

## СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВИСМУТАТНЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКЛОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{GeO}_2$ И $\text{B}_2\text{O}_3$

В.А. Кутвицкий, профессор, \*Л.П. Маслов, доцент,  
М.А. Васильева, студент, М.С. Голованова, студент,  
В.А. Толмачев, студент

кафедра Стандартизации и менеджмента качества

\*кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: [lp.maslov@yandex.ru](mailto:lp.maslov@yandex.ru)

**П**редложен метод синтеза стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Проведена оценка однородности таких стекол. Разработана методика измерения содержания оксида германия в стекловидных образцах.

*Synthesis of glasses in  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{GeO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  system is offered. A method for estimating the uniformity of such glasses is offered. A procedure for measuring the content of germanium oxide in the glassy samples was developed.*

**Ключевые слова:** синтез стекла, оценка однородности, многокомпонентные висмутатные оксидные стекла, гетерогенные структуры, оксид висмута, оксид германия, оксид бора, оксид молибдена.

**Key words:** synthesis of glasses, uniformity estimation, multicomponent bismuth oxide glasses, heterogeneous structures, bismuth oxide, germanium oxide, boron oxide, molybdenum oxide.

В связи с быстрым развитием химических технологий в окружающую среду поступает значительное количество выбросов газообразных химических веществ, что не может не отразиться на экологии. Поэтому в целях мониторинга атмосферы целесообразно использование химических сенсоров, позволяющих с высокой точностью получать в режиме *on-line* информацию о содержании различных токсикантов в воздушной среде.

Висмутатно-боратные стекла предложено применять в качестве исходного элемента для получения сенсорных устройств на базе гетерогенных структур, возникающих при травлении стекол фосфорной кислотой, с последующей обработкой полиоксомолибдатами [1]. Однако такие сенсоры недостаточно стабильны при большом содержании влаги в окружающей среде в силу гидрофильности борофосфатных комплексов, образующихся при синтезе гетероструктур. Одним из путей достижения необходимого качества гетероструктур является исключение из состава стекла борсодержащей фазы. Нам представляется, что в качестве заменяющего оксид бора компонента возможно использование диоксида германия, который меньше поглощает влагу, чем  $\text{B}_2\text{O}_3$  [2]. С учетом значительной прочности фосфата  $\text{BiPO}_4$  и его крайне низкой растворимости ( $\text{IP}_{\text{BiPO}_4} = 1.3 \cdot 10^{-23}$ ) целесообразно предположить, что существенный результат достигается за счет увеличения содержания оксида висмута в составе стекла при одновременном уменьшении содержания  $\text{GeO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Поскольку надежные сведения об использовании стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и

$\text{MoO}_3$  практически отсутствуют, задачей настоящей работы явилось установление оптимального содержания оксидов  $\text{GeO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в стеклах и подбор оптимальных условий синтеза многокомпонентных оксидных стекол сложного состава с целью их дальнейшего использования в качестве матричных слоев сенсорных элементов.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза стекол брали оксиды висмута, бора и германия квалификации «осч», все оксиды производства завода «Красный Химик» (С-Петербург, РФ) по ТУ 6-09-3558-78; 6-09-3558-76 и 6-09-1418-76, соответственно, и  $\text{MoO}_3$  квалификации «ч», ТУ 6-09-4471-77. Получение стекол проводили в два этапа. На первом этапе методом твердофазного синтеза по разработанной ранее методике [3] получали компоненты для приготовления шихты и последующей варки стекла, а именно:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (германо-эвлитин) и  $\text{BiMoO}_6$ ; на втором – непосредственно готовили стекловидные образцы. Необходимость первого этапа обусловлена высокой температурой плавления диоксида германия ( $1116^\circ\text{C}$ ). С целью получения 100%-го германо-эвлитина отжиг осуществляли в муфельной печи при температуре  $780^\circ\text{C}$  в течение суток, а затем отжигали еще трое суток при  $860^\circ\text{C}$ . Для получения однородных стекол в шихту вводили соединение состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ , так как введение  $\text{MoO}_3$  приводит к неполному его растворению и неоднородному распределению по объему стекла.

Синтез стекол выполняли по методике, предложенной в работах [4, 5]. Навески оксидов смешивали, помещали корундовый тигель в

составе 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ , (27–X)%  $\text{GeO}_2$  и X%  $\text{V}_2\text{O}_5$  (здесь и далее все концентрации приведены в % мас.) и плавил при температуре 1050°C в течение 60 мин. После этого производили закалку расплава «в холодный тигель», а затем послезакалочный отжиг при температуре 400°C в течение 9 ч, что позволяло снять внутренние напряжения и, соответственно, улучшить прочностные характеристики. Полученные стекла имели желтый цвет, который характерен для оксида висмута, содержание которого в образцах больше, чем других оксидов.

Аморфное состояние твердой фазы визуальнo оценивали по характеру излома образца и подтверждали методом рентгенофазового анализа по отсутствию линий характеристического излучения на дифрактограммах. Идентификацию твердой фазы выполняли на дифрактометре «ДРОН-4-13». Для установления качества стекловидных подложек анализировали их механические и оптические свойства.

Механические свойства определяли путем измерения величины микротвердости на микротвердомере ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО») с использованием алмазного наконечника Виккерса. Величина относительной погрешности результатов определения микротвердости не превышает 2% [6].

Спектральные характеристики стекол определяли на двухлучевом сканирующем спектрометре UV-1650PC (фирма «Shimadzu»). Для измерений брали специально изготовленные ячейки-держатели, снабженные подвижной шторкой, позволяющей создать узкий пучок света для выделения отдельных участков стекловидного образца. Полученные висмутсодержащие оксидные стекла устанавливали в ячейки и ориентировали в спектрофотометре параллельно детектору. Показания снимали относительно воздуха, а затем и относительно образца сравнения, содержащего в своем составе 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ , 27%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , поскольку относительно воздуха полученный спектр не является достаточно информативным из-за монотонного характера спектра поглощения.

### Результаты и их обсуждение

Измерения микротвердости стекол, содержащих разные количества  $\text{GeO}_2$  (2, 7, 12, 17 и 24% мас.), показали, что существует линейная зависимость микротвердости стекловидных образцов от содержания  $\text{GeO}_2$  (рис. 1).

Из графика на рис. 1 видно, что линейность сохраняется во всем диапазоне возможных содержаний (коэффициент корреляции примерно равен единице). Это позволяет использовать полученную зависимость в качестве градуировочного графика при оценке содержания  $\text{GeO}_2$  в висмутсодержащих стеклах.

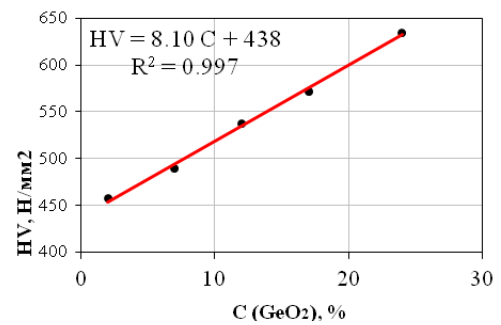


Рис. 1. Зависимость микротвердости висмутсодержащих стекол от содержания в их составе  $\text{GeO}_2$  (% мас.)

Микротвердость образцов может также служить критерием оценки метрологических параметров методики определения содержания диоксида германия. На примере стекла, содержащего 12% мас.  $\text{GeO}_2$ , показано, что величина относительной погрешности результатов определения микротвердости составляет 4%. Все полученные показатели соответствуют допустимым нормам [6], и это дополнительно подтверждает возможность оценки однородности висмутсодержащих оксидных стекол методом измерения микротвердости.

Измерения однородности проводили по ГОСТ 8.531-2002 [7]. Установлены значения характеристики однородности для образцов с постоянным содержанием оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  и с переменным –  $\text{GeO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Вычисленные по экспериментальным данным значения критерия Кохрена оказались для всех полученных образцов меньше табличного. Следовательно, все выборочные дисперсии можно считать оценками одной генеральной совокупности. Так как отношение характеристики однородности ( $S_n$ ) к среднему арифметическому значению всех результатов ( $\bar{X}$ ) меньше допустимого значения погрешности (для всех полученных стекловидных образцов), стекловидные образцы могут рассматриваться как однородные по распределению элементов.

Оценивая однородность стекловидных образцов по результатам измерения микротвердости, представляется возможным установить только поверхностную неоднородность. Это недостаточно для полной оценки качества стекол, следовательно, необходимо проводить оценку и объемной неоднородности стекол. С этой целью использовали двухлучевой сканирующий спектрофотометр UV-1650PC. Установлено, что введение  $\text{GeO}_2$  в стекла системы 70% $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 3% $\text{MoO}_3$  – 27% $\text{V}_2\text{O}_5$  сопровождается появлением максимума при длине волны равной 450 нм.

Градуировочная зависимость эффективной оптической плотности от содержания  $\text{GeO}_2$  построена на рис. 2.

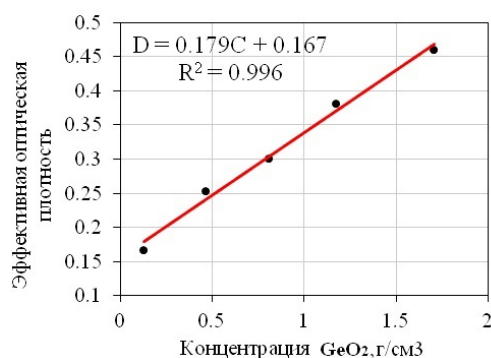


Рис. 2. Градуировочная зависимость эффективной оптической плотности от концентрации GeO<sub>2</sub> при 450 нм.

Полученный коэффициент корреляции равен 0.996, то есть близок к единице, что позволяет заключить, что зависимость линейна и пригодна для определения значений величины содержания германия в любой точке.

Выполнены измерения эффективной оптической плотности на аттестованном по процедуре приготовления стекловидном образце, содержащем 12% мас. GeO<sub>2</sub> (0.80 г/см<sup>3</sup> GeO<sub>2</sub>). Результаты измерений эффективной оптической плотности пересчитывали в значения концентрации GeO<sub>2</sub>, используя уравнение прямой. Обработку результатов измерения проводили в соответствии с [6]. На основании экспериментальных данных оказалось, что величина относительной погрешности результатов определения эффективной оптической плотности составляет 6%. Все метрологические параметры

соответствуют допустимым нормам [6], что дает возможность оценивать однородность висмутсодержащих оксидных стекол спектрофотометрическим методом анализа. Согласно ГОСТ 8.531-2002, однородность измеряли в 12 точках, в каждой из которых было выполнено по 5 измерений. Расчет критерия Кохрена для всех полученных результатов показал, что его экспериментальное значение меньше табличного. Поэтому можно считать, что все результаты локального спектрофотометрического определения так же, как и измерения микротвердости относятся к одним генеральным совокупностям. Отношение рассчитанной погрешности  $D_{ат}$  к среднеарифметическому значению всех результатов меньше допустимого значения погрешности аттестованного значения стандартного образца состава С.О. ( $\Delta_{доп}$ ), следовательно, полученные стекловидные образцы могут рассматриваться как однородные.

### Выводы

Предложен способ синтеза стекол в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разработаны методики измерения определения содержания диоксида германия в стекловидных образцах по величине микротвердости и спектрофотометрически. Предложена методика оценки однородности стекловидных образцов по результатам измерения их микротвердости и оптической плотности.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Мохаммед Х.Д., Кутвицкий В.А., Гольдштрах М.А., Маслов Л.П., Сорокина О.В., Исакова Л.Д. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров // Микросистемная техника. 2001. № 12. С. 6–9.
2. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. 264 с.
3. Козик А.В. Разработка способов люминесцентного анализа смесей сложных оксидов со структурой силленита и эвлетина: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1990. 24 с.
4. Карачевцев Ф.Н. Синтез многокомпонентных стекол и гетероструктур на основе системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MoO<sub>3</sub> и использование их для аналитического контроля: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. 22 с.
5. Моххамед Х.Д. Гетерогенные висмутсодержащие системы и их использование в качестве химических сенсоров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 23 с.
6. РМГ 61-2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 37 с.
7. ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 15 с.