

УДК 546.814+546.05

*Т.А. Донцова^а, Г.В. Кримець^а, О.В. Мельничук^б***ВПЛИВ МЕТОДУ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРНО-СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАНУМ(IV) ОКСИДУ**^а **Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**^б **Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України, м. Київ**

З урахуванням того, що метод синтезу безпосередньо впливає на хімічні та структурно-адсорбційні властивості оксидів металів, метою роботи був синтез наноструктурних порошків SnO₂ золь-гель та сольвотермальним методами в різних середовищах і порівняння їх структурно-адсорбційних властивостей. Основним завданням було дослідження структурних та адсорбційних властивостей одержаних порошків станум(IV) оксиду рентгенівськими методами, ІЧ-спектроскопією та низькотемпературною адсорбцією-десорбцією азоту. В результаті встановлено, що за допомогою золь-гель методу утворюються мезопористі порошки станум(IV) оксиду, а сольвотермальний синтез дозволяє отримувати залежно від середовища синтезу як мезопористі, так й мікропористі та макропористі порошки. Показано, що сольвотермальним синтезом отримуються порошки станум(IV) оксиду з меншими розмірами кристалітів, більшими питомими поверхнями та більш різноманітними текстурними характеристиками, аніж порошки, одержані золь-гель методом. Виявлено відмінності в ІЧ-спектрах порошків, що одержані цими двома методами.

Ключові слова: станум(IV) оксид, золь-гель метод, сольвотермальний синтез, ІЧ-спектри, структурно-адсорбційні характеристики.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-23-28

Вступ

Наноструктурні порошки оксидів металів мають безліч застосувань: як сорбенти та катализатори, в сонячних елементах, прозорих електродах, газових сенсорах тощо. Підвищений інтерес до них визначається, в першу чергу, набором нових фізико-хімічних властивостей завдяки розмірним ефектам та можливістю регулювання структурно-сорбційними характеристиками.

Серед багатьох оксидів металів порошки станум(IV) оксиду (SnO₂) набули популярності як чутливий матеріал для газових сенсорів хеморезистивного типу. Функціональні властивості таких чутливих матеріалів визначаються фізико-хімічними властивостями, розміром і морфологією частинок, параметрами мікроструктури, а також типом і концентрацією активних центрів на їх поверхні. Станум(IV) оксид демонструє високі електричну провідність та оптичний коефіцієнт пропускання. До того ж SnO₂ є

широкозонним напівпровідником ($E_g=3,6$ eV) і, як правило, розглядається як збіднений оксигеном напівпровідник n-типу. Окрім того SnO₂ також нетоксичний, термічно і хімічно стабільний, відносно низьковартісний.

Станум(IV) оксид кристалізується в тетрагональній сингонії (просторова група P4/mnm) по типу рутилу, в якому атом стануму має координаційне число 6, а атом оксигену – 3. Кристалічна структура SnO₂ моделюється рівномірним розширенням елементарною коміркою Sn₂O₄ з використанням циклічних граничних умов [1]. Розширена комірка складається з (2×2×2)=8 елементарних комірок (рис. 1). Параметри елементарної комірки: a=b=4,74 Å; c=3,19 Å.

Для одержання наноструктурних і нанодисперсних порошків SnO₂ використовують методи хімічного осадження [2], золь-гель технологію [3], сольвотермальний синтез [4], метод парогазового транспорту (CVD-метод) [5] тощо. Серед перелічених особливий інтерес виклика-

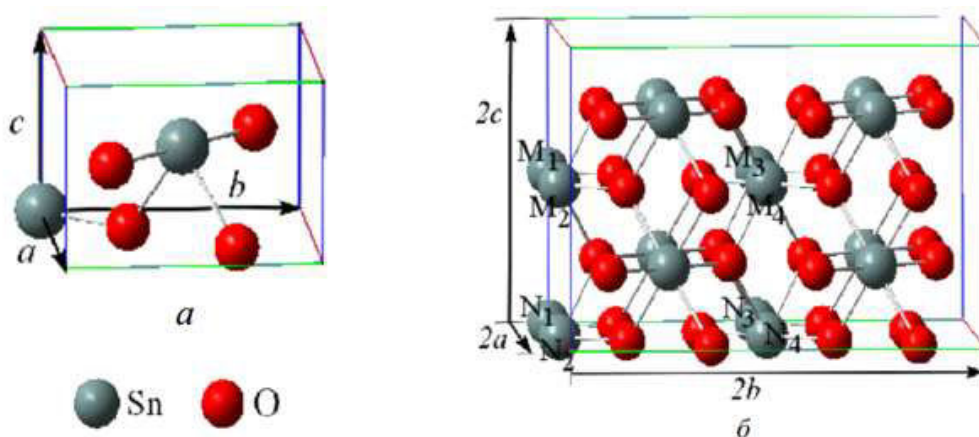


Рис. 1. Структура SnO_2 : а – елементарна комірка; б – рівномірно розширена елементарна комірка вздовж векторів [1]

ють золь-гель та сольвотермальній методи одержання металоксидних порошоків.

Золь-гель метод, який відносять до «мокрих» методів одержання, давно відомий як ефективний метод синтезу неорганічних матеріалів, в тому числі, оксидів металів, який дозволяє варіювати їх розмірами та кристалічністю в широкому діапазоні. Перевагами сольвотермального синтезу є можливість одержання чистих речовин з високим ступенем монодисперсності. Отже, синтез SnO_2 одночасно двома методами та порівняння їх властивостей є важливою прикладною задачею, вирішення якої дозволить встановити в подальшому взаємозв'язок між методом синтезу та кінцевими характеристиками порошоків оксидів металів.

Метою даної роботи був синтез наноструктурних порошоків SnO_2 золь-гель та сольвотермальними методами в різних середовищах і порівняння їх структурно-адсорбційних властивостей.

Експериментальна частина

Як вихідні реагенти використовували станум(IV) хлорид пентагідрат кваліфікації «ч.д.а.», аміачну воду (25%-ний розчин); як розчинники: дистильовану воду, ізопропіловий і бензиловий спирти.

Синтез SnO_2 золь-гель методом виконували наступним чином [6]. Готували розчини станум(IV) хлориду у відповідних розчинниках: у воді, в ізопропіловому та бензиловому спиртах. Далі крапельно при перемішуванні додавали розчин аміаку до досягнення рН суспензії 7–8. Одержаний осад відмивали від хлорид-іонів, висушували за кімнатної температури протягом 24 год, після чого прожарювали за 673 К впродовж 1 год.

Сольвотермальний синтез SnO_2 виконували, як і у попередньому випадку, в трьох середовищах: у воді, в ізопропіловому та бензиловому спиртах. Для цього наважку станум(IV) хлориду розчиняли у відповідному розчиннику, далі одержані розчини нагрівали в сольвотермальній реакторі за температури 423 К впродовж 24 год. Утворені таким чином осади SnO_2 відмивали від хлорид-іонів ізопропіловим спиртом і висушували при 313 К протягом 4 год.

Умови одержання всіх зразків наведено в табл. 1.

Одержані зразки були проаналізовані рентгенівськими методами аналізу за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV у мідному випромінюванні ($\lambda=0,154$ нм).

ІЧ-спектри порошоків SnO_2 одержували на

Таблиця 1

Умови отримання зразків SnO_2

Найменування зразка	Метод синтезу	Розчинник	Умови обробки
Sn1	Золь-гель	Вода	Прожарювання за 673 К впродовж 1 год
Sn2		Ізопропіловий спирт	
Sn3		Бензиловий спирт	
Sn4	Сольвотермальний синтез	Вода	Сольвотермальне оброблення за 423 К впродовж 24 год
Sn5		Ізопропіловий спирт	
Sn6		Бензиловий спирт	

спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в діапазоні 2500–400 cm^{-1} . Зразки змішували з попередньо термічно обробленим KBr (Aldrich) в співвідношенні зразок/KBr=1:30.

Структурно-адсорбційні властивості синтезованих зразків SnO_2 встановлювали методом адсорбції/десорбції азоту на приладі Quantachrome® 4200e.

Отримані дифрактограми всіх зразків SnO_2 були автоматично проаналізовані пакетом програм PDXL з використанням баз даних ICDD/PDF2 і COD. Згідно зі стандартною картою № 00-041-1445 (стандартні параметри кристалічної решітки SnO_2 , $a=0,4738$, $c=0,3187$) всі зразки ідентифіковані як чиста фаза SnO_2 (каситерит). Розраховані розміри кристалітів і па-

раметри кристалічних решіток для одержаних зразків SnO_2 наведено в табл. 2.

Таблиця 2
Структурні параметри зразків SnO_2

Найменування зразку	Розмір кристалітів, нм	Стала решітки, нм	
		a	c
Sn1	4,6	0,4732	0,3182
Sn2	6,9	0,4728	0,3182
Sn3	7,0	0,4735	0,3182
Sn4	2,1	0,4750	0,3196
Sn5	1,2	0,4755	0,3194
Sn6	2,6	0,4765	0,3206

Як можна бачити з табл. 2, порошки станум(IV) оксиду, що отримані золь-гель ме-

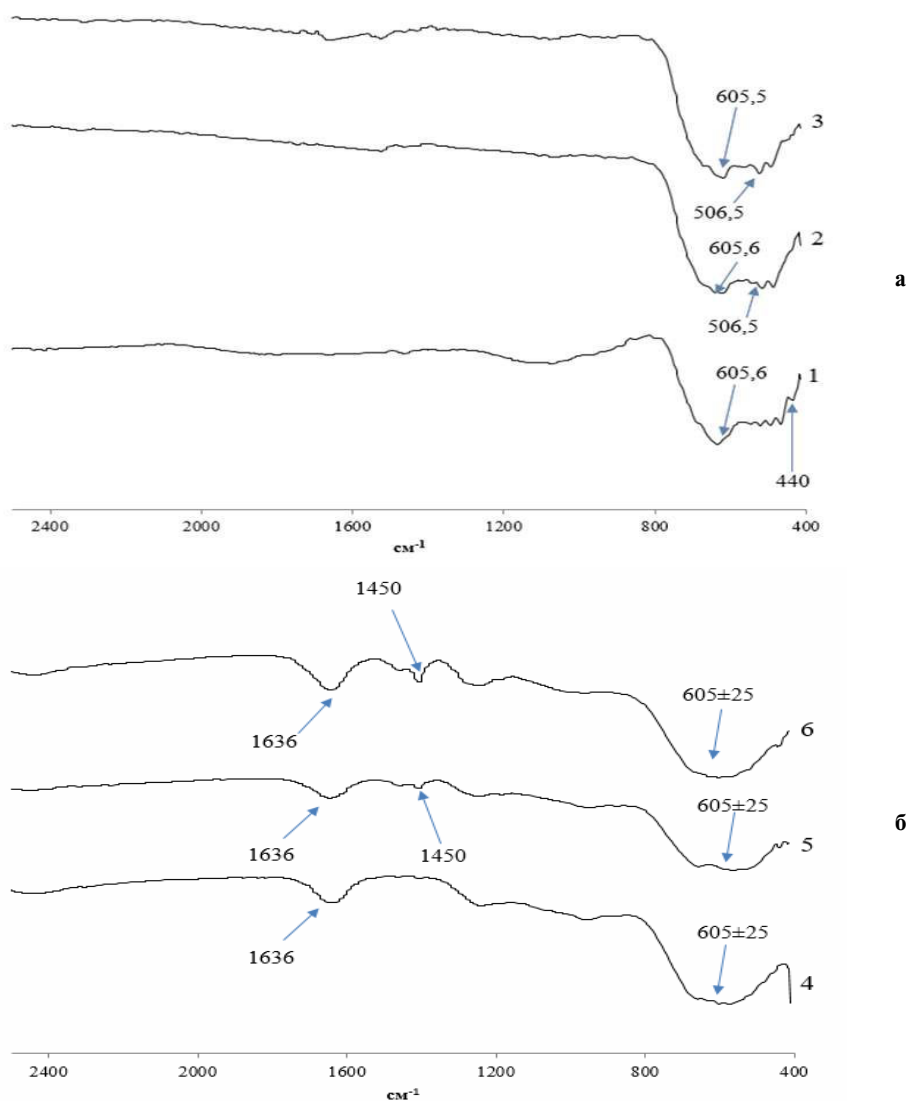


Рис. 2. ІЧ-спектри SnO_2 , що отримані золь-гель методом (а) та сольвотермальним синтезом (б): 1 – зразок Sn1, 2 – зразок Sn2, 3 – зразок Sn3, 4 – зразок Sn4, 5 – зразок Sn5, 6 – зразок Sn6

тодом, мають більші розміри кристалітів, аніж зразки SnO₂, отримані сольвотермальним способом. Треба також відзначити, що параметри елементарної комірки для зразків Sn1–Sn3 є дещо заниженими, а для зразків Sn4–Sn6 – завищеними у порівнянні зі стандартними параметрами кристалічної решітки.

На рис. 2 наведені ІЧ-спектри порошків SnO₂, що отримані золь-гель методом і сольвотермальним способом. На ІЧ-спектрах зразків станум(IV) оксиду (рис. 2,а), синтезованих золь-гель методом, ідентифіковано наступні смуги поглинання: 440, 506,5 та 605,5 см⁻¹. Згідно зі [7] їх можна віднести до смуг поглинання, що належать до валентних коливань метал-оксиген (ν_{O-Sn-O}) і які можна розглядати як коливання зв'язків Sn з різною координаційною насичуваністю стануму(IV).

На ІЧ-спектрах порошків станум(IV) оксиду, одержаних сольвотермальним способом (рис. 2,б), наявні коливання в діапазоні 580–630 см⁻¹, що відповідає області власних коливань [8]. Отримані коливання при 1450 см⁻¹ на зразках Sn5 (рис. 2,б, крива 5) та Sn6 (рис. 2,б, крива 6) відповідають деформаційним коливанням (δ_{OH}) в спиртах, що обумовлено умовами їх одержання (табл. 1). Піки при 1636 см⁻¹ належать деформаційним коливанням води. Таким чином, метод синтезу значною мірою впливає на хімію поверхні станум(IV) оксиду, а, отже, і на їх адсорбційні властивості.

Досліджені структурно-адсорбційні характеристики наведено в табл. 3, а ізотерми адсорбції-десорбції азоту показано на рис. 3.

З наданих в табл. 3 даних можна бачити, що питома поверхня у зразках SnO₂, синтезованих золь-гель методом з наступним термообробленням знаходиться на рівні 25–34 м²/г, при чому в спиртових середовищах вона більша в 1,3 рази. Ізотерми даних зразків (рис. 3,а, 3,б, 3,в) відносяться до IV типу, тобто є мезопористими, що підтверджує відсутність мікропор та значення діаметра пор (табл. 3). Вид гістерезису на ізотермах вказує на утворення глухих пор в зразку Sn1, циліндричних пор в зразку Sn3, та зміша-

них (глухих і циліндричних) пор в зразку Sn2.

Зразки SnO₂, одержані сольвотермальним способом, характеризуються значно вищими значеннями питомої поверхні, а саме 166–294 м²/г, що в 5–7 разів більше, аніж одержані золь-гель методом. Отримані значення питомої поверхні для всіх зразків узгоджуються зі структурними параметрами, одержаними дифракційними методами аналізу.

Також, згідно з наведеними ізотермами на рис. 3 г,д,е, їх текстурні характеристики значно різноманітніші. У разі синтезу порошку станум(IV) оксиду у водному середовищі його ізотерма відноситься до IV типу, у разі синтезу в ізопропіловому спирті – до I типу, у бензиловому спирті – до II типу. Отже, Sn4 є мезопористим, Sn5 – мікропористим, а Sn6 – макропористим порошками.

Отже, на підставі розглянутих структурно-адсорбційних характеристик станум(IV) оксиду, синтезованого різними методами, можна зробити висновок, що сольвотермальний синтез дозволяє залежно від використаного середовища під час синтезу одержувати як мезопористі, так й мікропористі та макропористі порошки станум(IV) оксиду.

Висновки

Синтезовано станум(IV) оксид різними методами (золь-гель методом і сольвотермальним синтезом) в різних середовищах та показано, що його структурно-адсорбційні характеристики мають відмінності, а саме, порошки станум(IV) оксиду, синтезовані сольвотермальним способом, мають менші розміри кристалітів (у 2–7 разів), більші питомі поверхні (у 5–7 разів) та більш різноманітні текстурні характеристики, аніж порошки, що одержані золь-гель методом. Показано, що за допомогою золь-гель методу отримуються мезопористі порошки станум(IV) оксиду, а сольвотермальним синтезом залежно від середовища синтезу як мезопористі, так й мікропористі і макропористі порошки. Виявлені відмінності в ІЧ-спектрах порошків, що одержані різними методами, свідчать про значний вплив методу синтезу на хімію поверхні

Таблиця 3

Структурно-адсорбційні характеристики отриманих зразків SnO₂

Параметри	Sn1	Sn1	Sn1	Sn1	Sn1	Sn1
$S_{\text{шт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	25 (БЕТ)	34 (БЕТ)	32 (БЕТ)	184 (БЕТ)	294 (Ленгмюр)	166 (БЕТ)
$\Sigma V \text{ пор}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,066	0,088	0,097	0,247	0,136	0,355
$V \text{ мікропор}, \text{ см}^3/\text{г}$	–	–	–	–	0,094	–
$V \text{ мезопор}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,066	0,088	0,097	0,247	0,022	0,355
$D, \text{ nm}$	4,73	5,88	7,43	5,26	1,48	5,27

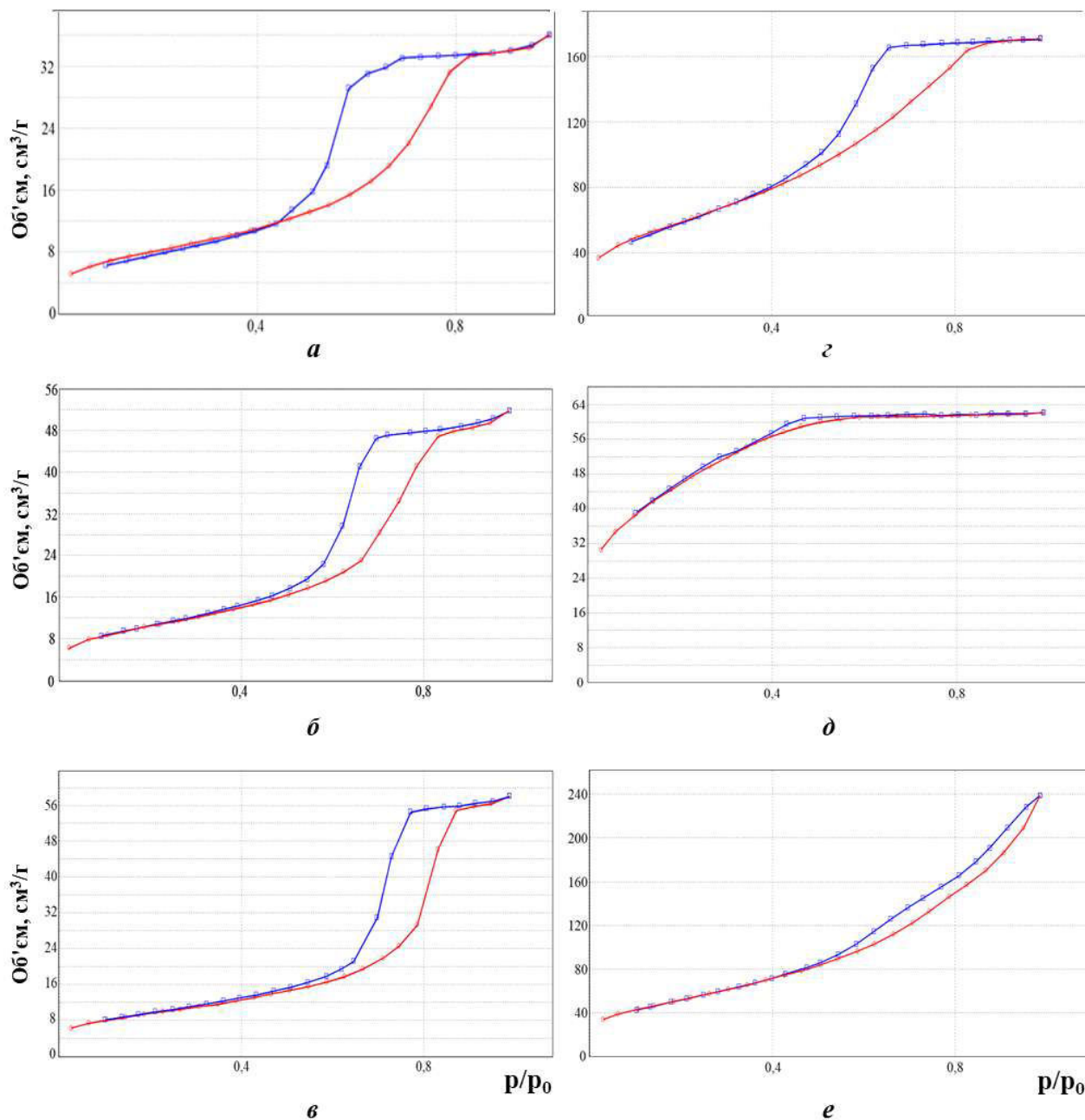


Рис. 3. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для всіх зразків SnO_2 : а – зразок Sn1; б – зразок Sn2; в – зразок Sn3; г – зразок Sn4; д – зразок Sn5; е – зразок Sn6

станум(IV) оксиду, а, отже, й на їх адсорбційні властивості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Batzill M., Diebold U.* The surface and material science of tin oxide // *Progress in Surface Science*. – 2005. – Vol.79. – P.47-154.
2. *Structural properties of size-controlled SnO_2 nanopowders* produced by sol-gel method / *Kose H., Karaal S., Aydin A.O., Akbulut H.* // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol.38. – P.404-412.
3. *Dontsova T.A.* The template sol-gel method for synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2015. – No. 3. – P.98-103.
4. *Wang T., Xiao Q.* Solvothermal synthesis and sensing properties of meso-macroporous hierarchical CuO microspheres composed of nanosheets // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol.139. – P.603-608.

5. *Synthesis and characterization of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method* / Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol.11. – P.343.

6. Реброва К.С., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Стануму (IV) оксид, отриманий золь-гель методом, як матеріал для газових сенсорів // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 49. – С.7-13.

7. Кузнецова С.А., Козик В.В. Структура и состояние поверхности нанooksида олова (IV), полученного микроволновым нагревом гидратированного оксида олова (II) // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С.282-285.

8. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 245 с.

Надійшла до редакції 10.05.2018

INFLUENCE OF THE SYNTHESIS METHOD ON THE STRUCTURAL AND ADSORPTION CHARACTERISTICS OF TIN (IV) OXIDE

T.A. Dontsova ^a, G.V. Krimets ^a, O.V. Melnichuk ^b

^a National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

^b V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

It is known that the method of synthesis directly affects the surface chemistry and the structural and adsorption properties of metal oxides. Thus, the purpose of the work was to synthesize nanostructured SnO₂ powders by sol-gel and solvothermal methods in different media and compare their structural-adsorption properties. The main task was to investigate the structural and adsorption properties of obtained powders of tin (IV) oxide by X-ray, IR spectroscopy and low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. As a result, it was established that using the sol-gel method yields mesoporous powders of tin (IV) oxide and the solvothermal synthesis allows obtaining mesoporous, microporous and macroporous powders depending on the medium of synthesis. It was shown that the powders of tin (IV) oxide prepared by the solvothermal synthesis are characterized by smaller crystallite sizes, higher specific surfaces and more diverse texture characteristics than the powders of tin (IV) oxide fabricated by the sol-gel method. The differences in the IR spectra of powders obtained by these two methods were revealed.

Keywords: tin (IV) oxide; sol-gel method; solvothermal synthesis; infrared spectra; structural-adsorption characteristics.

REFERENCES

1. Batzill M., Diebold U. The surface and material science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, vol. 79, pp. 47-154.

2. Kose H., Karaal S., Aydin A.O., Akbulut H. Structural properties of size-controlled SnO₂ nanopowders produced by sol-gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 38, pp. 404-412.

3. Dontsova T.A. The template sol-gel method for the synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles. *Naukovi Visti NTUU KPI*, 2015, no. 3, pp. 98-103.

4. Wang T., Xiao Q. Solvothermal synthesis and sensing properties of meso-macroporous hierarchical CuO microspheres composed of nanosheets. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 139, pp. 603-608.

5. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. Synthesis and characterization of tin(IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. *Nanoscale Research Letters*, 2016, vol. 11, pp. 343.

6. Rebrova K., Dontsova T., Astrelin I. Stanumu (IV) oksyd, otrymanyi zol-hel metodom, yak material dl'ya gazovykh sensoriv [Tin (IV) oxide obtained by a sol-gel method as a material for gas sensors]. *Bulletin of NTU «KhPI»*, 2016, no. 49 pp. 7-12. (in Ukrainian).

7. Kuznetsova S.A., Kozik V.V. Struktura i sostoyanie poverkhnosti nanooksida olova (IV), poluchennogo mikrovolnovym nagrevom gidratirovannogo oksida olova (II) [The structure and surface state of tin (IV) nanooxide prepared by microwave heating of hydrated tin (II) oxide]. *Polzunovsky Vestnik*, 2009, no. 3, pp. 282-285. (in Russian).

8. Davydov A.A., *IK-spektroskopiya v khimii poverkhnosti okislov* [IR spectroscopy in chemistry of the oxides surface]. Nauka, Novosibirsk, 1984. 245 p. (in Russian).