

УДК 621.762.214:546.814-31

С.В. Нагірняк, Т.А. Донцова, І.М. Астрелін, О.Ф. Алексеєв, Ю.М. Романенко

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ ОКСИДУ СТАНУМУ (IV) З ОКСАЛАТУ СТАНУМУ (II)

We synthesize powders of tin oxide (IV) from tin (II) oxalate by thermal method with and without chemical pretreatment. The microstructures of samples are investigated by XR-diffraction and microscopic methods of analysis. We establish that the powders obtained by both methods have a tetragonal structure of rutile. It was determined that the sample obtained by chemical method followed by heat treatment, has a more porous structure than the sample obtained by thermal method. The lattice parameters and size of crystallite of the samples are calculated. The microscopic and X-ray diffraction method of analysis shows that sizes of obtained powders are in nanometer range. According to the calculated crystallite size of the samples SnO₂ is in the range from 6,9 to 27,4 nm, while according to microscopy it is from 5 to 50 nm.

Вступ

У наш час значна увага приділяється вивченню напівпровідникових металоксидних матеріалів, яким притаманне велике відношення площі поверхні до об'єму. Широка різноманітність електронних і хімічних властивостей оксидів металів робить їх чудовими матеріалами для базових досліджень і технологічного використання. Оксиди мають широкий діапазон електричних властивостей, що дає можливість їх різноманітного використання – від ізоляторів з широкою забороненою зоною до металічних провідників та надпровідників.

Оксид стануму (IV) належить до класу матеріалів, які поєднують високу електричну провідність (напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,6 еВ при 300 К [1, 2]) з рядом унікальних функціональних властивостей – низьким електричним опором, високою оптичною прозорістю у видимій області спектра, хімічною стабільністю за високих температур тощо [3]. Вказані властивості визначають області його застосування як різноманітних провідних прозорих електродів [4, 5], газових сенсорів, частин фотоелектронних дисплеїв і гетероструктурних сонячних батарей [6, 7]. Властивості, які визначають потенційні сфери застосування оксиду стануму (IV) та матеріалів на його основі, залежать значною мірою від способів його отримання. Вплив методів синтезу на такі важливі параметри наноструктурованих матеріалів, як розмір, кристалічність структури, морфологія та чистота частинок SnO₂, очевидний. Останні десятиліття проводяться інтенсивні дослідження з метою отримання SnO₂ у вигляді нанорозмірних порошоків і тонких плівок, вусів, волокон і стрижнів, які зможуть стати основою для значного покращення характеристик приборів та обладнання на основі цих частинок.

Найбільш розповсюдженими способами одержання нанодисперсних порошоків оксиду стануму (IV) є рідкофазові методи м'якої хімії: хімічне осадження з водних і неводних розчинів, золь-гель технологія з різними варіаціями та ін. [8–16], що мають у своїх схемах, як правило, стадію розкладання хімічно нестабільних сполук стануму.

Станум у більшості випадків має два можливих ступені окиснення: (II) і (IV). Таким чином, при синтезі оксиду стануму (IV), де однією зі стадій є термічне розкладання, до прекурсорів ставляться певні вимоги: низька швидкість сублімації та випаровування, "адекватна" температура розкладання, відсутність небажаних побічних продуктів, доступність і прийнятна вартість. Серед прекурсорів для отримання SnO₂ найбільше розповсюдження отримали гідроксиди та солі деяких органічних кислот, зокрема оксалатної кислоти. Вони мають малу термічну стабільність, відносно дешеві, їх легко отримати.

Метод термічного розкладання гідроксидів та оксалатів досить простий і вже вважається традиційним. Проте літературні дані щодо розкладання цих сполук обмежені та часто суперечливі. Особливо це стосується сполук стануму (II), де можливе утворення SnO при розкладанні відповідних сполук (особливо в інертному середовищі). Отже, ці питання потребують детального аналізу як в кожному конкретному випадку, так і в цілому.

Постановка задачі

Мета роботи полягає в отриманні та дослідженні структури оксиду стануму (IV) з ок-

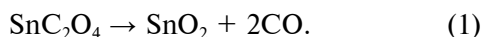
салату стануму (II) термічним методом без та з попередньою хімічною обробкою.

Експериментальна частина

Як вихідні реагенти для одержання оксалату стануму (II) використовували хлорид стануму (II) – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації “чда” (ГОСТ 36–68) та оксалатну кислоту – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації “чда” (ГОСТ 5873–68). Хімічну модифікацію оксалату стануму (II) проводили 33 %-ним (мас.) пероксидом водню H_2O_2 кваліфікації “мед”.

Розчини хлориду стануму (II) та оксалатної кислоти готували на бідистиляті. Оксалат стануму (II) отримувався прямим осадженням: до гарячого розчину хлориду стануму добавляли гарячий розчин оксалатної кислоти у мольному співвідношенні 1:1,5 відповідно. В результаті утворювалась суспензія, яку охолоджували та фільтрували на лійці Бюхнера. Далі осад відмивали від іонів хлору бідистилятом до відсутності реакції з азотнокислим сріблом і висушували за температури 105 °С протягом 2 год.

Оксид стануму (IV) з оксалату стануму (II) одержували двома методами: термічним та хімічним з подальшою термообробкою. За термічним способом оксид стануму (IV) отримували розкладанням оксалату в муфельній печі за температури 450 °С протягом 2 год в атмосфері повітря (зразок 1). При цьому утворення оксиду стануму (IV) відбувалось за реакцією



За хімічним способом наважку оксалату стануму SnC_2O_4 розчиняли в 33 % (мас.) розчині пероксиду водню за кімнатної температури. Одержаний прозорий розчин повільно нагрівали при перемішуванні до кипіння. В процесі розчинення SnC_2O_4 пероксидом водню відбувалось утворення α -олов'яної кислоти $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Подальше випаровування суміші призводило до утворення білого колоїдного розчину і далі – гелеподібного осаду, який потім сушили за температури 105 °С протягом 2 год і прожарювали за температури 450 °С протягом 2 год (зразок 2).

Комплексний термічний аналіз проводили на термоаналізаторі Derivatograf Q-1500 у середовищі повітря зі швидкістю нагріву 10 град/хв у тиглях з кварцу.

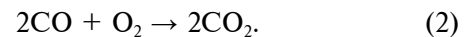
Одержані зразки оксидів стануму (IV) досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-3М у мідному Cu K_α

випромінюванні ($\lambda = 0,15418$ нм) зі швидкістю 1 град/хв при напрузі 40 кВ і струмі 30 мА.

Розміри частинок одержаних зразків оксиду стануму (IV) визначали на просвічуваному електронному мікроскопі ПЕМ 125К.

Результати і їх обговорення

Для визначення температури розкладання оксалату стануму (II) було проведено комплексний термічний аналіз отриманого оксалату стануму (II) в статичній атмосфері повітря, результати якого наведено на рис. 1. З кривих термічного аналізу випливає, що розкладання оксалату стануму відбувається у вузькому температурному інтервалі 250–300 °С. Втрата маси (близько 30 %), яка супроводжується екзотермічним ефектом, досить добре узгоджується з перебігом реакцій за рівняннями (1) і (2):



Отже, температуру термічної обробки оксалату можна вибрати, починаючи з 300 °С. Однак надалі було встановлено, що в температурному інтервалі 300–400 °С утворюються слабо окристалізовані порошки оксидів стануму (IV). Тому для фінішної термообробки цих осадів було вибрано температуру 450 °С, за якої SnO_2 утворювався вже досить закристалізованим.

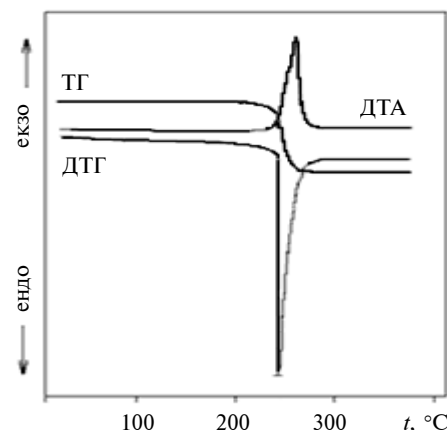


Рис. 1. Термограма оксалату стануму (II): ТГ – термогравіметрична крива; ДТА – крива диференційного термічного аналізу; ДТГ – крива диференційного термогравіметричного аналізу

Дифрактограми зразків 1 і 2 (рис. 2) вказують на тетрагональну структуру типу рутилу та добре узгоджуються зі стандартною картотекою JCPDS (картка № 41-1445). Для одержан-

них зразків оксиду стануму (IV) були розраховані параметри кристалічної ґратки та області когерентного розсіювання кристалітів.

Як відомо, параметри кристалічної ґратки для тетрагональних комірок ($a = b$) можна знайти зі співвідношення

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3)$$

де h, k, l – індекси Міллера; a і c – константи; d – міжплощинна відстань.

Розраховані параметри кристалічної ґратки для обох зразків SnO_2 подані у таблиці. При цьому згідно з карткою № 41-1445 стандартні значення параметрів становлять: $a = 0,473$ нм, $c = 0,318$ нм.

Також були розраховані розміри кристалітів одержаних порошків SnO_2 за формулою Дебая–Шерера:

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad (4)$$

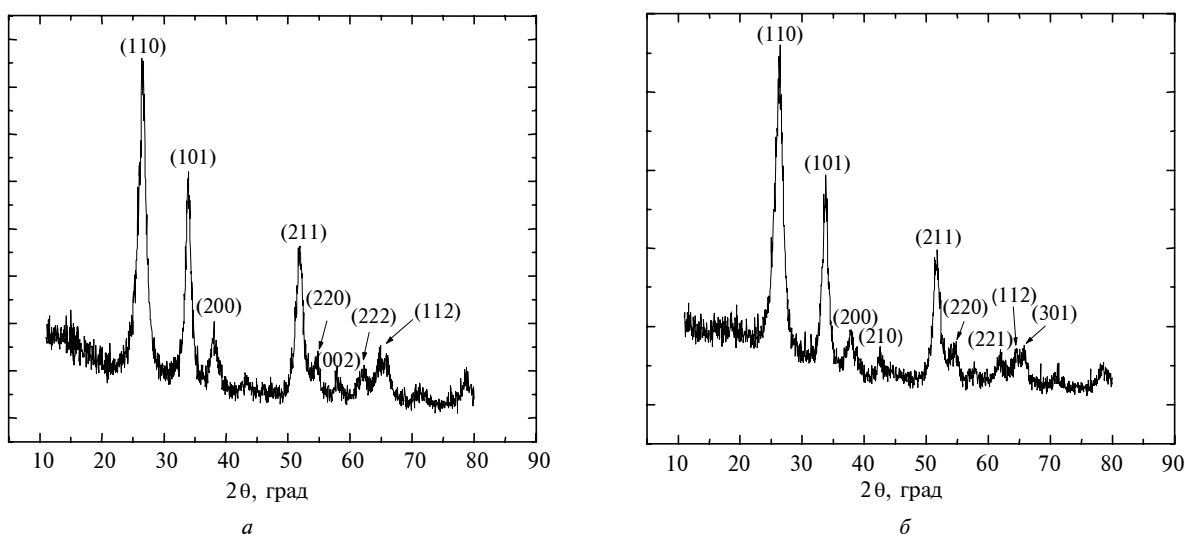
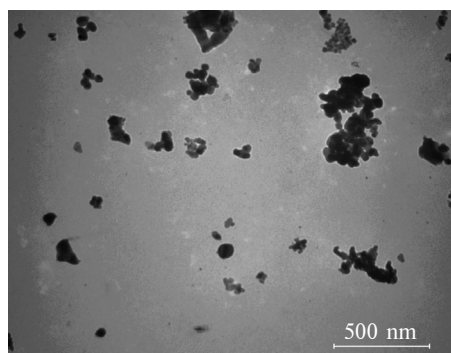


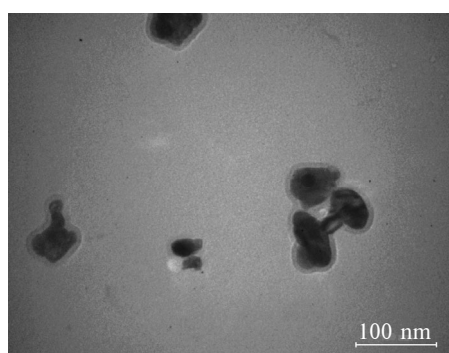
Рис. 2. Дифрактограми порошків SnO_2 : а – зразок 1, б – зразок 2

Таблиця. Визначені та розраховані структурні параметри синтезованих зразків SnO_2

Зразок	hkl	2θ , град	Міжплощинна відстань d , нм	B , град	Розмір кристалітів, нм	Параметри ґратки, нм	
						a	c
Зразок 1	110	26,51	0,336338	1,32178	7,8	0,476	0,318
	101	33,92	0,264429	0,92369	27,4		
	211	51,84	0,176359	1,11597	10,1		
Зразок 2	110	26,24	0,339620	1,35859	6,9	0,480	0,319
	101	33,71	0,265949	0,99709	19,3		
	211	51,69	0,176869	1,13028	9,3		

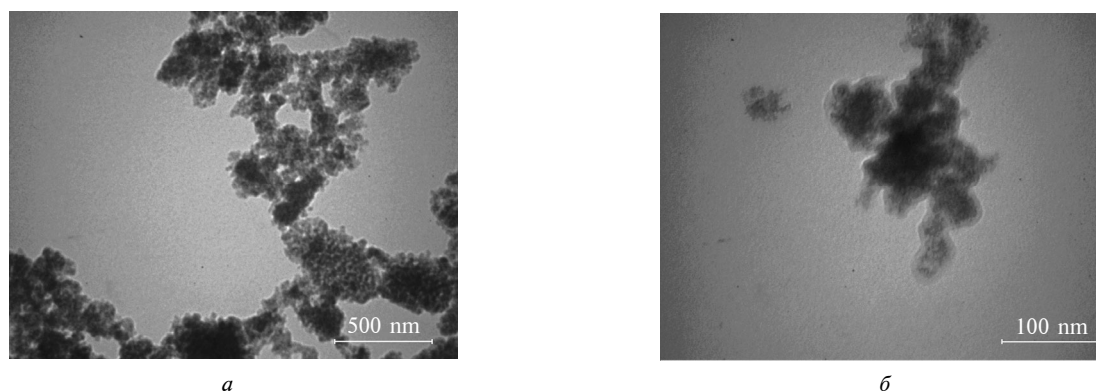


а



б

Рис. 3. ПЕМ-зображення зразка 1 SnO_2

Рис. 3. ПЕМ-зображення зразка 2 SnO₂

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; B – уширення піків, θ – брегівський кут.

Розраховані значення розмірів кристалітів для синтезованих зразків оксиду стануму (II) наведені у таблиці.

Розміри частинок одержаних зразків оксиду стануму (IV) визначали також за допомогою просвічуваної електронної мікроскопії. На рис. 3 наведені ПЕМ-зображення зразка 1. З рисунка видно, що частинки SnO₂ мають форму, близьку до сферичної, а їх розмір становить від 10 до 50 нм. На рис. 4 подано ПЕМ-зображення зразка 2. Зразок характеризується досить пористою структурою та розмірами від 5 до 30 нм.

Висновки

З урахуванням наведених вище результатів можна зробити висновок, що структури синтезованих оксидів стануму (IV) з оксалату стануму (II) термічним і хімічним методами мають деякі відмінності, а саме: зразок SnO₂, що отриманий хімічним методом з подальшою термообробкою, має менші розміри частинок, ніж зразок SnO₂, що отриманий термічним методом, та досить пористу структуру.

У подальшому планується провести дослідження каталітичних та електрохімічних властивостей отриманих оксидів стануму (IV) термічним і хімічним методами та встановити вплив попередньої хімічної обробки оксалату стануму (II) на ці властивості.

1. *Особенности роста и анализ сенсорных свойств нитевидных кристаллов SnO₂* / П.Б. Кочергинская, Д.М. Иткис, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – **53**, № 9. – С. 11–15.
2. *S. Munnix and M. Schmeits*, "Surface electronic structure of tin (IV) oxide", *Solid State Commun*, vol. 43, p. 867, 1982.
3. *Lin Tan et al.*, "Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties", *J. of Nanomaterials*, vol. 2011, Article ID 529874, p.10, 2011.
4. *M. Batzill and U. Diebold*, "The surface and material science of tin oxide", *Progress in Surface Science*, vol. 79, pp. 7–154, 2005.
5. *Електродные материалы на основе нанокристаллических оксидов олова, марганца и кобальта* / Э.В. Панов, С.М. Малеванный, Д.В. Коломыцев и др. // *Хімія: Вісник Харківського нац. ун-ту*. – 2010. – **41**, № 18. – С. 224–230.
6. *E. Comini*, "Metal oxide nano-crystals for gas sensing", *Analytica Chimica Acta*, vol. 568, no. 1-2, pp. 28–40, 2006.
7. *Обвинцева Л.А.* Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2008. – **LII**, № 2. – С. 113–121.
8. *Dong Xin Wang et al.*, "Synthesis of SnO₂ Nanoparticles with Varying Particle Sizes and Morphologies by Hydrothermal Method", *Advanced Materials Research*, vol. 415, no. 4, pp. 585–589, 2012.
9. *J.K. Yong et al.*, "Syntheses of monodispersed SnO₂ and CeO₂ nanoparticles through the self-capping role of 2-ethylhexanoate ligands", *New J. of Chemistry*, vol. 31, no. 2, pp. 260–264, 2007.
10. *X. Song et al.*, "Graine growth kinetics of SnO₂ nanocrystals Synthesized by precipitation method", *J. of Wuhan University of Technology: Mater. Sci. Ed*, vol. 25, no. 6, pp. 929–934, 2010.

11. *J. Surykanth et al.*, “Functionalization of MWCNT with SnO₂ thorough sol-gel route”, *J. Optoelectr. Biomed. Mater.*, vol. 3, is. 2, pp. 31–38, 2011.
12. *Q. Kuanget al.*, “Controllable fabrication of SnO₂-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition”, *Carbon*, no. 44, pp. 1166–1172, 2006.
13. *O. Alizadeh et al.*, “Low temperature ethanol gas sensor based on SnO₂/MWNTs nanocomposite”, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, no. 49, pp. 185–188, 2009.
14. *H. Taib and C. Sorrell*, “Preparation of tin oxide”, *J. Aust. Ceram. Soc.*, no. 43, pp. 56–61, 2007.
15. *M. Batzill and U. Diebold*, “The surface and materials science of tin oxide”, *Progress in Surface Science*, no. 79, pp. 47–154, 2005.
16. *J. Bai et al.*, “Microwave-polyI Process for Functionalizing Carbon Nanotubes with SnO₂ and CeO₂ Coating”, *Chem. Let.*, no. 1, pp. 96–97, 2006.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
6 березня 2012 року