

PACS numbers: 61.46.Df, 68.37.Lp, 81.07.Wx, 81.16.Be, 81.20.Fw, 81.20.Ka, 82.70.Gg

## Синтез нанодисперсних порошків стануму(IV) оксиду з розвиненою поверхнею

І. М. Іваненко, Т. А. Донцова, І. М. Астрелін, Ю. М. Романенко

*Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»,  
просп. Перемоги 37, корпус 4,  
03056 Київ, Україна*

Золь–гель-методом із застосуванням ізопропанолу, ізобутанолу, бутанолу й ізоамілового спирту різних концентрацій синтезовано серійні зразки SnO<sub>2</sub>. Встановлено, що з підвищенням довжини ланцюга відповідних спиртів або розміру їхньої молекули площа поверхні одержаних порошків SnO<sub>2</sub> зростає. Рентгенофазовим аналізом визначено, що в усіх досліджених спиртах одержується кристалічний SnO<sub>2</sub> типу рутила. На ПЕМ-зображеннях синтезованих зразків видно частинки сферичної або майже сферичної форми з середнім розміром приблизно у 15–40 нм, які утворюють агломерати у 80–120 нм. Запропоновано механізм перетворень, що відбуваються при синтезі стануму(IV) оксиду із стануму(II) хлориду золь–гель-методом.

The serial SnO<sub>2</sub> samples are synthesized by sol–gel method with using isopropanol, isobutanol, butanol, and isoamyl alcohol of different concentrations. As revealed, with increasing chain length of the corresponding alcohols or the size of their molecules, the surface area of fabricated SnO<sub>2</sub> powders is increasing. As determined by X-ray analysis, in all investigated alcohols, the rutile-type crystalline SnO<sub>2</sub> is obtained. As follows from the PEM images of synthesized samples, there are the spherical or nearly spherical particles with an average size of 15–40 nm, which form agglomerates of about 80–120 nm. The mechanism of reactions, which occur during the synthesis of tin(IV) oxide from tin(II) chloride by sol–gel method, is suggested.

Золь–гель-методом с использованием изопропанола, изобутанола, бутанола и изоамилового спирта разных концентраций синтезированы серийные образцы SnO<sub>2</sub>. Установлено, что с увеличением длины цепи соответствующих спиртов или размера их молекулы площадь поверхности получаемых порошков SnO<sub>2</sub> возрастает. Рентгенофазовым анализом определено, что во всех исследованных спиртах получается кристаллический SnO<sub>2</sub> типа рутила. На ПЕМ-изображениях синтезированных образцов видны частицы сферической или почти сферической формы со средним размером приблизи-

тельно в 15–40 нм, которые образуют агломераты в 80–120 нм. Предложен механизм превращений, которые происходят при синтезе оксида олова(IV) из хлорида олова(II) золь–гель-методом.

**Ключові слова:** стануму(IV) оксид, золь–гель-оброблення, наночастинки, органічні спирти.

*(Отримано 22 листопада 2013 р.)*

## 1. ВСТУП

В напівпровідниковій широкозонній групі з рекордною газовою чутливістю ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ) найбільше практичне використання, як чутливий матеріал газових сенсорів, має стануму(IV) оксид [1–4]. На параметри  $\text{SnO}_2$  впливають розмір частинок та характер зв'язку між ними, склад поверхні, розмір кристалітів і пор, питома площа поверхні тощо. Стабільність, чутливість, селективність та час відгуку газових сенсорів можна варіювати шляхом зміни кожного з перелічених параметрів. Виходячи з цього, розроблення і відпрацювання спрямованого синтезу найдрібніших порошків  $\text{SnO}_2$  з розвиненою поверхнею є важливою задачею при створенні чутливого матеріалу газових сенсорів.

Однією з розповсюджених та ефективних технік синтезу найдрібніших частинок певного розміру є золь–гель-технологія, методи і прийоми якої потенційно здатні спрямовувати синтез у бік одержання порошків із заданими характеристиками. Одним з таких прийомів є золь–гель-синтез із застосуванням різних розчинників.

Метою роботи було відпрацювання методики золь–гель-синтези найдрібніших порошків нанорозмірного стануму(IV) оксиду з розвиненою поверхнею з водно-спиртових середовищ.

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даній роботі було синтезовано кілька серій зразків  $\text{SnO}_2$  золь–гель-методом із застосуванням ізопропанолу, ізобутанолу, бутанолу та ізоамілового спирту за наступних об'ємних співвідношень спирт:вода: 0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20, 0:100. Для цього наважку стануму(II) хлориду кристалогідрату розчиняли в попередньо приготованих спирто-водних розчинах шляхом перемішування на водяній бані за температури 353 К упродовж 30 хвилин. Після охолодження рН розчинів доводили до 7 додаванням аміаку концентрації 25%, внаслідок чого утворювався золь олов'яної кислоти з наступним перетворенням його в білий гель. Одержаний гель витримували на повітрі впродовж 48 годин, а потім відмивали відповідним спиртом до повної відсутності якісної реакції на  $\text{Cl}^-$ -іони і

висушували за температури 353 К. Далі висушений гел ь прожарювали в муфельній печі при 773 К протягом 2 годин, внаслідок чого він перетворювався на білий дрібнодисперсний порошок.

Питому площу поверхні ( $S_{\text{пит}}$ , м<sup>2</sup>/г) синтезованих зразків визначали ексікаторною методою за адсорбцією пари бензолу і розраховували за формулою (1). Для цього бюкс з точною наважкою SnO<sub>2</sub> поміщали в ексікатор з бензолом і кожні 15 хвилин зважували на аналітичних вагах, доки відхил між результатами двох послідовних зважувань не перевищувало 0,5%.

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g N_A S_0}{g_{\text{сорб.}} M_{\text{C}_6\text{H}_6}}, \quad (1)$$

де  $\Delta g$  — різниця маси наважки до і після насичення бензолом, г;  $S_0$  — площа молекули бензолу, м<sup>2</sup>;  $N_A$  — стала Авогадро;  $g_{\text{сорб.}}$  — маса наважки вихідного SnO<sub>2</sub>, г;  $M_{\text{C}_6\text{H}_6}$  — молярна маса бензолу, г/моль.

Розміри і морфологію наночастинок одержуваних порошоків стануму(IV) оксиду визначали на просвітному електронному мікроскопі ПЕМ 125 К.

Дифрактограми зразків знімали на приладі DRON 3М з CuK<sub>α</sub>-випроміненням ( $\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$ ).

Параметри кристалічної ґратниці для синтезованих зразків SnO<sub>2</sub> знаходили за співвідношенням (для тетрагональних комірок  $a = b$ ):

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

де  $h, k, l$  — індекси Міллера;  $a$  та  $c$  — сталі ґратниці;  $d$  — міжплощинна віддаль. Значення міжплощинних віддалей знаходили за відомими значеннями Брегґових кутів та довжини хвилі Рентґенового випромінення з допомогою спеціальних таблиць, складених на підставі рівняння Вульфа–Брегґа.

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) Рентґенового випромінення (розмір кристалітів) дослідних зразків у напрямку, перпендикулярному до групи площин з індексами ( $hkl$ ), розраховували за Шерреровою формулою. Розширення піків ( $B$ , рад) розраховували після вимірювання їх ширини на половині висоти за Уорреновою формулою. Ширину піків на половині їх висоти визначали за допомогою Гауссової функції в середовищі Origin Pro 8.1.

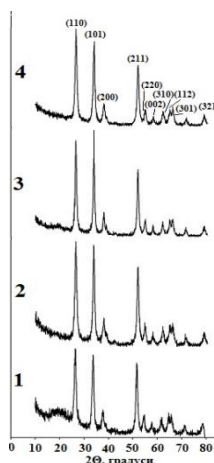
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

За даними рентґенофазового аналізу при застосуванні усіх досліджених спиртів одержується кристалічний SnO<sub>2</sub> типу рутил (згідно

з карткою № 41-1445 стандартної картотеки JCPDS). Одержані дифрактограми представлено на рис. 1.

Розраховані параметри кристалічної ґратниці та розміри кристалітів синтезованих зразків SnO<sub>2</sub> наведено в таблиці.

Результати математичного оброблення дифрактограм синтезова-



**Рис. 1.** Дифрактограми порошків SnO<sub>2</sub>, що синтезовані в розчинах: 1 — ізопропанолу; 2 — бутанолу; 3 — ізобутанолу; 4 — ізоамілового спирту.

**ТАБЛИЦЯ.** Параметри кристалічної ґратниці синтезованих зразків SnO<sub>2</sub>.

Спирт, що застосовувався для синтезу	2θ, град	Міжплощинна відстань <i>d</i> , нм	<i>B</i> , рад	Розмір кристалів, нм	Параметри ґратниці, нм	
					<i>a</i>	<i>c</i>
Ізопропанол	26,30	0,339	0,015	9	0,479	0,318
	33,65	0,266	0,014	10		
	51,55	0,177	0,015	10		
Бутанол	26,50	0,336	0,011	13	0,475	0,317
	33,80	0,265	0,010	15		
	51,75	0,177	0,012	13		
Ізобутанол	26,45	0,337	0,014	10	0,476	0,320
	33,70	0,266	0,012	12		
	51,65	0,177	0,013	12		
Ізоаміловий спирт	26,55	0,335	0,015	9	0,474	0,319
	33,95	0,264	0,013	11		
	51,70	0,177	0,013	12		

*Примітка.* Стандартні значення параметрів кристалічної ґратниці згідно з карткою № 41-1445 становлять [нм]: *a* = *b* = 0,474, *c* = 0,319.

них зразків SnO<sub>2</sub> (табл.) свідчать, що кристаліти зразків SnO<sub>2</sub>, які синтезовані в ізопропанолі, мають менші розміри, ніж зразки, що синтезовані в бутанолі, ізобутанолі та ізоаміловому спирті. Тим не менш, усі досліджені зразки SnO<sub>2</sub> мають розміри кристалітів, що не перевищують 15 нм.

Порівняння розрахованих сталих ґратниць з їх стандартними значеннями (див. табл.) вказує на те, що суттєвої деформації кристалічних ґратниць SnO<sub>2</sub> не відбувається.

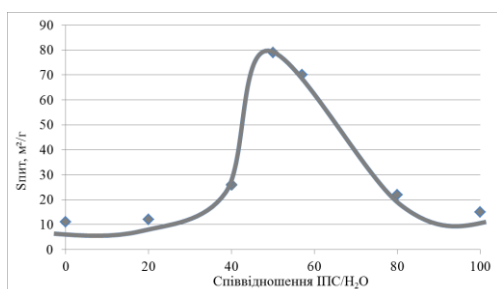
Залежність питомої площі поверхні від концентрації спирту, що застосовувався в ході синтезу, вивчали на прикладі ізопропанолу (ІПС). На рисунку 2 представлено залежність питомої площі поверхні зразків SnO<sub>2</sub> від співвідношення спирт:вода, яка має характер кривої з максимумом, що припадає на співвідношення 50:50. Саме ці об'ємні співвідношення були обрані для подальших досліджень впливу природи спирту на параметри одержуваних зразків.

На рисунку 3 представлено значення питомої площі поверхні зразків SnO<sub>2</sub>, що синтезовані із застосуванням розгалужених спиртів за рівних співвідношень спирт:вода, з яких видно, що з підвищенням довжини ланцюга спирту, або розміру його молекули, площа поверхні одержуваних порошків SnO<sub>2</sub> зростає.

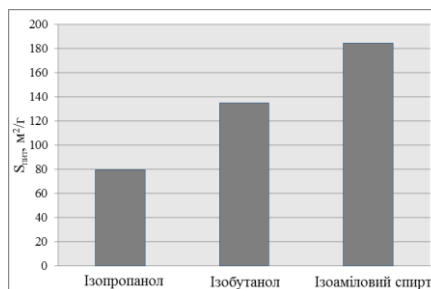
Справедливість цього висновку підтвердили також і інші дослідження як розгалужених, так і нерозгалужених спиртів.

Так, наприклад, зразки стануму(IV) оксиду, що синтезувались в ізобутанолі, мали в 2,5 рази більшу площу поверхні ніж ті, що одержувались у бутанолі всіх досліджуваних концентрацій. А значення S<sub>пит</sub> порошків SnO<sub>2</sub>, що одержувались в октанолі, перевищували такі для синтезованих в бутанолі приблизно на 30%.

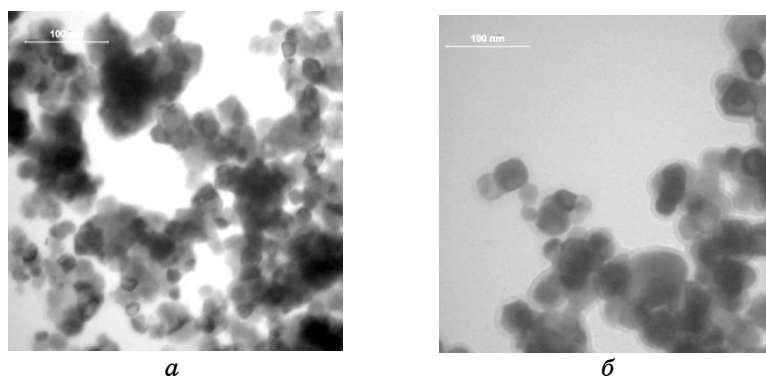
На ПЕМ-зображенні зразка SnO<sub>2</sub>, що синтезувався в ізопропіловому спирті (рис. 4, а), видно частинки сферичної або майже сферичної форми розміром приблизно 15–20 нм, які утворюють агломерати 100–120 нм. У бутиловому спирті (рис. 4, б) також одержують-



**Рис. 2.** Залежність питомої площі поверхні SnO<sub>2</sub> від співвідношення ізопропанол:вода.



**Рис. 3.** Питома площа поверхні зразків SnO<sub>2</sub>, що синтезовані в різних спиртах.



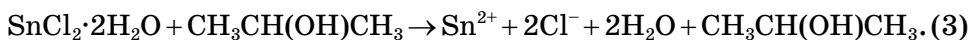
**Рис. 4.** ПЕМ-зображення зразків SnO<sub>2</sub>, що синтезовані в ізопропанолі (а) та бутанолі (б).

ся округлі частинки, але більшого розміру, приблизно 30–40 нм, деякі з яких утворюють агломерати розміром 80–90 нм.

#### 4. ЙМОВІРНИЙ МЕХАНІЗМ ПЕРЕТВОРЕНЬ

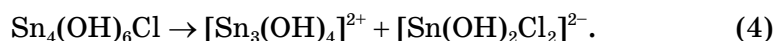
Ймовірний механізм перетворень, що відбувається при синтезі стануму(IV) оксиду із стануму(II) хлориду золь-гель-методом, на нашу думку, виглядає наступним чином.

Процес розчинення твердого стануму(II) хлориду в спирто-водній суміші супроводжується дисоціацією солі:

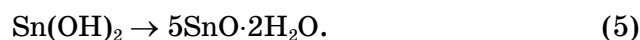


Константи дисоціації спиртів, як відомо, лежать нижче  $10^{-14}$ , тому вони є вкрай слабкими «кислотами» — більш слабкими в порівнянні з водою.

Спирт в даному синтезі виступає не тільки як розчинник, а й гомогенізаційний агент, що сприяє гідролізу вихідного SnCl<sub>2</sub>. Гідроліз стануму(II) хлориду в водному розчині при pH = 1,14–4,5 перебігає з утворенням проміжної основної солі, яку можна представити як суміш катіонів та аніонів:



Внаслідок додавання розчину аміаку pH суміші зростає, прискорюючи тим самим швидкість гідролізу. При досягненні нейтральної реакції середовища, за якої швидкість гідролізу найвища, утворюється спочатку стануму(II) гідроксид, що візуально відмічається випадінням білих пластівців, а потім стануму(II) оксиду дигідрату:



Випаровування розчинників (спирту і води) відбувається на стадії сушіння, а перехід Sn(II) в Sn(IV) має місце при прожарюванні на повітрі за температури 773°C:



Таким чином, сумарна послідовність перетворень виглядає так:



## 5. ВИСНОВКИ

В даній роботі золь-гель-методом синтезовано зразки стануму(IV) оксиду із застосуванням ізопропанолу, ізобутанолу, бутанолу й ізоамілового спирту за наступних об'ємних співвідношень спирт:вода: 0:100, 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20, 0:100. Встановлено, що в усіх випадках одержуються нанодисперсні порошки кристалічного SnO<sub>2</sub> типу рутил, розміри кристалітів якого не перевищують 15 нм. Найбільшу площу поверхні (183 м<sup>2</sup>/г) мають зразки SnO<sub>2</sub>, що синтезувалися за участю ізоамілового спирту при співвідношенні спирт:вода = 50:50; для ізобутилового, ізопропілового спирту при аналогічному співвідношенні питома площа поверхні складала 135 і 80 м<sup>2</sup>/г відповідно. S<sub>пит</sub> зразків, що одержувалися у бутіловому спирті, не перевищувала 50 м<sup>2</sup>/г.

Одержані експериментальні дані свідчать про вплив структури (довжини ланцюга, розміру молекули) застосованих спиртів на питому площу поверхню одержуваних зразків SnO<sub>2</sub> та розміри його частинок, які в подальшому можна варіювати підбором відповідного розчинника.

З чотирьох досліджуваних спиртів лише ізобутанол та ізоаміловий спирт забезпечують умови для формування порошків SnO<sub>2</sub> з кристалітами нанометрового розміру і питомою площею поверхні більше 100 м<sup>2</sup>/г, що є необхідною умовою для створення високочутливих шарів газових сенсорів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **135**: 152 (2008).
2. F. E. Kruis, H. Fissan, and A. Peled, *J. Aeros. Sci.*, **29**: 511 (2008).
3. D. L. Hall, A. A. Wang, K. T. Joy, T. A. Miller, and M. S. Wooldridge, *Amer. Chem. Soc.*, **87**: 2033 (2004).
4. B. K. Min and S. D. Choi, *Sens. Actuat. B: Chem.*, **98**: 239 (2004).