамперных характеристик, контактной фотоЭДС, контактной разности потенциалов построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем $TlN_3(A)-Cd$.

ВВЕДЕНИЕ

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–6]. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [7]. Относительно несложный состав и структура, высокая фото-чувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фоторазложения делают АТМ удобными модельными объектами исследований [6,8,9]. Было установлено [10–12], что создание контактов АТМ с металлами, наряду с

изменением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов, приводит к расширению области спектральной чувствительности.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза систем $TlN_3(A)-Cd$ до, в процессе и после предварительного разложения, и выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения кадмием фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид таллия марки А ($TlN_3(A)$) [6,10] синтезировали методом двухструйной кристаллизации: в 0,2 н водный раствор нитрата тал-

ля (квалификации х.ч.) по каплям приливали 0,2 н водный раствор дважды перекристаллизованного технического азидата натрия (скорость сливания 2 капли в секунду, $\tau_{\text{синтеза}} = 30$ минут, $T = 293$ К, $\text{pH} = 3$). Образцы $\text{TlN}_3(\text{A})$ готовили путем прессования таблеток массой 150 мг при давлении $1 \cdot 10^3$ кг·см⁻², либо путем тщательного диспергирования в 98 % этиловом спирте навесок массой 150 мг, последующего равномерного нанесения (методом полива) в чашечки диаметром 1 см и сушили в эксикаторе в темноте при $T = 293$ К [6,10]. Системы $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок $\text{TlN}_3(\text{A})$ и кадмия с последующей сушкой и прессованием при давлении $1 \cdot 10^3$ кг·см⁻² таблеток диаметром 0,5–1 см. Кроме того, Cd наносили на поверхность таблеток $\text{TlN}_3(\text{A})$ методом термического испарения в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ Па), используя вакуумный универсальный пост ВУП–5М. Толщина кадмия варьировалась в пределах 500 – 1500 Å. При сопоставлении результатов пропускание света через Cd учитывалось. Измерения скорости фотолиза ($V_{\text{ф}}$), фототока ($i_{\text{ф}}$) и фото-ЭДС ($U_{\text{ф}}$) образцов проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении $V_{\text{ф}}$ использовали лампу РМО-4С омегатронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [13]. Измерения $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ проводили на экспериментальном комплексе, включающем электрометрический вольтметр В7-30 либо электрометр TR-1501 [14]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 при давлении $P \sim 10^{-4}$ Па, используя устройство [15], при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Spesord-M40 с приставкой на отражение 8°d [12]. Контактную разность потенциалов (КРП) между $\text{TlN}_3(\text{A})$, Cd и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [16]. Топографию твердофазных продуктов фотолиза азидата таллия изучали методом угольных реплик на электронном микроскопе УЭМВ-1000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа кинетических и спектральных закономерностей фотолиза азидата таллия [6,10] и систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ было установлено, что наряду с увеличением добавкой Cd $V_{\text{ф}}$ в собственной области поглощения $\text{TlN}_3(\text{A})$, на кривых спектрального распределения $V_{\text{ф}}$ появляется новая область спектральной чувствительности, длинноволновый порог которой простирается до 900 нм (рисунок 1, кривая 2).

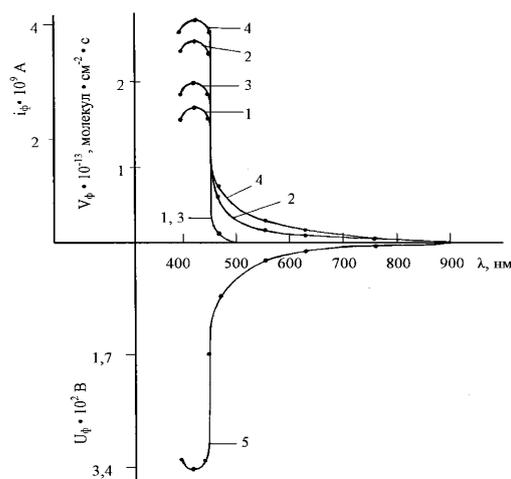


Рисунок 1. Спектральные распределения скорости фотолиза ($V_{\text{ф}}$) (1, 2), фототока ($i_{\text{ф}}$) (3, 4) и фото-ЭДС ($U_{\text{ф}}$) (5) TlN_3 (1, 3) и систем $\text{TlN}_3 - \text{Cd}$ (2, 4, 5) при интенсивности падающего света $I = 2,1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹

При воздействии на образцы светом из области края собственного поглощения азидата таллия ($\lambda = 410$ нм) и интенсивности ($I > 1 \cdot 10^{14}$ квант·см⁻²·с⁻¹) при $T = 293$ К на кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ проявляются характерные для $\text{TlN}_3(\text{A})$ [6] участки: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III), насыщения (IV) и спадания (V) (рисунок 2, кривая 1). Скорость фотолиза, а также время реализации разных участков кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ зависят от интенсивности падающего света.

Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $V_{\text{ф}}$, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых.

Предварительная обработка азидата таллия теплом, светом, в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых $V_{\text{ф}}$. Повторное (после прерывания света на I и II участках) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений $V_{\text{ф}}$ на II, III и IV участках кинетических кривых

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ АЗИД ТАЛЛИЯ – КАДМИЙ

$V_{\text{ф}}$. При этом $V_{\text{ф}}$ на участке I уменьшается (рисунок 2, кривые 2 и 3). После предварительной обработки образцов светом до IV участка $V_{\text{ф}}$ монотонно возрастает до постоянного значения (рисунок 2, кривая 4). После прекращения экспонирования образцов $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ на разных участках кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ наблюдается участок темнового постгазовыделения (рисунок 2, участок V). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – «быстрого» и «медленного». С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает, а с понижением температуры сокращается за счет изменения временного интервала «медленной» составляющей.

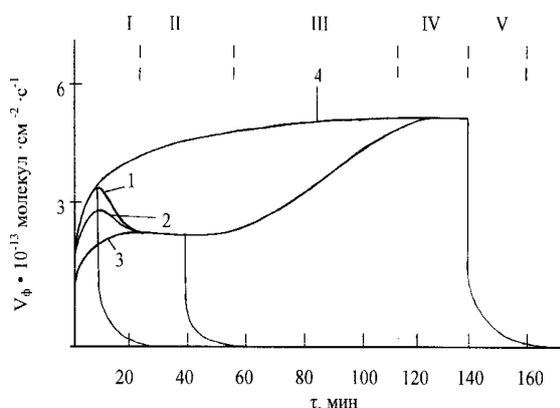


Рисунок 2. Кинетические кривые скорости фотолиза ($V_{\text{ф}}$) при облучении систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ светом $\lambda = 410 \text{ нм}$, $I = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до (1) и после прерывания освещения на I (2), II (3), IV (4) и участках кинетических кривых $V_{\text{ф}}$

Длинноволновый край ДО $\text{TlN}_3(\text{A})$ [6] и систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ совпадает и составляет $\lambda \approx 440 \text{ нм}$. Формирование систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ и обработка их светом из области $\lambda = 410 \text{ нм}$ в интервале интенсивностей $I = 8,56 \cdot 10^{13} - 1,27 \cdot 10^{15} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, наряду с отсутствием заметных эффектов в собственной области поглощения азидов таллия, приводит к уменьшению ДО $\text{TlN}_3(\text{A})$ в диапазоне 440–800 нм. При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых $V_{\text{ф}}$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне 440–800 нм, на спектральных кривых ДО формируются 2 полосы с максимумами в области $\lambda = 430 - 500 \text{ нм}$ и $\lambda = 585 \text{ нм}$. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка (III) приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра. Были сопоставлены кинетические кривые зависимо-

стей изменения количества фотолитического таллия (N), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $V_{\text{ф}}$ систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями изменений отражательной способности (S), соответствующих изменению ДО систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ в процессе облучения (рисунок 3). Видно, что наблюдается совпадение кинетических зависимостей S и N.

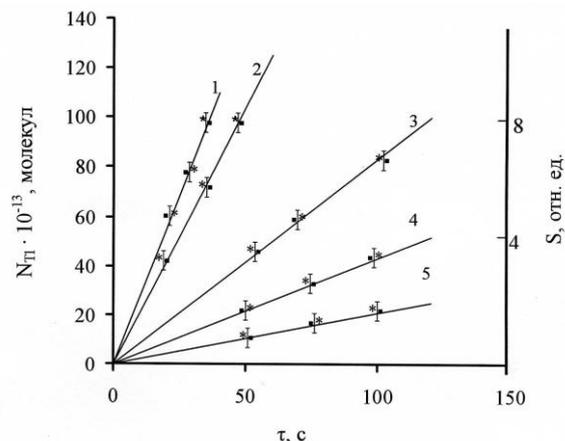


Рисунок 3. Сопоставление количества фотолитического таллия (N_{Tl}) и площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения $\text{TlN}_3(\text{A})$ в зависимости от интенсивности падающего света, $\lambda = 365 \text{ нм}$ (1, $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: $1,27 \cdot 10^{15}$ (1); $6,34 \cdot 10^{14}$ (2); $3,17 \cdot 10^{14}$ (3); $1,8 \cdot 10^{14}$ (4); $8,56 \cdot 10^{13}$ (5) (\bullet – данные масс-спектрометрии (N_{Tl}); \times – данные спектрофотометрии (S))

Совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [6] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ обусловлены образованием таллия – продукта фотолиза $\text{TlN}_3(\text{A})$, а максимумы – формированием частиц таллия соответствующих размеров ($d = 40 - 50 \text{ \AA}$ и $d = 100 - 120 \text{ \AA}$). Причём, твёрдофазный (таллий) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов.

В таблице 1 приведены константы скорости фотолиза систем $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ и накопления частиц таллия с $d = 40 - 50 \text{ \AA}$ (k_3) и $d = 100 - 120 \text{ \AA}$ (k_4), оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{\text{Me}} = f(\tau)$.

Для выяснения энергетического строения контактов $\text{TlN}_3(\text{A}) - \text{Cd}$ и причин, вызывающих наблюдаемые изменения $V_{\text{ф}}$ азидов

таллия в разных спектральных областях, были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), i_{ϕ} и U_{ϕ} систем $TiN_3(A) - Cd$, а также измерены значения КРП между $TiN_3(A)$, Cd и электродом сравнения из платины. В результате анализа результатов измерений ВАХ в диапазоне внешних напряжений (-3В - +3В) было установлено, что переход $TiN_3(A) - Cd$ проявляет выпрямляющие свойства, а в области контакта $TiN_3(A) - Cd$ возникает запирающий электрический слой. На рисунке 1 приведены кривые спектрального распределения i_{ϕ} и U_{ϕ} систем $TiN_3(A) - Cd$. Видно, что кривые спектрального распределения V_{ϕ} , i_{ϕ} и U_{ϕ} коррелируют друг с другом, а знак U_{ϕ} со стороны $TiN_3(A)$ положительный.

Таблица 1

Константы скорости фотолиза и накопления частиц таллия (k), рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1\phi}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1до}$) при облучении систем $TiN_3(A) - Cd$ светом $I = 3,17 \cdot 10^{15}$ квант·см⁻²·с⁻¹

$k_{1\phi} \times 10^2, c^{-1}$	$k_{1до} \times 10^2, c^{-1}$	K_3, c^{-1} ($d \approx 40-50 \text{ \AA}$) $\times 10^3, c^{-1}$	K_4, c^{-1} ($d \approx 100-120 \text{ \AA}$) $\times 10^3, c^{-1}$
$4,20 \pm 0,35$	$4,00 \pm 0,25$	$3,20 \pm 0,20$	$5,80 \pm 0,25$

Полученные в настоящей работе и ранее [6,10] результаты исследований свидетельствуют о контактной фотоэлектрической природе эффектов изменения добавкой кадмия V_{ϕ} азиды таллия в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из корреляции кривых спектрального распределения V_{ϕ} , i_{ϕ} и U_{ϕ} . Формирование U_{ϕ} для систем $TiN_3(A) - Cd$ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контактах. При создании контактов азиды таллия и Cd происходит обмен равновесными носителями заряда до тех пор, пока в системе не установится термодинамическое равновесие.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон - дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) $TiN_3(A)$, а также фотоэмиссией дырок из металла в валентную зону азиды таллия [8-16]. Эти процессы приведут к существенным изменениям условий протекания фотолиза $TiN_3(A)$ в контакте с Cd по сравнению с фотораспадом $TiN_3(A)$. Согласно соотношениям КРП между контактирующими

партнёрами (таблица 2) [16] при сближении изолированных $TiN_3(A)$ и Cd следовало ожидать эффектов «выпрямления» на ВАХ, положительного со стороны азиды таллия знака U_{ϕ} , а длинноволновый порог fotocувствительности в отличие от экспериментально наблюдаемого при $\lambda = 900 \text{ нм}$ (рисунок 1) должен составить $\lambda = 1124 \text{ нм}$.

Этот факт, а также результаты работ [6,10] свидетельствуют о том, что на границе раздела систем $TiN_3(A) - Cd$ имеются собственные поверхностные электронные состояния (T_n^+) и поверхностные электронные состояния контакта (Π_k^+) достаточно высокой плотности.

Таблица 2

Контактная разность потенциалов между азидом таллия, кадмием и относительным электродом из платины

Образец	КРП, В	
	Давление, Па	
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$
$TiN_3(A)$	+0,70	+0,50
Cd	+0,60	+0,61

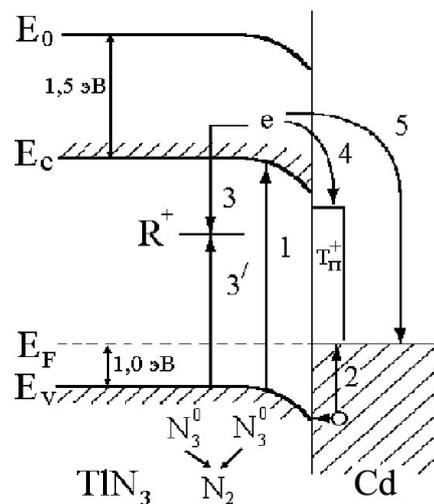


Рисунок 4. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $TiN_3(A) - Cd$, E_V - уровень потолка валентной зоны, E_C - уровень дна зоны проводимости, E_F - уровень Ферми, E_0 - уровень вакуума, R - центр рекомбинации

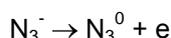
Мы полагаем, что при создании контакта азиды таллия с кадмием в результате электронных переходов, заряжающих поверхность кадмия положительно, увеличивается высота потенциального барьера, обусловленного T_n^+ и Π_k^+ азиды таллия. При этом уровень химического потенциала на поверхности азиды таллия должен сместиться к дну зоны проводимости.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ АЗИД ТАЛЛИЯ – КАДМИЙ

мости – это привело бы к увеличению отрицательного заряда на T_n^+ и P_k^+ . Такое увеличение будет компенсировать изменение высоты потенциального барьера КРП.

На рисунке 4 приведена диаграмма энергетических зон систем $TiN_3(A) - Cd$, при построении которой использованы результаты измерений КРП, ВАХ, а также данные по спектральному распределению U_ϕ , V_ϕ и i_ϕ .

При воздействии на систему $TiN_3(A) - Cd$ светом из области собственного поглощения $TiN_3(A)$ имеет место интенсивная генерация электрон–дырочных пар в азиде таллия и фотоэмиссия дырок с уровней P_k^- (либо металла) в валентную зону $TiN_3(A)$ (рисунок 4, переходы 1, 2).

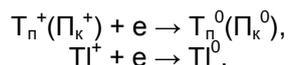


Так как квантовый выход фотолиза систем $TiN_3(A) - Cd$, оцененный по начальному участку кинетической кривой V_ϕ , составляет 0,002–0,010, то часть неравновесных носителей заряда рекомбинирует (рисунок 4, переход 3)

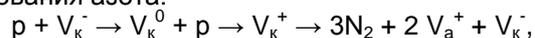


где R^+ центр рекомбинации.

Генерированные в ОПЗ $TiN_3(A)$ пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид таллия и кадмия, а также наличием T_n^+ и P_k^+ [6,10], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости азид таллия на уровни T_n^+ и P_k^+ или непосредственно в металл (Tl^+) (рисунок 4, переходы 4, 5)

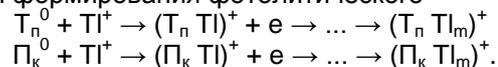


При экспонировании систем $TiN_3(A) - Cd$ светом из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия дырок с уровней T_n^+ и P_k^+ (либо металла) в валентную зону $TiN_3(A)$ (рисунок 4, переход 2). Формирование U_ϕ положительного знака со стороны $TiN_3(A)$ свидетельствует о возможности осуществления таких переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию U_ϕ и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров, имеют место потоки равновесных носителей заряда через границу раздела. Результирующее увеличение концентрации дырок в ОПЗ $TiN_3(A)$ приведет к возрастанию V_ϕ и i_ϕ в собственной области поглощения азид таллия и появлению фотохимического разложения в длинноволновой области спектра по принимаемым для фотолиза азидов реакциям образования азота:



где V_a^+ и V_k^- – анионная и катионная вакансии.

Мы полагаем, что T_n^+ и P_k^+ являются центрами формирования фотолитического



Наблюдаемое уменьшение V_ϕ на участке (I) в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рисунок 2) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы $TiN_3(A) - Tl$ (продукт фотолиза) [6]. Генерированные в области пространственного заряда азид таллия пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид таллия и фотолитического таллия [16], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $TiN_3(A)$ в таллий.

Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из фотолитического таллия в валентную зону азид таллия. Эти процессы, во-первых, приводят к возрастанию концентрации дырок и, как следствие, к увеличению V_ϕ (участок III); во-вторых, могут стимулировать диффузию межузельных ионов таллия к растущим частицам [6,10]. При этом формируется U_ϕ положительного знака со стороны азид таллия, которая может способствовать дальнейшему увеличению размеров частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilard J. J. // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25–37.
2. Levy B., Lindsey M. // Phot. Sci. and Eng. 1973. V. 17. № 2. P. 135-141.
3. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. – М.: Наука. 1980. – 384 с.
4. Горяев М. А., Пименов Ю. Д. // Успехи научной фотографии. 1980. Т. 20. С. 96-105.
5. Индутный И. З., Костышин М. Т., Касярм О. П., Минько В. И., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка. 1992. – 240 с.
6. Суровой Э. П., Шурыгина Л. И., Бугерко Л. Н., Борисова Н. В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 784-790.
7. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. – М.: Иностранная литература. 1962. – 243 с.
8. Суровой Э. П., Бугерко Л. Н., Расматова С. В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 663-668.
9. Суровой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н.

- Закономерности формирования продуктов фотолиза азида серебра // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 362-367.
10. Суrowой Э. П., Шурыгина Л. И., Бугерко Л. Н. // Химическая физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 17-22.
 11. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Расматова С. В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1308-1313.
 12. Суrowой Э. П., Сирик С. М., Бугерко Л. Н. // Материаловедение. 2006. № 3. С. 17-24.
 13. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74-78.
 14. Суrowой Э. П., Бугерко Л. Н., Захаров Ю. А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27-33.
 15. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме / А. И. Турова, Г. П. Адушев, Э. П. Суrowой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987. Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
 16. Суrowой Э. П., Титов И. В., Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15-20.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРОСТАННАТА ВИСМУТА

Н.В. Белоусова, Е.О. Архипова

Методом твердофазного синтеза получено соединение $Bi_2Sn_2O_7$. Для него с помощью полуэмпирических методов рассчитаны термодинамические свойства: ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , $C_{p,298}^0$, ΔH и ΔS плавления; коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости; $C_p(T)$ при $T > T_{пл}$. Кроме того, температурная зависимость теплоемкости определена экспериментальным путем методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведено сравнение результатов, полученных экспериментально с расчетными данными.

ВВЕДЕНИЕ

Пиростаннат висмута $Bi_2Sn_2O_7$ является основным компонентом многофазных катализаторов, используемых для превращения изобутена в метакролеин; применяется как катализатор в таких реакциях, как окислительная дегидромеризация пропилена, окислительная дегидроароматизация изобутена и др. $Bi_2Sn_2O_7$ нашел применение в газовых сенсорах как датчик на определение угарного газа в присутствии других газов. Кроме того, высокую каталитическую активность при окислении изобутена и высокую селективность по отношению к газу СО проявляет смесь SnO_2 и $Bi_2Sn_2O_7$ [1,2].

Хотя пиростаннат висмута имеет ценное практическое применение, его свойства, в частности, термодинамические, не изучены и явились предметом исследований в данной работе.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств соединений, образующихся в системах на основе оксида висмута, затруднено из-за химической агрессивности жидкого оксида висмута по отношению к тигельным материалам и элементам измерительных уст-

ройств и осложняется формированием метастабильных фаз и присутствием полиморфных форм соединений. Сложная природа систем обуславливает появление в литературе противоречивой информации по составу и числу фаз, температурам и характеру фазовых превращений.

Проблемы недостатка информации, касающейся конкретной системы, или необходимости коррекции имеющихся данных встают очень часто, не смотря на достаточно большой объем термодинамических свойств в базах данных.

Экспериментальные исследования, как правило, требуют больших затрат времени, дороги и при этом не всегда дают достоверные результаты. Альтернативным источником получения новой информации и ревизии существующей является применение расчетных методов, в основе которых лежат представления о термодинамическом подобии, связывающем физико-химические свойства системы с ее составом.

В данной работе проведены полуэмпирические расчеты термодинамических свойств пиростанната висмута $Bi_2Sn_2O_7$. Часть полученных термодинамических характеристик сравнена с экспериментальными