

ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОВЕРХНІ. МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ

УДК 544.228 : 544.18 (54-31)

DOI: 10.15407/Surface.2024.16.003

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ Sn

О.В. Філоненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна, e-пошта: oksana.filonenko@isc.gov.ua

Побудовано молекулярні моделі наночастинок діоксиду стануму, які містять 1 – 10 атомів металу і можуть включати координовану або конституційну воду. Методом теорії збурень Меллера – Плессета другого порядку з валентним базисним набором SBKJCS розраховано їхню рівноважну просторову структуру та електронну будову. Показано, що довжина зв'язку Sn–O в нанокластерах не залежить від їхнього розміру та координаційного числа атомів Sn, а визначається координаційним типом сусідніх атомів Оксигену. А саме, довжина зв'язку Sn–O (3) ($\sim 2.10 \text{ \AA}$) > довжини зв'язку Sn–O (2) ($\sim 1.98 \text{ \AA}$). Одержані довжини зв'язку Sn–O (3) добре узгоджуються із експериментальними значеннями для кристалічних зразків SnO₂ ($2.05 \text{ \AA}$). Розрахована енергія атомізації для SnO₂ складає 1661 кДж/моль і задовільно відповідає експериментально виміряній питомій енергії атомізації кристалічного SnO₂ (1381 кДж/моль). Встановлено, що достатнє відтворення експериментальних характеристик кристалічного діоксиду стануму можливе при використанні кластерів, які містять щонайменше 10 атомів Стануму, наприклад, (SnO₂)₁₀·14H₂O. На підставі аналізу енергетичних ефектів координації молекул води та гідроксид-іона, видалення протона та його перенесення на гідратованій поверхні діоксиду стануму зроблено кількісні оцінки кислотно-основних характеристик активних центрів поверхні SnO₂. Виявлено залежність кислотності гідроксильних груп та координованих молекул води від координаційного числа атома Оксигену та сусіднього атома Стануму, а також від розмірів кластерної моделі. Показано, що кислотність протонних та апротонних центрів закономірно зменшується при збільшенні координаційного числа атома Стануму. Використана в роботі методика розрахунку величини рКа найменшої моделі складу SnO₂·H₂O дозволяє відтворити експериментальні дані для станатних кислот. Запропоновано механізми формування найпростіших наноструктур з вихідних форм гідрооксиду стануму Sn(OH)₄. Показано, що енергетично найбільш вигідним є утворення димера (SnO₂)₂·4H₂O при асоціації двох молекул Sn(OH)₄. Подальші перетворення наночастинок призводять до збільшення їхніх розмірів, дегідратації та утворення більш щільних структур, які мають ознаки кристалічності, властиві твердофазному SnO₂.

Ключові слова: наночастинок SnO₂, теорія функціоналу густини, теорія збурень Меллера – Плессета другого порядку, кластерна модель, кислотно-основні властивості, газофазна кислотність, перенесення протона.

ВСТУП

За останні роки значно підвищився інтерес матеріалознавців до метал-оксидних наночастинок через їхні унікальні фізико-хімічні характеристики, такі як каталітична активність, оптичні, електронні, антибактеріальні та магнітні властивості, що залежать від їхнього розміру, форми та хімічного оточення [1]. Особливий інтерес серед них викликають нанорозмірні форми діоксиди стануму.

На сьогодні, діоксид олова, як об'ємний (3D) матеріал, досить добре вивчений. Кристалічний станум (IV) оксид є широкозонним напівпровідником *n*-типу з шириною забороненої зони 3.6 eV [2, 3], поєднує високу електричну провідність з низкою функціональних властивостей – невеликим електричним опором ($3.4 \cdot 10^3$ Ом/см) [4], високою оптичною прозорістю у видимій області спектра [5] та хімічною стабільністю за високих температур [6]. Хоча SnO₂ прозорий у видимому діапазоні, він володіє високою відбиваючою здатністю в інфрачервоній ділянці [2]. До того ж, матеріали на основі діоксиду стануму є нетоксичними та економічно доступними [2 – 8]. Все це зумовлює широку сферу його застосувань. Так, SnO₂ використовують як анодний матеріал в літій-іонних акумуляторах [9, 10], каталізатор окиснення органічних сполук [11 – 13], прозорих електродів сонячних батарей, світлодіодів, різноманітних електронних та оптичних покриттів [8, 14 – 17].

Реальні кристали SnO₂ містять в об'ємі та на поверхні різного роду дефекти, здебільшого обумовлені дефіцитом кисню, що призводить до утворення областей, які відповідають нижчим оксидам Sn₃O₄ та SnO [3]. У більшості випадків атом Стануму виявляє два можливих ступені окиснення: Sn²⁺ і Sn⁴⁺ (останній більш стійкий), при цьому утворюються оксиди SnO і SnO₂ відповідно. Здатність атомів Стануму перебувати у двох ступенях окиснення визначає окисно-відновні властивості поверхні SnO₂. Відновлення Sn⁴⁺ до Sn²⁺ може відбуватися достатньо легко або за рахунок хемосорбції донорних молекул, або завдяки захвату електронів, які виділяються аніонами ґратки при утворенні кисневої вакансії [18]. Варіація складу оксиду викликає зміну провідності, яку можна виміряти. На цьому ґрунтується застосування діоксиду стануму у виробництві газових сенсорів, в яких його використовують у вигляді полікристалічного порошку [7, 19 – 21].

Однак різні наноструктуровані види SnO₂ виявляють кращі властивості в порівнянні з об'ємними видами як для газового аналізу, так і для широкого спектра інших застосувань. Як показано в роботах [22 – 25], хімічні та електрофізичні властивості діоксиду олова в нанокристалічному стані істотно залежать від розміру частинок. Так, в [26] визначено значення ширини забороненої зони (E_g) для нанорозмірних та ниткоподібних наноструктур, яке знаходиться в діапазоні від 3.85 до 4.2 eV та від 2.8 до 3.4 eV відповідно. Нанорозмірні порошки характеризуються трохи завищеними значеннями E_g , а для ниткоподібних структур її значення дещо нижче в порівнянні із значенням характерним для кристалічних зразків каситериту (3.6 eV). Велика кількість неповнокоординованих атомів на поверхні суттєво змінює фізичні та хімічні властивості низькорозмірних оксидних матеріалів порівняно з їх об'ємними аналогами. При переході до нанорозмірів, зі збільшенням питомої поверхні, на якій співіснують іони Sn⁴⁺ та Sn²⁺, інтенсифікуються унікальні окисно-відновні властивості поверхні SnO₂. Як результат, нанорозмірні оксидні матеріали, викликають підвищений інтерес [2].

Великі зусилля прикладені для розробки методів синтезу наночастинок SnO₂ різної морфології: одновимірні 1D – нанодропи, нановолокна, нанострижні, нанотрубки [27 – 30]; двовимірні 2D – нанопласти [31, 32]; тривимірні 3D – наносфери та дендрити [33]. Ефективність застосування наночастинок діоксиду стануму у різних приладах сильно залежить від таких факторів як розмір частинок, стехіометричний склад, концентрація добавок, модифікація поверхні тощо.

Різноманітні сфери застосувань нанорозмірних форм діоксиду стануму спонукали розвиток методів побудови моделей відповідних наночастинок та систематичний аналіз їхніх властивостей для встановлення залежності «структура – властивості», зокрема із залученням методів квантової хімії [34].

Станум (IV) оксид на відміну від діоксиду силіцію, належить до гіпервалентних сполук в яких координаційні числа атомів перевищують їх валентність. Він кристалізується в тетрагональній модифікації рутилу з параметрами ґратки $a = 4.737$, $c = 3.186$ Å (просторова група $P42/mnm$). Для SnO_2 це лише одна стабільна фаза. В природі зустрічається як мінерал каситерит. Елементарна комірка SnO_2 складається з двох формульних одиниць. Кожен атом Стануму шестикоординований, його координаційне оточення – майже правильний октаедр. Чотири атоми Оксигену (екваторіальні) лежать в одній площині та мають більш короткі зв'язки Sn-O (1.98 Å), решта два зв'язки дещо довші і є аксіальними (2.1 Å). Атоми Оксигену трикоординовані. Октаедри SnO_6 об'єднуються в ланцюжки, що витягнуті вздовж кристалографічного напрямку c . Кожен октаедр SnO_6 має два спільні ребра із сусідніми октаедрами [2, 4].

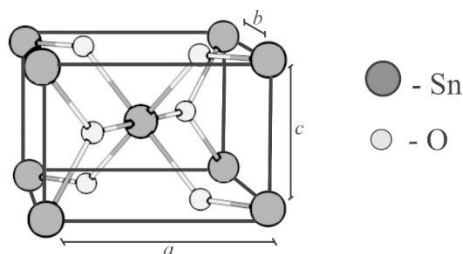


Рис. 1. Елементарна комірка SnO_2 – каситерит

При моделюванні гіпервалентних сполук виникають певного роду труднощі, оскільки задоволення граничних умов і пошук умов стабілізації таких об'єктів не є тривіальним.

У літературі відомі періодичні [35 – 39] і кластерні [40 – 44] підходи до відтворення структури таких сполук з подальшим дослідженням їх властивостей. Періодичні підходи використовують зазвичай для моделювання структури та властивостей кристалічного стану твердофазних оксидів. Кластерні моделі більш зручні для відтворення локальних хімічних властивостей наночастинок. Вони базуються на можливості моделювати наночастинку чи її поверхню невеликим числом атомів, що дозволяє використовувати сучасні методи квантової хімії, розроблені для розрахунку властивостей молекул, однак, потребують ретельного вибору самого молекулярного кластера. До молекулярних моделей висувають наступні вимоги [45]:

- придатність для іонних систем (зарядова стехіометрія);
- відповідність кристалографічним вимогам трансляційної симетрії;
- вибір найменшого хімічно прийняттого розміру моделі на підставі аналізу експериментальних даних;
- створення мінімально можливої кількості штучно розірваних хімічних зв'язків по периферії моделі;
- забезпечення електронейтральності кластера;
- орієнтація на напівкількісний опис переважно локальних фізико-хімічних властивостей моделі;
- моделі повинні бути стійкими до спотворень просторової будови в умовах оптимізації геометричних параметрів за критерієм мінімуму повної енергії системи.

Результати, отримані в межах кластерної моделі залежать від розміру кластера, його стехіометрії та форми.

Результати дослідження властивостей моделей наночастинок діоксиду Sn на атомному рівні дозволять зрозуміти особливості їх сорбційної та каталітичної активності та розробити шляхи підвищення ефективності їх застосування. В роботі, застосовуючи кластерне наближення, проведено дослідження властивостей наночастинок діоксиду стануму та природи їх активних центрів методами квантової хімії.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розрахунки проведено методом Хартрі–Фока в рамках пакету програм PC GAMESS (FireFly 8.2.0). При виборі базисного набору намагалися задовольнити умову відтворення характеристик можливих водневих зв'язків та задовільний опис систем з важкими атомами (Sn), тому було обрано валентний базисний набір SBKJC з ефективним основним потенціалом, доповнений поляризаційними d і p функціями (SBKJC, d,p). Електронна кореляція враховувалась із застосуванням теорії збурень Меллера–Плессета другого порядку. Рівноважні просторові структури всіх розглянутих кластерів були знайдені мінімізацією норми градієнту повної енергії. Стаціонарність точок, які відповідають мінімумам енергії оптимізованих структур, доведена відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе. В [44] показано, що використання даного методу дає результати, які добре узгоджуються з експериментальними при розрахунку атомної та електронної структури ряду кристалічних оксидів, зокрема і діоксиду стануму. Результати розрахунків із цим базисним набором, як видно з табл. 1, добре відтворюють літературні дані, щодо структурних параметрів молекули Sn(OH)₄, одержаних із значно більшими базисними наборами [46]. Експериментальні дані для ізольованої молекули Sn(OH)₄ відсутні внаслідок її нестабільності в газовій фазі.

Таблиця 1. Структурні параметри ізольованої молекули Sn(OH)₄

Метод	Структурний параметр			
	R (Sn–O), нм	R (O–H), нм	∠ O–Sn–O, град	∠ Sn–O–H, град
B3LYP/SBKJC	0.193	0.099	106.0; 116.6	124.8
B3LYP/3-21G(d)	0.196	0.099	106.3; 116.0	113.6
PBE0/SBKJC	0.193	0.098	106.0; 116.7	124.7
PBE0/3-21G(d)	0.195	0.099	106.2; 116.2	114.3
RHF/MP2/SBKJC	0.194	0.099	105.8; 117.0	125.0
RHF/MP2/3-21G(d)	0.198	0.099	106.4; 115.8	115.4
RHF/MP2/SBKJC, d,p	0.194	0.098	105.5; 117.7	111.3
MP2/ Aug-cc-pVTZ – (Sn); 6-311+G(d,p) – (O) [46]	0.195	0.096	105.6; 117.5	111.2

Енергетичний ефект ($\Delta E_{\text{реакц}}$) та вільна енергія Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$) реакцій при 298 К визначались згідно формул:

$$\Delta E_{\text{реакц}} = E_{\text{tot}}(\text{продукти реакції}) - E_{\text{tot}}(\text{вихідні речовини}), \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{реакц}} = G_{298}^0(\text{продукти реакції}) - G_{298}^0(\text{вихідні речовини}), \quad (2)$$

де $G_{298}^0 = E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}} + G_{0 \rightarrow 298\text{K}}$, E_{tot} – повна енергія відповідної оптимізованої структури, а енергія нульових коливань (E_{ZPE}) і значення поправки $G_{0 \rightarrow 298\text{K}}$ знаходились із одержаних діагоналізацією матриць Гессе частот нормальних коливань атомів рівноважних станів продуктів реакції та реагентів.

Константи рівноваги реакцій перенесення протона гідроксильних груп кластерів діоксиду стануму знаходились за формулою:

$$\lg K_{\text{реакц}} = -\frac{\Delta G_{\text{реакц}}}{2.303RT} \quad (pK = \frac{\Delta G_{\text{реакц}}}{2.303RT}), \quad (3)$$

де R – універсальна газова стала, T – температура, ΔG – вільна енергія Гіббса реакцій.

При дослідженні реакцій перенесення протона гідроксильних груп кластерів діоксиду стануму враховувався вплив водного середовища в наближенні континуальної моделі розчинника (PCM) в рамках пакету програм US GAMESS [47].

Розглянуто молекулярні моделі SnO_2 різного розміру та складу ($N(\text{Sn}) = 1 - 10$). Отримані для даних моделей результати порівняно з наявними в літературі експериментальними даними. При побудові кластерних моделей діоксиду стануму були застосовані асоціативний та конденсаційний принципи, що полягають в об'єднанні низькомолекулярних моделей сполук (гідрооксидів), та видаленні молекул води при необхідності.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

У роботі [48] розглянуто рівноважні структури молекулярних моделей нанокластерів SnO_2 різного розміру, будови, форми, складу з кількістю атомів Sn від 1 до 10 (рис. 2). Вибір форми кластерів обумовлено вимогами встановлення залежності енергетичних та структурних параметрів наночастинок не лише від їх розміру, але й від координаційних чисел атомів Sn та O. Найпростіша модель наночастинок діоксиду стануму, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – станум гідрооксид, в якій атом Sn чотирикоординований (рис 2 а). Кластер має тетраедричну конфігурацію. Атом Sn чотирикоординований, зв'язані з ним чотири атоми Оксигену двоохкоординовані. Довжина зв'язків $\text{Sn}^{(4)}\text{--O}^{(2)}$ становить 1.96 Å (верхні індекси в дужках задають координацію відповідного атома). Даний кластер не може описати всі структурні властивості кристала каситериту, оскільки координаційне число атома Стануму у ньому лише 4, а не 6, як у кристалі.

При об'єднанні двох молекул $\text{Sn}(\text{OH})_4$ у координаційний димер (рис. 2 б) утворюється кластер $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, у якому два атоми Sn стають п'ятикоординованими, а атоми Оксигену двох гідрооксильних груп – трикоординованими. Це призводить до подовження зв'язків $\text{Sn}^{(5)}\text{--O}^{(3)}$, які становлять 2.08 та 2.14 Å. Наявність двох значень довжин зв'язків в утвореному циклі свідчить про молекулярні властивості моделі. Молекулярні моделі це структури в яких у складі кластера можна виділити окремі молекули на підставі різниці внутрішньо молекулярних та міжмолекулярних зв'язків, які зазвичай довші. На відміну від молекулярних моделей в поліедричних моделях не можна виділити окремі молекули, оскільки довжини зв'язків між однаковими типами атомів тотожні.

Подальше збільшення розміру моделі приводить до утворення структури $(\text{SnO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в якій координаційне число двох атомів Стануму стає рівним 6 (рис. 2 в), що відповідає будові кристала SnO_2 . Довжини зв'язків $\text{Sn}^{(6)}\text{--O}^{(3)}$ складають в середньому 2.13 Å, а середня довжина зв'язків $\text{Sn}^{(5)}\text{--O}^{(3)}$ дещо менша – 2.07 Å. Розглянуто два типи кластерів із 6 атомами Стануму. Обидва кластери характеризуються однаковим кількісним складом, їм відповідає брутто формула $(\text{SnO}_2)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, але структура їх різна. Кластер (рис. 2 г) має структуру ланцюга, в якій чотири атоми Стануму шестикоординовані, два крайові атоми Стануму п'ятикоординовані. Довжини зв'язків $\text{Sn}^{(6)}\text{--O}^{(3)}$ становлять в середньому 2.12 Å, а середня довжина зв'язків $\text{Sn}^{(5)}\text{--O}^{(3)}$ дещо менша – 2.10 Å. Другому типу відповідає кластер із кільцеподібною структурою, у ньому всі атоми Стануму шестикоординовані (рис. 2 д). Середня довжина зв'язків $\text{Sn}^{(6)}\text{--O}^{(3)}$ становить 2.15 Å.

Кластер із кільцеподібною структурою є термодинамічно більш стійкий порівняно із кластером із структурою ланцюга. Найбільший розглянутий у роботі кластер $(\text{SnO}_2)_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ містить 10 атомів Стануму, вісім з яких шестикоординовані (рис. 2 е). Середня довжина зв'язків $\text{Sn}^{(6)}-\text{O}^{(3)}$ становить 2.14 Å, а зв'язків $\text{Sn}^{(5)}-\text{O}^{(3)}$ – 2.04 Å.

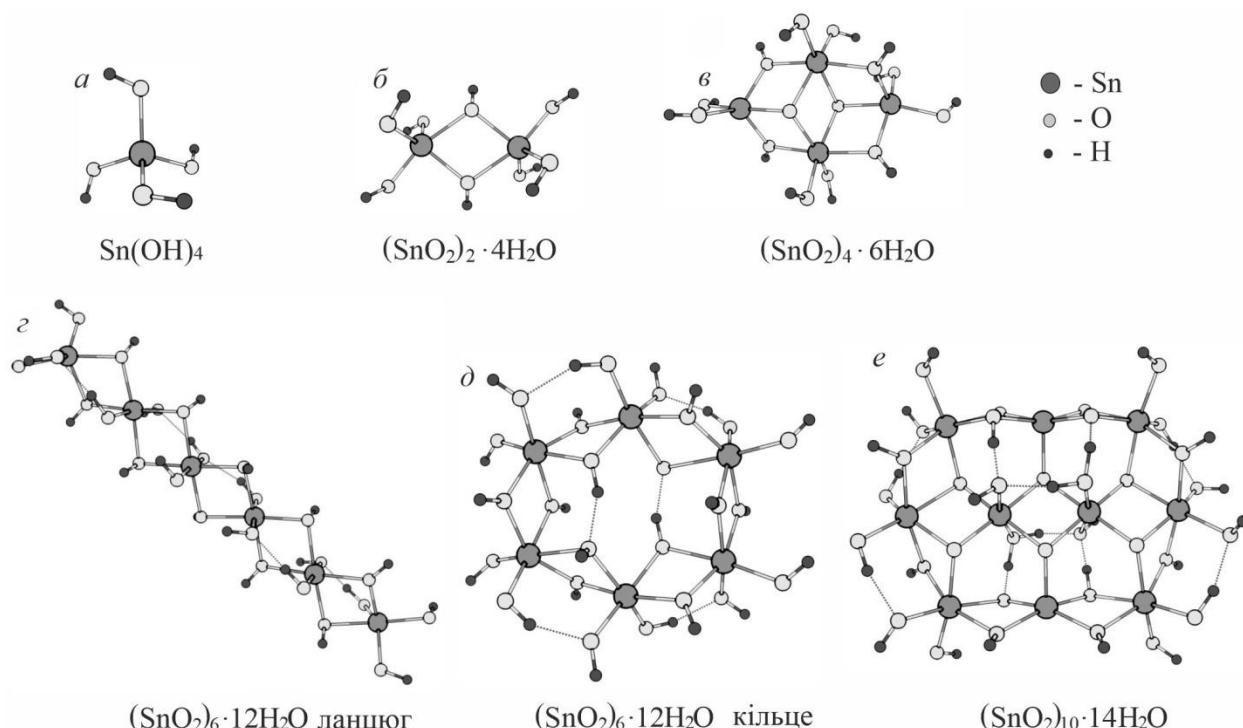


Рис. 2. Рівноважна просторова структура молекулярних моделей SnO_2 різного розміру та складу ($N(\text{Sn}) = 1, 2, 4, 6, 10$)

Аналіз отриманих результатів (див. табл. 2) вказує на те, що довжина зв'язку $\text{Sn}-\text{O}$ в нанокластерах не залежить від їх розміру та координаційного числа атомів Sn , а визначається координаційним числом сусідніх атомів Оксигену. А саме, довжина зв'язку $\text{Sn}-\text{O}^{(3)} (\cong 2.10 \text{ Å}) >$ довжини зв'язку $\text{Sn}-\text{O}^{(2)} (\cong 1.98 \text{ Å})$. Виходячи з результатів проведених розрахунків, можна встановити загальну закономірність, що більші значення довжин відповідають зв'язкам $\text{Sn}-\text{O}$, які знаходяться в об'ємі моделі, а менші – периферійним зв'язкам $\text{Sn}-\text{O}$, тобто в яких атоми Стануму зв'язані з поверхневими OH групами.

Таблиця 2. Довжини зв'язків (нм) та енергія $E(\text{HBMO}) - E(\text{B3MO})$ (еВ) $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ кластерів

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>z</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	Експеримент
$d(\text{Sn}^{(4)} - \text{O}^{(2)})$	0.194						
$d(\text{Sn}^{(5)} - \text{O}^{(2)})$		0.196	0.196		0.196		
$d(\text{Sn}^{(5)} - \text{O}^{(3)})$		0.210	0.206		0.210	0.201	
$d(\text{Sn}^{(6)} - \text{O}^{(2)})$			0.195	0.195	0.195	0.197	
$d(\text{Sn}^{(6)} - \text{O}^{(3)})$			0.215	0.215	0.214	0.220	0.205 (крист.) [2, 3] 0.196 – 0.216 (наночаст.) [29]
$E(\text{HBMO}) - E(\text{B3MO})$	6.48	6.14	5.06	5.52	4.42	3.46	3.6 (крист.) [2, 3] 2.8–3.4 (ниткоподібні наноструктури) [26]

Теоретично розрахована ширина енергетичної щілини із збільшенням розміру кластера закономірно зменшується і наближається до експериментального значення ширини забороненої зони кристала SnO_2 (табл. 2).

Для аналізу енергетичних характеристик розглянутих моделей та оцінки відповідних величин для кристала каситериту використано принцип адитивності, розроблений спершу для молекул органічних речовин [49], а потім адаптований для кристалів неорганічних речовин з урахуванням різного координаційного оточення атомів всередині та на поверхні кластерних моделей [50]. Згідно цього принципу, молекулярна модель може бути представлена як сукупність атомів або атомних угруповань декількох типів, які різняться координаційним оточенням і, отже, дають різні внески в енергію системи [51]. Оскільки в молекулярній моделі, на відміну від кристала, що моделюється, завжди наявні поверхневі (термінальні) атоми зі зменшеними координаційними числами, для визначення енергетичних характеристик формульної одиниці кристала необхідно використовувати щонайменше дві (або більше) молекулярні моделі, які за кількістю атомів з різною координацією різняться на декілька формульних одиниць кристала.

У кластер $(\text{SnO}_2)_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O} \equiv 8\text{Sn}^{(6)}2\text{Sn}^{(5)}18\text{O}^{(3)}16\text{O}^{(2)}28\text{H}$ входять вісім гекса- та два п'ятикоординованих атома Стануму, вісімнадцять трикоординованих та шістнадцять двокоординованих атомів Оксигену. Згідно принципу адитивності, для розрахунку енергії формульної одиниці SnO_2 , потрібно від енергії кластера $(\text{SnO}_2)_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ відняти енергію кластера $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \equiv 2\text{Sn}^{(5)}2\text{O}^{(3)}6\text{O}^{(2)}8\text{H}$, що складається з двох п'ятикоординованих атомів Стануму та двох трикоординованих і шість двокоординованих атомів Оксигену, для того щоб отримати координаційно стехіометричний набір атомів $(8\text{Sn}^{(6)}16\text{O}^{(3)}10\text{O}^{(2)}20\text{H} \equiv (\text{SnO}_2)_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ притаманний кристалу (див. формулу 4).

$$\frac{8\text{Sn}^{(6)} 2\text{Sn}^{(5)} 18\text{O}^{(3)} 16\text{O}^{(2)} 28\text{H} - 2\text{Sn}^{(5)} 2\text{O}^{(3)} 6\text{O}^{(2)} 8\text{H}}{8\text{Sn}^{(6)} 16\text{O}^{(3)} 10\text{O}^{(2)} 20\text{H}}. \quad (4)$$

Енергію формульної одиниці SnO_2 ($E_{\text{tot}(\text{SnO}_2)}$) знайдено згідно формули (5):

$$E_{\text{tot}(\text{SnO}_2)} = [E((\text{SnO}_2)_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O}) - E((\text{SnO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) - 10 E(\text{H}_2\text{O})] / 8, \quad (5)$$

де $E((\text{SnO}_2)_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O})$, $E((\text{SnO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ та $E(\text{H}_2\text{O})$ – повні енергії відповідних оптимізованих структур при 0 К.

Величина енергії атомізації ($E_{\text{ат}}$) для SnO_2 розраховувалась за формулою (6):

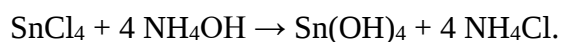
$$E_{\text{ат}} = (E_{\text{tot}(\text{Sn})} + 2E_{\text{tot}(\text{O})}) - E_{\text{tot}(\text{SnO}_2)}, \quad (6)$$

де $E_{\text{tot}(\text{Sn})}$, $E_{\text{tot}(\text{O})}$ – повні енергії атомів Стануму та Оксигену в триплетному стані відповідно і $E_{\text{tot}(\text{SnO}_2)}$ – повна енергія формульної одиниці діоксиду стануму.

Розрахована величина складає 1661 кДж/моль і задовільно відповідає експериментально виміряній питомій енергії атомізації кристалічного SnO_2 (1381 кДж/моль).

Отже, достатнє відтворення експериментально вимірянних характеристик кристалічного діоксиду станума можливе при використанні кластерів, які містять щонайменше 10 атомів Стануму. Але ці ж моделі можуть слугувати зручним інструментом для дослідження властивостей наноструктурних форм SnO_2 .

Важливим є дослідження та встановлення механізмів утворення наноструктурних форм діоксиду стануму. Відомо [52], що одним з найбільш поширених методів одержання наноструктурних форм SnO_2 є гідротермальний синтез, прекурсорами в якому є його гідрооксиди так звані станатні кислоти, які отримують дією водного розчину амоніаку на розчин хлориду олова:



Як правило, виділяють дві індивідуальні форми: α - та β -станатні кислоти, які різняться складом, кислотністю та розчинністю. Спочатку, осаджується α -станатна кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 < n \leq 2$). З часом осад α -станатної кислоти поступово перетворюється на β -станатну кислоту $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1$), втрачаючи воду. При подальшому висушуванні осаду отримують наночастинки SnO_2 [53].

Гідратований діоксид стануму, який є проміжною формою при утворенні наночастинок діоксиду стануму, також знаходить застосування як сорбент для вилучення іонів металів платинової групи, золота, ртуті та міді з водних розчинів і як каталізатор в органічному синтезі [54, 55]. Термічна обробка гідратованого діоксиду стануму дозволяє синтезувати його нанорозмірні форми різної розмірності: одновимірні 1D – нанодроїти, нановолокна, нанострижні, нанотрубки; двовимірні 2D – наноплити; тривимірні 3D – наносфери та дендрити. Ефективність застосування наночастинок діоксиду стануму у різних приладах суттєво залежить від таких факторів як розмір частинок, стехіометричний склад, концентрація домішок, модифікація поверхні тощо.

У роботі [56] показано, що гідратовані форми діоксиду стануму виділені при 50, 120 і 200°C є рентгеноаморфними. Подальше підвищення температури їхнього термолізу супроводжується утворенням кристалічної модифікації діоксиду – каситериту. Рентгеноаморфний гідратований діоксид стануму є гідратованим полімером, містить кінцеві та місткові гідроксо- та оксогрупи, співвідношення яких в індивідуальних частинках змінне і залежить від умов синтезу та температури обробки зразків.

До сьогодні не існує однозначних уявлень щодо співвідношення між структурою та властивостями станатних кислот, впливу ступеня гідратації на їх фізико-хімічні властивості. Механізми росту наноструктурних форм діоксиду стануму також до кінця не з'ясовані.

Для пошуку закономірності утворення наноструктур SnO_2 в роботі [57] проведено систематичне квантовохімічне дослідження механізмів формування найпростіших наноструктур з вихідної форми, $\text{Sn}(\text{OH})_4$. В залежності від типу взаємодії можуть утворюватися різні проміжні структури. Розглянуто три первинні процеси. Перш за все, можливе утворення плоского восьмичленного циклу воднево-зв'язаного комплексу (рис. 3 а). Конденсація двох молекул $\text{Sn}(\text{OH})_4$ веде до утворення димера, в якому наявна ланка $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-$, та до відщеплення молекули води, яка зв'язана з гідрооксильними групами отриманого димера водневими зв'язками, проявляючи протонодонорні та електронодонорні властивості (рис. 3 б). Дві молекули $\text{Sn}(\text{OH})_4$ можуть також утворювати димер (рис. 3 в), в якому два атоми Sn стають п'ятикоординованими, а атоми Оксигену двох гідрооксильних груп – трикоординованими. В утвореному димері наявний чотиричленний цикл $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-$, який присутній в об'ємних кристалічних зразках діоксиду стануму.

Енергетичний ефект та вільна енергія Гіббса розглянутих реакцій наведені в табл. 3, з якої видно, що утворення координаційного димера є найбільш вигідним як енергетично так і термодинамічно, оскільки згадані величини корелюють між собою. Є всі підстави вважати, що подальші перетворення наночастинок будуть призводити до збільшення їхніх розмірів та дегідратації, тобто до поступового утворення альфа- та бета-олов'яних кислот.

Рівноважні структури кластерів $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, що, на нашу думку можуть існувати в розчинах станатних кислот при синтезі наночастинок SnO_2 , наведено на рис. 2.

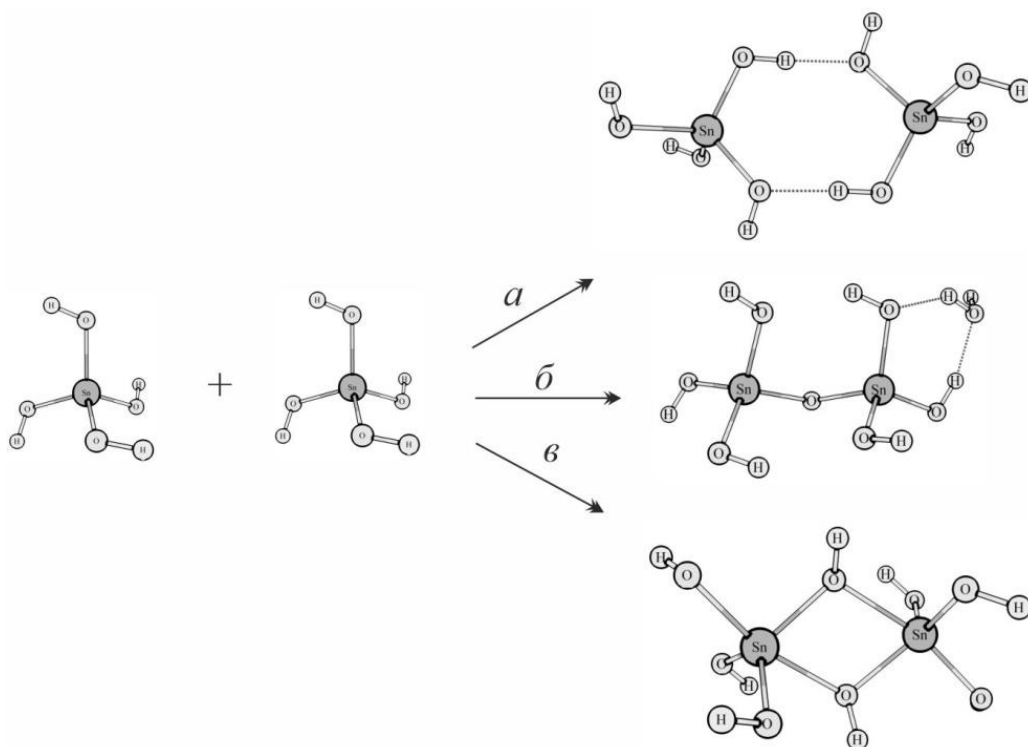


Рис. 3. Можливі продукти взаємодії молекул $\text{Sn}(\text{OH})_4$

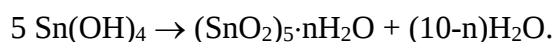
Отже, молекули $\text{Sn}(\text{OH})_4$ схильні утворювати асоціати двох типів: воднево-зв'язані та більш міцні, ковалентні, переходи між якими призводять до появи дистантних містків. Це супроводжується підвищенням координаційних чисел атомів. Як результат, утворюються інтермедіати з пентакоординованими атомами Sn, подальші перетворення яких ведуть до утворення більш щільних структур, які мають ознаки кристалічності, властиві твердофазному SnO_2 .

Таблиця 3. Значення зміни повної енергії ($\Delta E_{\text{реакц}}$) та вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$), кДж/моль реакцій взаємодії двох молекул $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ($T = 298.15 \text{ K}$)

	a	b	c
$\Delta E_{\text{реакц}}$	-63.23	-88.16	-134.86
$\Delta G_{\text{реакц}}$	1.31	-20.70	-66.38

У роботі [58] для пошуку закономірності утворення наноструктур SnO_2 було проведено систематичне квантовохімічне дослідження просторової будови та енергетичних характеристик кластерних моделей наночастинок гідратованих форм діоксиду стануму брутто-формули $[\text{Sn}_5\text{O}_5(\text{OH})_{10}] \equiv (\text{SnO}_2)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, які, як показано експериментально [59], формуються у колоїдному розчині за гідролізу SnCl_4 . Крім того, проаналізовано будову та стабільність молекулярних структур, брутто-склад яких $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ відповідає приєднанню або відщепленню однієї молекули води від згаданої структури. Будова таких кластерів не з'ясована, однак, відомо, що у їхньому складі є фрагменти $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$, $\text{Sn}-\text{OH}-\text{Sn}$ та $\text{Sn}-\text{OH}$, а також виявлено три типи $-\text{OH}$ груп із стехіометрією в порядку зменшення кислотної функції 1:2:2 [59].

Для оцінки стабільності кластерів $(\text{SnO}_2)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розраховано енергію їх утворення (безпосередньо з мономера) згідно реакції:



Із одержаних результатів випливає, що всі виявлені ізомери станумоксанів можна поділити на декілька груп в залежності від брутто-складу та координаційних чисел атомів.

Серед ізомерів брутто-складу $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ енергетично найбільш вигідними є структури із пентакоординованими атомами Стануму (їхня енергія утворення становить близько -100 кДж/моль). Ізомерам із тетракоординованими атомами Стануму відповідає енергія утворення близько -60 кДж/моль.

В ізомерах брутто-складу $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з'являються структури із пентакоординованими та гексакоординованими атомами Стануму (їхня енергія утворення становить близько -90 кДж/моль). Серед них вирізняється ізомер із тетра-, пента- та гексакоординованими атомами Стануму у співвідношенні 2:2:1 (див. рис. 4), який демонструє залежність кислотних властивостей гідроксильних груп від координаційного оточення оксидутворюючого елемента, виявлену експериментально і підтверджену теоретичними розрахунками [60].

Утворення ізомерів складу $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ є енергетично невигідним процесом (енергія утворення становить від +10 до +90 кДж/моль).

Аналіз результатів розрахунків свідчить, що утворення структур із пента- та гексакоординованими атомами Стануму, що передбачає утворення дистантних містків $\equiv \text{Sn} < \text{O} > \text{Sn} \equiv$, енергетично є більш вигідним процесом порівняно з утворенням розгалужених полімерних ланцюгів із ланками $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$, в яких атоми Стануму є тетракоординованими. Це відповідає негативній величині енергії переваги октаедричного кисневого координаційного оточення атома Стануму відносно тетраедричного (-50 кДж/моль) [61].

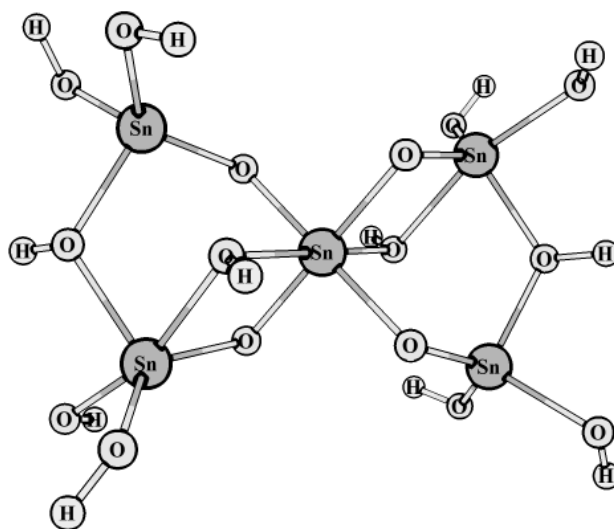


Рис. 4. Рівноважна просторова будова нео-ізомеру $(\text{SnO}_2)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для розробки високоефективних каталізаторів та газових сенсорів особливо важливими є результати дослідження природи активних центрів поверхні, адже їхня кислотність та концентрація визначає характер взаємодії даних наночастинок з молекулами газу оточуючого середовища.

Як відомо на поверхні SnO_2 є два типи кислотних центрів:

- Льюїса – центри апротонного типу (це є координаційно ненасичені чотири та п'ятикоординовані атоми Стануму (рис. 5 а));

- Бренстеда (це кислотні центри протонного типу, а саме нейтральні гідроксильні групи, протоновані гідрооксильні групи та протоновані місткові атоми Оксигену (рис. 5 б)).

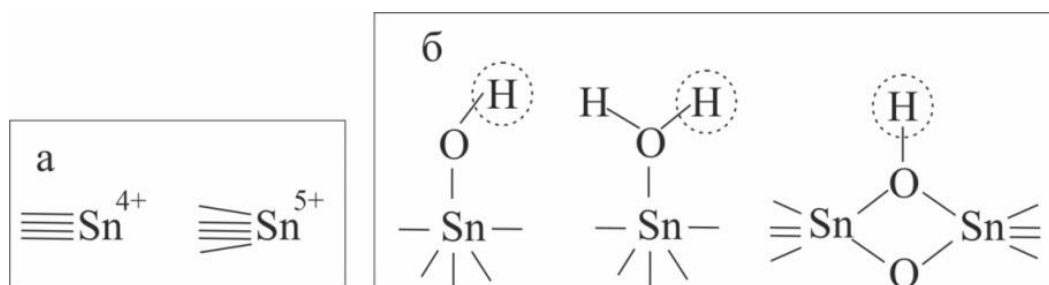


Рис. 5. Моделі кислотних центрів апротонного (а) та протонного (б) типу, що можуть існувати на поверхні наночастинок діоксиду стануму

У роботі [60] проведено розрахунок кислотності активних центрів гідратованих наночастинок діоксиду Стануму із застосуванням моделей кластерів, що містять від 1 до 7 атомів Стануму, де атоми оксидоутворюючого елемента характеризуються різним координаційним оточенням (рис. 6).

Окрім найпростішої моделі $\text{Sn}(\text{OH})_4 \equiv \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2 а та 6 а) розглянуто також кластери $\text{SnO}_5\text{H}_6 \equiv \text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 б) та $\text{SnO}_6\text{H}_8 \equiv \text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 6 в), в яких, за рахунок координації молекули води до атома Стануму, координаційне число останнього зростає до 5 та 6 відповідно. Це зумовило дослідити вплив координаційного числа на властивості активних центрів наночастинок SnO_2 . Для димерів також розглянуто моделі, що містять атоми Стануму з різним координаційним оточенням, а саме $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (з), $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (д) та $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (е) з – 4, 5 і 6 відповідно. В кластерах $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 д) та $(\text{SnO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 е) місткові атоми Оксигену трикоординовані. У всіх трьох випадках, в димерах утворюється чотиричленний цикл $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}-$, що можна розглядати як прояв ознаки кристалічності, оскільки такі мотиви притаманні структурі діоксиду стануму. Довжина координаційного зв'язку між атомами Стануму та Оксигену координованої молекули води у структурах наведених на рис 6. б, 6 в та 6 е (понад 0.22 нм), істотно перевищує відповідне значення для ковалентних $\text{Sn}-\text{O}$ зв'язків (0.194 нм) та координаційних зв'язків між атомами Стануму та Оксигену, якщо останні характеризуються гіпервалентним оточення (0.198 нм).

Для тримерів розглянуто стабільні структури $(\text{SnO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 є) та $(\text{SnO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 ж). У першій з них (рис. 6 є) усі три атоми Sn чотирикоординовані, зв'язані з ними атоми Оксигену – двокоординовані. Для кластера (рис. 6 ж) середній атом Стануму шестикоординований, а два з шести атомів Оксигену навколо нього є трикоординованими.

В кластерах $(\text{SnO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 з) та $(\text{SnO}_2)_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6 и) наявні шестикоординовані та п'ятикоординовані атоми Sn, дво- та трикоординовані атоми О.

Кислотність розглянутих молекулярних моделей оцінювалась трьома способами:

- 1) для оцінки газофазної кислотності розраховували енергію депротонування досліджуваних моделей (табл. 4);
- 2) розраховували енергію адсорбції молекул води, аміаку та гідроксид-іонів на апротонних (неповнокоординованих) атомах Стануму (табл. 5, 6, 7);
- 3) розраховували зміну вільної енергії Гіббса утворення іонних пар на поверхні гідратованих наночастинок SnO_2 при перенесенні протона від поверхневих гідроксильних груп до адсорбованих молекул води.

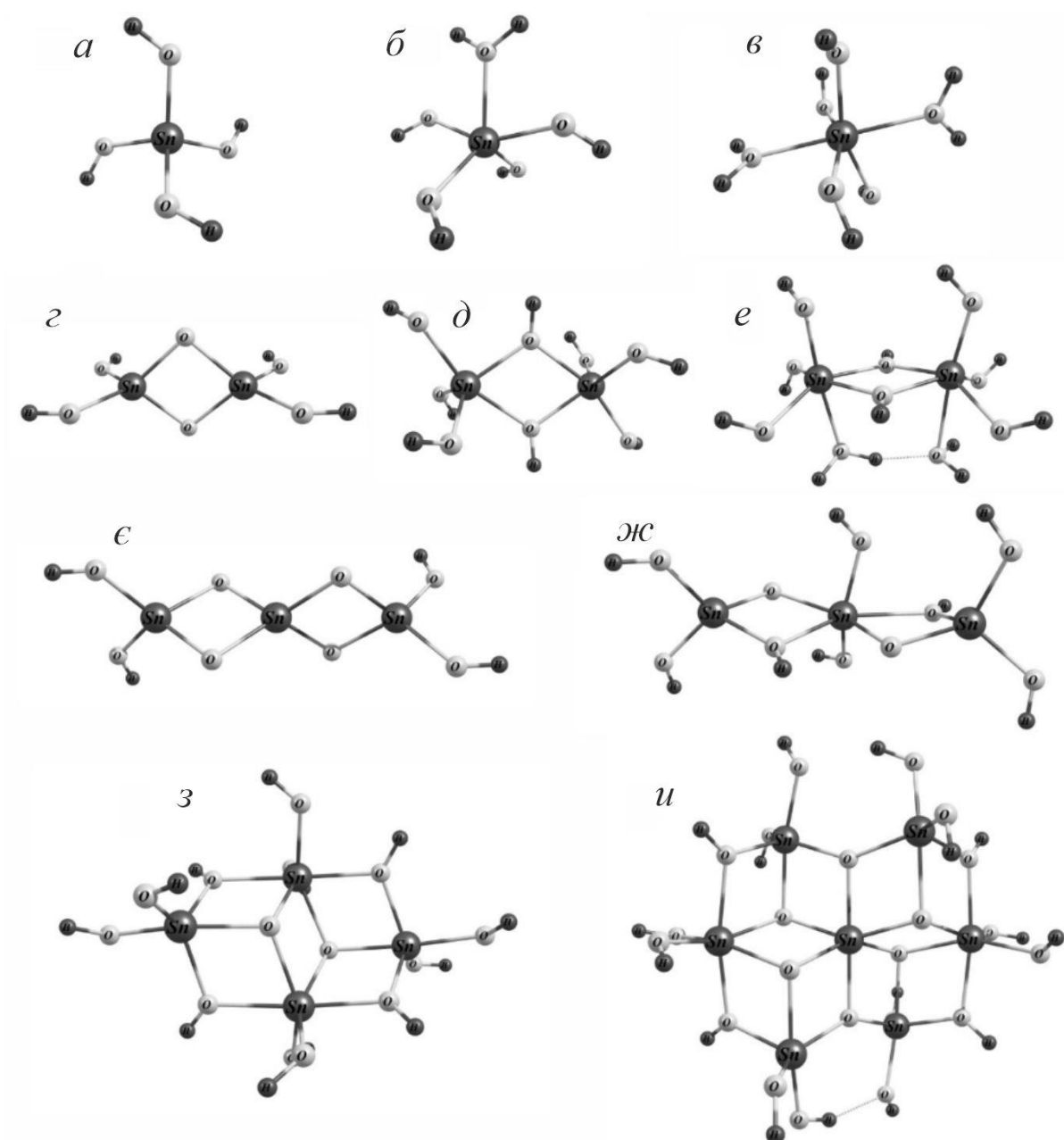


Рис. 6. Оптимізовані структури гідратованих кластерів діоксиду стануму $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, що містять від 1 до 7 атомів Стануму

Із аналізу отриманих енергій газофазного депротонування наведених вище моделей гідратованого діоксиду стануму $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (табл. 4), впливає, що:

- кислотність гідрооксильних груп поступово зростає при збільшенні розміру кластера;
- при координації Sn–OH групи до сусіднього атома Стануму відбувається збільшення її кислотності.

Це добре узгоджується з відомими із літератури експериментальними результатами [62], де, застосовуючи метод інфрачервоної спектроскопії в поєднанні з технікою дифузного відбиття (DRIFT), показано, що на поверхні нанокристалічних зразків SnO_2 місткові гідрооксильні групи Sn–OH–Sn є більш кислими, ніж термінальні Sn–OH групи.

Таблиця 4. Енергія газофазного депротонування (кДж/моль) термінальних та місткових гідроксильних груп гідратованих кластерів діоксиду стануму $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Координаційне число атома Sn		x=1	x=2	x=3	x=4	x=7
4	-OH	1443.6 (рис. 6 а)	1379.9 (рис. 6 з)	1360.6 (рис. 6 є)	—	—
5	-OH	відщеплення H_2O (рис. 6 б)	1420.2 (рис. 6 д)	—	1407.9 (рис. 6 з)	1360.9 (рис. 6 и)
6	-OH	відщеплення H_2O (рис. 6 в)	відщеплення H_2O (рис. 6 е)	1415.0 (рис. 6 ж)	1450.4 (рис. 6 з)	—
	-SnOHSn	—	1332.1 (рис. 6 д)	1295.1 (рис. 6 ж)	1322.6 (рис. 6 з)	1282.0 (рис. 6 и)

Таблиця 5. Газофазна енергія гідратації (кДж/моль) гідратованих кластерів діоксиду стануму $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Координаційне число атома Sn	x=1	x=2	x=3	x=4	x=7
4	-88.16	-99.96	-98.65		
5	-33.58	-49.85	-64.81	-67.43	-97.34

Енергія депротонування координованих до атома Стануму молекул води у випадках рис. 6 б та 6 е становить 1356.2 та 1358.0 кДж/моль відповідно. Як бачимо кислотність OH_2 груп вища за кислотність Sn-OH груп.

Таблиця 6. Газофазна енергія адсорбції (кДж/моль) OH^- аніона на гідратованих кластерах діоксиду стануму $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Координаційне число атома Sn	x=1	x=2	x=3	x=4	x=7
4	-418.75	-483.29	-523.17	—	—
5	—	-452.60	—	-520.03	-533.93

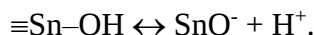
Таблиця 7. Ентальпії адсорбції (кДж/моль) молекули NH_3 на гідратованих кластерах діоксиду стануму $(\text{SnO}_2)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Координаційне число атома Sn	x=2	Експ. [63]
4	-114.68	-124.26
5	-72.59	-61.9 – -88.7

Енергія координації молекул води та гідроксид-аніона (табл. 5 та 6) зростає зі збільшенням розміру кластера. Збільшення координаційного числа атома Стануму зменшує його здатність до зв'язування молекул води та гідроксид-аніона. Отримані в роботі результати добре узгоджуються з експериментальними. Так, досліджуючи хемосорбцію NH_3 на грані SnO_2 (110) із застосуванням методів термодесорбційної та УФ фотоелектронної спектроскопії показано, що кислотні центри чотирикоординованих атомів Стануму є більш сильними в порівнянні з центрами аналогічних п'ятикоординованих атомів [63].

У роботі [60] розраховано термодинамічні і кінетичні характеристики реакції перенесення протона від молекули $\text{Sn}(\text{OH})_4$ до молекул води гідратної оболонки та константу рівноваги pK_a цього процесу. Реакцію депротонування Sn-OH груп розглянуто

на прикладі найпростішої моделі $(\text{Sn}(\text{OH})_4)$ гідратованих наночастинок SnO_2 . Її можна представити наступною схемою:



У роботі [64] наведено експериментальні величини константи кислотної дисоціації поверхневих гідроксильних груп зразків гідратованого діоксиду стануму, одержаного при кислотному або лужному гідролізі солей стануму (IV), яка дорівнює 7.6 (незалежно від способу синтезу).

Моделювання протолітичної рівноваги здійснювалось залученням реакційного комплексу, який складається із молекули $\text{Sn}(\text{OH})_4$ та чотирьох молекул води. Для такого комплексу розглянуто два його стан: молекулярний та стан з розділеними зарядами (рис. 7). При утворенні останнього відбувається перенесення протона від $\text{Sn}-\text{OH}$ групи до молекул води з утворенням іона гідроксонію, що разом із депротонованою станольною групою розміщується у протилежних вершинах тригональної біпіраміди і розділені трьома молекулами води.

Як показано в низці робіт [65 – 67], даний підхід дає результати, які узгоджуються з експериментом для кластерів діоксиду силіцію та ортосилікатної кислоти.

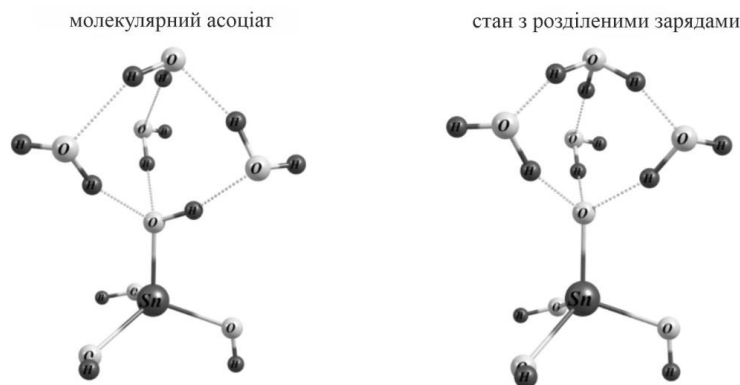


Рис. 7. Просторова будова кластерних моделей адсорбційних комплексів води з кластером $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Величини pK_a в рамках використовуваної моделі було розраховано із використанням різних базисних наборів та методів, зокрема, в межах моделі РСМ для розчинника (табл. 5). Із одержаних даних випливає, що найближче до експериментального значення pK_a ($\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) дають розрахунки методом RHF/SBKJC(dp)/MP2/PCM.

Таблиця 8. Значення зміни повної енергії ($\Delta E_{\text{реакц}}$), вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$) депротонування гідроксильної групи $\text{Sn}(\text{OH})_4$ та теоретичні і експериментальні константи дисоціації pK_a $\text{Sn}-\text{OH}$ груп станатних кислот

Метод розрахунку	$\Delta E_{\text{реакц}}$	$\Delta G_{\text{реакц}}$	pK_a
RHF/SBKJC/MP2	9.4	18.9	3.3
RHF/SBKJC/MP2/PCM	24.9	27.4	4.8
RHF/SBKJC(dp)/MP2	32.3	39.6	6.9
RHF/SBKJC++(dp)/MP2	38.0	39.2	6.9
RHF/SBKJC(dp)/MP2/PCM	37.5	42.7	7.5
Експ. [64]			7.6

ВИСНОВКИ

Таким чином, показано, що застосування молекулярних моделей гіпервалентного діоксиду стануму цілком придатне для напівкількісного відтворення експериментальних характеристик його нанорозмірних форм.

Показано, що загальні закономірності зміни кислотно-основних характеристик поверхні діоксиду стануму в залежності від координаційного оточення активних центрів можуть бути коректно відтворені за допомогою молекулярних моделей порівняно невеликих розмірів. Кислотність протонних та апротонних центрів закономірно зменшується при збільшенні координаційного числа атома Стануму. Розраховані величини енергії депротонування корелюють з експериментальними даними щодо кислотності різних типів гідроксильних груп на поверхні.

Використана в роботі методика розрахунку величини рKa для найменшої моделі дозволяє відтворити експериментальні дані для станатних кислот.

Із викладеного вище випливає, що задовільне відтворення експериментальних характеристик кристалічного діоксиду олова можливе при використанні кластерів, які містять щонайменше 10 атомів стануму.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Alhalili Z.* Metal oxides nanoparticles: general structural description, chemical, physical, and biological synthesis methods, role in pesticides and heavy metal removal through wastewater treatment // *Molecules*. – 2023. – V. 28, N. 7. – P. 3086.
2. *Orlandi M.O.* Tin Oxide Materials. Synthesis, Properties, and Applications. – Elsevier Inc, 2020. – 628 p.
3. *Batzill M., Diebold U.* The surface and materials science of tin oxide // *Prog. Surf. Sci.* – 2005. – V. 79, N. 2–4. – P. 47–154.
4. *Сидоренко Т.В., Полуянська В.В.* Діоксид олова: будова, властивості, застосування та перспективи подальшого дослідження його капілярних властивостей (Огляд) // *Адгезія расплавов и пайка материалов*. – 2015. – Т. 48. – С. 15–48.
5. *Sanon G., Rup R., Mansingh A.* Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films // *Phys. Rev. B. Condens Matter*. – 1991. – V. 44, N. 11. – P. 5672–5680.
6. *Tan L., Wang L., Wang Y.* Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and their optical properties // *J. Nanomater.* – 2011. – V. 2011, N. 23. – P. 1–10.
7. *Das S., Jayaraman V.* SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors // *Prog. Mat. Sci.* – 2014. – V. 66. – P. 112–255.
8. *Dalapati G.K., Sharma H., Guchhait A., Chakrabarty N., Bamola P., Liu Q., Sharma M.* Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review // *J. Mat. Chem. A*. – 2021. – V. 9, N. 31. – P. 16621–16684.
9. *Lee S.-Y., Park K.-Y., Kim W.-S., Yoon S., Hong S.-H., Kang K., Kim M.* Unveiling origin of additional capacity of SnO₂ anode in lithium-ion batteries by realistic ex situ TEM analysis // *Nano Energy*. – 2016. – V. 19. – P. 234–245.
10. *Odani A., Nimberger A., Markovsky B., Sominski E., Levi E., Kumar V.G.* Development and testing of nanomaterials for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. – 2003. – V. 119–121. – P. 517–521.
11. *Xu X., Zhang R., Zeng X., Han X., Li Y., Liu Y., Wang X.* Effects of La, Ce, and Y oxides on SnO₂ catalysts for CO and CH₄ oxidation // *Chem. Cat. Chem.* – 2013. – V. 5, N. 7. – P. 2025–2036.

12. *Liberkova K., Touroude R.* Performance of Pt/SnO₂ catalyst in the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2002. – V. 180, N. 1–2. – P. 221–230.
13. *Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar S.B., Ravishankar R.* Mesoporous tin oxide: an efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis // *Catal. Today.* – 2018. – V. 309. – P. 61–76.
14. *Ray S., Dutta J., Barua A.K.* Bilayer SnO₂:In/SnO₂ thin films as transparent electrodes of amorphous silicon solar cells // *Thin Solid Films.* – 1991. – V. 199, N. 2. – P. 201–207.
15. *Tran V.-H., Ambade R.B., Ambade S.B., Lee S.-H., Lee I.-H.* Low-temperature solution-processed SnO₂ nanoparticles as a cathode buffer layer for inverted organic solar cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9, N. 2. – P. 1645–1653.
16. *Valitova I., Natile M.M., Soavi F., Santato C., Cicoira F.* Tin dioxide electrolyte-gated transistors working in depletion and enhancement modes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9, N. 42. – P. 37013–37021.
17. *Granqvist C.G.* Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2007. – V. 91, N. 17. – P. 1529–1598.
18. *Железняк А.Р., Бакалінська О.М., Бричка А.В., Каленюк Г.О., Карпель М.Т.* Властивості, методи одержання та застосування наноксиду стануму // *Поверхня.* – 2020. – Т. 12, N. 27. – С. 193–230.
19. *Nagirnyak S.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M.* One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials // *Наукові вісті НТУУ «КПІ».* – 2015. – N. 5. – С. 119–128.
20. *Rzaj J.M., Nawaf S.O., Ibrahim A.K.* A review on tin dioxide gas sensor: The role of the metal oxide doping, nanoparticles, and operating temperatures // *World J. Adv. Res. Rev.* – 2022. – V. 14, N. 01. – P. 051–062.
21. *Kumar R., Mamta, Kumari R., Singh V.N.* SnO₂-Based NO₂ gas sensor with outstanding sensing performance at room temperature // *Micromachines.* – 2023. – V. 14, N. 4. – P. 728 (1–13).
22. *Kong Y., Li Y., Cui X., Su L., Ma D., Lai T., Yao L., Xiao X., Wang Y.* SnO₂ nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review // *Nano Materials Science.* – 2022. – V. 4, N. 4. – P. 339–350.
23. *Luo S., Fan J., Liu W., Zhang M., Song Z., Lin C., Wu X., Chu P.K.* Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, N. 6. – P. 1695–1699.
24. *Jin Z., Fei G.T., Cao X.L., Wang X.W.* Fabrication and optical properties of mesoporous SnO₂ nanowire arrays // *J. Nanosci Nanotechnol.* – 2010. – V. 10, N. 8. P. 5471–5474.
25. *Zhang Z., Gao J., Wong L.M., Tao J.G., Liao L., Zheng Z., Xing G.Z., Peng H.Y., Yu T., Shen Z.X., Huan C.H., Wang S.J., Wu T.* Morphology-controlled synthesis and a comparative study of the physical properties of SnO₂ nanostructures: from ultrathin nanowires to ultrawide nanobelts // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20, N. 13. – P. 135605.
26. *Нагірняк С.В.* Наноструктури SnO₂ різної морфології: синтез, властивості, застосування: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.17.01 / Національний технічний університет України Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського – Київ, 2018. – 22 с.
27. *Matysiak W., Tański T., Smok W., Polishchuk O.* Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO₂ 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10, N. 1. – P. 14802.
28. *Pan J., Shen H., Mathur S.* One dimensional SnO₂ nanostructures: synthesis and application // *J. Nanotech.* – 2012. – V. 2012. – P. 1–12.

29. Sain S., Kar A., Patra A., Pradhan S.K. Structural interpretation of SnO₂ nanocrystals of different morphologies synthesized by microwave irradiation and hydrothermal methods // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – V. 16, N. 6. – P. 1079–1090.
30. Hien V.X., Vuong D.D., Chien N.D. Synthesis of tin dioxide nanoparticles and nanorods by hydrothermal method and gas sensing characteristics // *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* – 2011. – V. 27, N. 9. – P. 503–507.
31. Wan W., Li Y., Ren X., Zhao Y., Gao F., Zhao H. 2D SnO₂ Nanosheets: synthesis, characterization, structures, and excellent sensing performance to ethylene glycol // *Nanomaterials.* – 2018. – V. 8, N. 2. – P. 112.
32. Vasiliev R., Kurtina D., Udalova N., Platonov V., Nasriddinov A., Shatalova T., Novotortsev R., Li X., Rumyantseva M. SnS₂ Nanosheets as a template for 2D SnO₂ sensitive material: nanostructure and surface composition effects // *Materials.* – 2022. – V. 15, N. 22. – P. 8213.
33. Ding S., Chen J.S., Qi G., Duan X., Wang Z., Giannelis E.P., Lou X.W. Formation of SnO₂ hollow nanospheres inside mesoporous silica nanoreactors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, N. 1. – P. 21–23.
34. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalyst // *Chem. Rev.* – 1989. – V. 89, N. 1. – P. 199–255.
35. Oviedo J., Gillan M.J. Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 463, N. 2. – P. 93–101.
36. Hong S.-N., Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G., Ri G.-C., Choe C.-S., Han J.-M. Ab initio thermodynamic study of the SnO₂ (110) surface in an O₂ and NO environment: a fundamental understanding of the gas sensing mechanism for NO and NO₂ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18, N. 46. – P. 31566–31578.
37. Агамалян М.А., Унанян А.А., Арутюнян В.М., Саюнц А.Г., Алексанян М.С., Закарян А.А. Исследования взаимодействия H₂O₂ с поверхностью SnO₂ (110) из первых принципов // *Известия НАН Армении, Физика.* – 2020. – Т. 55, N. 3. – С. 358–365.
38. Korotcenkov G., Golovanov V., Brinzari V., Cornet A., Morante J., Ivanov M. Distinguishing feature of metal oxide films' structural engineering for gas sensor applications // *J. Phys.* – 2005. – V. 15. – P. 256–261.
39. Kılıç C., Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂ // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88, N. 9. – P. 095501-1–095501-4.
40. Sensato F.R., Filho O.T., Longo E., Sambrano J.R., Andres J. Theoretical analysis of the energy levels induced by oxygen vacancies and the doping process (Co, Cu and Zn) on SnO₂ (110) surface models // *J. Mol. Struct.* – 2001. – V. 541, N. 1–3. – P. 69–79.
41. Abdulsattar M.A., Abed H.H., Jabbar R.H., Almaroof N.M. Effect of formaldehyde properties on SnO₂ clusters gas sensitivity: A DFT study // *J. Mol. Graph. Model.* – 2021. – V. 102. – P. 107791.
42. Zhao Z., Li Z. First-principle calculations on the structures and electronic properties of the CO-adsorbed (SnO₂)₂ clusters // *Struc. Chem.* – 2020. – V. 31, N. 5. – P. 1861–1867.
43. Ducere J.-M., Hemeryck A., Esteve A., Rouhani M.D., Landa G., Menini P., Tropis C., Maisonnat A., Fau P., Chaudret B. A Computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O gases // *J. Comp. Chem.* – 2011. – V. 33, N. 3. – P. 247–258.
44. Tingting S., Fuchun Z., Weihua Z. Density functional theory study on the electronic structure and optical properties of SnO₂ // *Rare Metal Materials and Engineering.* – 2015. – V. 44, N. 10. – P. 2409–2414.
45. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки.* – 2000. – Т. 18. – С. 25–34.

46. Bandura A.V., Sofo J.O., Kubicki J.D. Derivation of force field parameters for $\text{SnO}_2\text{--H}_2\text{O}$ surface systems from plane-wave density functional theory calculations // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N. 16. – P. 8386–8397.
47. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N. 11. – P. 1347–1363.
48. Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Terebinska M.I., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of acid-base properties of the surface of SnO_2 nanoparticles // *Chem. Phys. Tech. Surf.* – 2023. – V. 14, N 4. – P. 495–503.
49. Cohen N., Benson S.W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93, N. 7. – P. 2419–2438.
50. Гребенюк А.Г., Заец В.А., Горлов Ю.И. Применение методов МЧПДП/3 и МПДП к расчету энтальпии образования твердых тел // *Укр. хим. журн.* – 1995. – Т. 61, N 9. – С. 23–25.
51. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. – 165 с.
52. Xia X. Formation mechanism of porous hollow SnO_2 nanofibers prepared by one-step electrospinning // *eXPRESS Polymer Letters.* – 2012. – V. 6, N. 2. – P. 169–176.
53. Lu W., Schmidt H. Synthesis of Tin oxidehydrate ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) gels and its effects on the hydrothermal preparation of BaSnO_3 powders // *Advanced Powder Technology.* – 2008. – V. 19, N. 1. – P. 1–12.
54. Kőrösi L., Papp S., Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Dékány I. Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2005. – V. 268, N. (1–3). – P. 147–154.
55. Hattori T., Itoh S., Tagawa T., Murakami Y. High Selectivity of CVD $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Studies in surface science and catalysis.* – 1987. – V. 31. – P. 113–123.
56. White D.A., Răutiu R. The sorption of anionic species on hydrous tin dioxide. *Chemical Engineering Journal.* – 1997. – V. 66, N. 2. – P. 85–89.
57. Filonenko O., Grebenyuk A., Lobanov V. Condensation mechanisms of monomeric tin hydroxide molecules and formation of polymorphic stannic acids: a quantum chemical study // 4th International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: Proceedings. (June 26–29th, 2023, Lviv, Ukraine). – P. 47–49.
58. Філоненко О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Структура та відносна стабільність ізомерних форм молекул станумоксанив // Збірник матеріалів VIII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». (2024, Житомир, Україна). – С. 147–148.
59. Трачевський В.В., Прудіус С.В., Милін А.М. Структурно-функціональна самоорганізація системи $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{:Sn(IV)}$ // *Укр. хім. журн.* – 2021. – Т. 87, N. 12. – С. 121–136.
60. Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Terebinska M.I., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of acid-base properties of the surface of SnO_2 nanoparticles // *Chem. Phys. Tech. Surf.* – 2023. – V. 14, N 4. – P. 495–503.
61. Гребенюк А.Г. Дендримери оксанив чотиривалентних елементів як моделі поліморфів їхніх діоксидів // *Поверхня.* – 2021. – Вип. 13(28). – С. 3–14.

62. Pavelko R.G., Daly H., Hardacre C. Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO₂ based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 2639–2647.
63. Abee M.W., Cox D.F. NH₃ chemisorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces // *Surf. Sci.* – 2002. V. 520, N. 1–2. – P. 65–77.
64. Petro N.S., El-Naggar I.M., Shabana E.-S.I., Misak N.Z. On the behaviour of hydrous tin oxide as an ion exchanger: structural features, porous texture, capacity and apparent pK values // *Colloids and Surfaces.* – 1990. V. 49. – P. 219–227.
65. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V. A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 515, N 4–6. – P. 274–277.
66. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Terets M.I. A quantum chemical analysis of dependence of the protolytic properties of silica nanoparticles on the composition and spatial structures of their molecules // *Поверхность.* – 2017. – Вып. 9(24). – С. 28–35.
67. Гребенюк А.Г. Співіснування іонних пар та молекулярних асоціатів у наночастинках неорганічних сполук // *Поверхность.* – 2019. – Т. 11(26). – С. 344–371.

REFERENCES

1. Alhalili Z. Metal oxides nanoparticles: general structural description, chemical, physical, and biological synthesis methods, role in pesticides and heavy metal removal through wastewater treatment. *Molecules*. 2023. **28**(7): 3086.
2. Orlandi M.O. *Tin Oxide Materials. Synthesis, Properties, and Applications*. (Elsevier Inc, 2020).
3. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.* 2005. **79**(2–4): 47.
4. Sidorenko T.V., Poluyanska V.V. Tin dioxide: structure, properties, applications and prospects for further study of its capillary properties. *Adhesion of melts and soldering of mater.* 2015. **48**: 15 [in Ukrainian].
5. Sanon G., Rup R., Mansingh A. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films. *Phys. Rev. B. Condens Matter*. 1991. **44**(11): 5672.
6. Tan L., Wang L., Wang Y. Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and their optical properties. *J. Nanomater.* 2011. **2011**(23): 1.
7. Das S., Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Prog. Mat. Sci.* 2014. **66**: 112.
8. Dalapati G.K., Sharma H., Guchhait A., Chakrabarty N., Bamola P., Liu Q., Sharma M. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review. *J. Mat. Chem. A*. 2021. **9**(31): 16621.
9. Lee S.-Y., Park K.-Y., Kim W.-S., Yoon S., Hong S.-H., Kang K., Kim M. Unveiling origin of additional capacity of SnO₂ anode in lithium-ion batteries by realistic ex situ TEM analysis. *Nano Energy*. 2016. **19**: 234.
10. Odani A., Nimberger A., Markovsky B., Sominski E., Levi E., Kumar V.G. Development and testing of nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*. 2003. **119–121**: 517.
11. Xu X., Zhang R., Zeng X., Han X., Li Y., Liu Y., Wang X. Effects of La, Ce, and Y oxides on SnO₂ catalysts for CO and CH₄ oxidation. *Chem. Cat. Chem.* 2013. **5**(7): 2025.
12. Liberkova K., Touroude R. Performance of Pt/SnO₂ catalyst in the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2002. **180**(1–2): 221.

13. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar S.B., Ravishankar R. Mesoporous tin oxide: an efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catal. Today*. 2018. **309**: 61.
14. Ray S., Dutta J., Barua A.K. Bilayer SnO₂/In/SnO₂ thin films as transparent electrodes of amorphous silicon solar cells. *Thin Solid Films*. 1991. **199**(2): 201.
15. Tran V.-H., Ambade R.B., Ambade S.B., Lee S.-H., Lee I.-H. Low-temperature solution-processed SnO₂ nanoparticles as a cathode buffer layer for inverted organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. **9**(2): 1645.
16. Valitova I., Natile M.M., Soavi F., Santato C., Ciccoira F. Tin dioxide electrolyte-gated transistors working in depletion and enhancement modes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. **9**(42): 37013.
17. Granqvist C.G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007. **91**(17): 1529.
18. Zheleznyak A.R., Bakalinskaya O.M., Brychka A.V., Kalenyuk G.O., Kartel M.T. Properties, methods of obtaining and applying nanoxide of stanum. *Surface*. 2020. **12**(27): 193 [in Ukrainian].
19. Nagirnyak S.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M. One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *J. KPI Science News*. 2015. **5**: 119.
20. Rzaij J.M., Nawaf S.O., Ibrahim A.K. A review on tin dioxide gas sensor: The role of the metal oxide doping, nanoparticles, and operating temperatures. *World J. Adv. Res. Rev.* 2022. **14**(01): 051.
21. Kumar R., Mamta, Kumari R., Singh V.N. SnO₂-Based NO₂ gas sensor with outstanding sensing performance at room temperature. *Micromachines*. 2023. **14**(4): 728.
22. Kong Y., Li Y., Cui X., Su L., Ma D., Lai T., Yao L., Xiao X., Wang Y. SnO₂ nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review. *Nano Materials Science*. 2022. **4**(4): 339.
23. Luo S., Fan J., Liu W., Zhang M., Song Z., Lin C., Wu X., Chu P.K. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO₂ nanowires and nanobelts. *Nanotechnology*. 2006. **17**(6): 1695.
24. Jin Z., Fei G.T., Cao X.L., Wang X.W. Fabrication and optical properties of mesoporous SnO₂ nanowire arrays. *J. Nanosci Nanotechnol*. 2010. **10**(8): 5471.
25. Zhang Z., Gao J., Wong L.M., Tao J.G., Liao L., Zheng Z., Xing G.Z., Peng H.Y., Yu T., Shen Z.X., Huan C.H., Wang S.J., Wu T. Morphology-controlled synthesis and a comparative study of the physical properties of SnO₂ nanostructures: from ultrathin nanowires to ultrawide nanobelts. *Nanotechnology*. 2009. **20**(13): 135605.
26. Nagirnyak S.V. Ph.D (Technology of inorganic substances) Thesis. (Kyiv, 2018) [in Ukrainian].
27. Matysiak W., Tański T., Smok W., Polishchuk O. Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO₂ 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties. *Sci. Rep.* 2020. **10**(1): 14802.
28. Pan J., Shen H., Mathur S. One dimensional SnO₂ nanosructures: synthesis and application. *J. Nanotech.* 2012. **2012**: 1.
29. Sain S., Kar A., Patra A., Pradhan S.K. Structural interpretation of SnO₂ nanocrystals of different morphologies synthesized by microwave irradiation and hydrothermal methods. *Cryst. Eng. Comm.* 2014. **16**(6): 1079.
30. Hien V.X., Vuong D.D., Chien N.D. Synthesis of tin dioxide nanoparticles and nanorods by hydrothermal method and gas sensing characteristics. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 2011. **27**(9): 503.

31. Wan W., Li Y., Ren X., Zhao Y., Gao F., Zhao H. 2D SnO₂ Nanosheets: synthesis, characterization, structures, and excellent sensing performance to ethylene glycol. *Nanomaterials*. 2018. **8**(2): 112.
32. Vasiliev R., Kurtina D., Udalova N., Platonov V., Nasriddinov A., Shatalova T., Novotortsev R., Li X., Rumyantseva M. SnS₂ Nanosheets as a template for 2D SnO₂ sensitive material: nanostructure and surface composition effects. *Materials*. 2022. **15**(22): 8213.
33. Ding S., Chen J.S., Qi G., Duan X., Wang Z., Giannelis E.P., Lou X.W. Formation of SnO₂ hollow nanospheres inside mesoporous silica nanoreactors. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. **133**(1): 21.
34. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalyst. *Chem. Rev.* 1989. **89**(1): 199.
35. Oviedo J., Gillan M.J. Energetics and structure of stoichiometric SnO₂ surfaces studied by first-principles calculations. *Surf. Sci.* 2000. **463**(2): 93.
36. Hong S.-N., Kye Y.-H., Yu C.-J., Jong U.-G., Ri G.-C., Choe C.-S., Han J.-M. Ab initio thermodynamic study of the SnO₂ (110) surface in an O₂ and NO environment: a fundamental understanding of the gas sensing mechanism for NO and NO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. **18**(46): 31566.
37. Agamalyan M.A., Hunanyan A.A., Harutyunyan V.M., Aleksanyan M.S., Sayunts A.G., Zakaryan A.A. Studies of the interaction of H₂O₂ with the SnO₂ (110) surface from first principles // *Izvestia of the National Academy of Sciences of Armenia, Phys.* 2020. **55**(3): 358 [in Russian].
38. Korotcenkov G., Golovanov V., Brinzari V., Cornet A., Morante J., Ivanov M. Distinguishing feature of metal oxide films' structural engineering for gas sensor applications. *J. Phys.* 2005. **15**: 256.
39. Kılıç C., Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.* 2002. **88**(9): 095501.
40. Sensato F.R., Filho O.T., Longo E., Sambrano J.R., Andres J. Theoretical analysis of the energy levels induced by oxygen vacancies and the doping process (Co, Cu and Zn) on SnO₂ (110) surface models. *J. Mol. Struct.* 2001. **541**(1–3): 69.
41. Abdulsattar M.A., Abed H.H., Jabbar R.H., Almaroof N.M. Effect of formaldehyde properties on SnO₂ clusters gas sensitivity: A DFT study. *J. Mol. Graph. Model.* 2021. **102**: 107791.
42. Zhao Z., Li Z. First-principle calculations on the structures and electronic properties of the CO-adsorbed (SnO₂)₂ clusters. *Struc. Chem.* 2020. **31**(5): 1861.
43. Ducere J.-M., Hemeryck A., Esteve A., Rouhani M.D., Landa G., Menini P., Tropis C., Maisonnat A., Fau P., Chaudret B. A Computational chemist approach to gas sensors: modeling the response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O gases. *J. Comp. Chem.* 2011. **33**(3): 247.
44. Tingting S., Fuchun Z., Weihua Z. Density functional theory study on the electronic structure and optical properties of SnO₂. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2015. **44**(10): 2409.
45. Grebenyuk A.G. Molecular models of hypervalent inorganic compounds. *Scientific Notes NaUKMA. Chemical sciences*. 2000. **18**: 25.
46. Bandura A.V., Sofo J.O., Kubicki J.D. Derivation of force field parameters for SnO₂–H₂O surface systems from plane-wave density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(16): 8386.
47. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery

- J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
48. Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Terebinska M.I., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of acid-base properties of the surface of SnO₂ nanoparticles. *Chem. Phys. Tech. Surf.* 2023. **14**(4): 495.
 49. Cohen N., Benson S.W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. *Chem. Rev.* 1993. **93**(7): 2419.
 50. Grebenyuk A.G., Zayets V.A., Gorlov Yu.I. Application of the methods of MPDP/3 and MPDP to the calculation of the enthalpy of formation of solids. *Ukr. chem. journal.* 1995. **61**(9): 23 [in Russian].
 51. Reznitsky L.A. *Chemical bond and transformation of oxides* (M.: Publishing house of Moscow State University, 1991) [in Russian].
 52. Xia X. Formation mechanism of porous hollow SnO₂ nanofibers prepared by one-step electrospinning. *eXPRESS Polymer Letters*. 2012. **6**(2): 169.
 53. Lu W., Schmidt H. Synthesis of Tin oxidehydrate (SnO₂·xH₂O) gelanditseffects on the hydrothermal preparationof BaSnO₃powders. *Advanced Powder Technology*. 2008. **19**(1): 1.
 54. Kőrösi L., Papp S., Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Dékány I. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on SnO₂·nH₂O. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. **268**(1–3): 147.
 55. Hattori T., Itoh S., Tagawa T., Murakami Y. High Selectivity of CVD SnO₂/SiO₂ catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Studies in surface science and catalysis*. 1987. **31**: 113.
 56. White D.A., Răutiu R. The sorption of anionic species on hydrous tin dioxide. *Chemical Engineering Journal*. 1997. **66**(2) 85.
 57. Filonenko O., Grebenyuk A., Lobanov V. Condensation mechanisms of monomeric tin hydro-xide molecules and formation of polymorphic stannic acids: a quantum chemical study. In: *4th International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering»: Proceedings*. (June 26–29th, 2023, Lviv, Ukraine). P. 47.
 58. Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. The structure and relative stability of isomeric forms of staniumoxane molecules. In: *Proceedings of the VIII All-Ukrainian Scientific Conference "Actual Problems of Chemistry: Research and Prospects"*. (2024, Zhytomyr, Ukraine). P. 147 [in Ukrainian].
 59. Trachevsky V.V., Prudius S.V., Mylin A.M. Structural and functional self-organization of the ZrO₂–SiO₂:Sn(IV) system. *Ukr. Chem. J.* 2021. **87**(12): 121 [in Ukrainian].
 60. Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Terebinska M.I., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of acid-base properties of the surface of SnO₂ nanoparticles. *Chem. Phys. Tech. Surf.* 2023. **14**(4): 495.
 61. Grebenyuk A.G. Dendrimers of tetravalent oxanes as models of their dioxide polymorphs // *Surface*. 2021. **13**(28): 3 [in Ukrainian].
 62. Pavelko R.G., Daly H., Hardacre C. Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO₂ based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**: 2639.
 63. Abee M.W., Cox D.F. NH₃ chemisorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO₂ (110) surfaces. *Surf. Sci.* 2002. **520**(1–2): 65.
 64. Petro N.S., El-Naggar I.M., Shabana E.-S.I., Misak N.Z. On the behaviour of hydrous tin oxide as an ion exchanger: structural features, porous texture, capacity and apparent pK values. *Colloids and Surfaces*. 1990. **49**: 219.

65. Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V. A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chem. Phys. Lett.* 2011. **515**(4–6): 274.
66. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Filonenko O.V., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Terets M.I. A quantum chemical analysis of dependence of the protolytic properties of silica nanoparticles on the composition and spatial structures of their molecules. *Surface*. 2017. **9**(24): 28.
67. Grebenyuk A.G. Coexistence of ionic pairs and molecular associates in nanoparticles of inorganic compounds. *Surface*. 2019. **11**(26): 344 [in Ukrainian].

UDC 544.228 : 544.18 (54-31)

DOI: 10.15407/Surface.2024.16.003

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF NANOMATERIALS BASED ON TIN DIOXIDE

O.V. Filonenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 Oleg Mudrak Str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: oksana.filonenko@isc.gov.ua*

The molecular models of tin dioxide nanoparticles containing 1 – 10 metal atoms and can include coordinated or constitutive water were constructed. Their equilibrium spatial structure and electronic structure are calculated using the second-order Möller – Plesset perturbation theory with the SBKJC valence basis set. It is shown that the length of the Sn–O bond in nanoclusters does not depend on their size and the coordination number of Sn atoms, but is determined by the coordination type of neighboring oxygen atoms. Namely, the Sn–O⁽³⁾ bond length (~ 2.10 Å) > the Sn–O⁽²⁾ bond length (~ 1.98 Å). The obtained Sn–O⁽³⁾ bond lengths are in good agreement with the experimental values for crystalline SnO₂ samples (2.05 Å). The calculated atomization energy for SnO₂ is 1661 kJ/mol and satisfactorily corresponds to the experimentally measured specific atomization energy of crystalline SnO₂ (1381 kJ/mol). It was found that a satisfactory reproduction of the experimental characteristics of crystalline tin dioxide is possible when using clusters containing at least 10 tin atoms, for example, (SnO₂)₁₀·14H₂O. Based on the analysis of the energy effects of coordination of water molecules and hydroxide ion, proton removal and proton transfer on the hydrated surface of tin dioxide, quantitative estimates of the acid-base characteristics of the active centers of the SnO₂ surface were made. The dependence of the acidity of hydroxyl groups and coordinated water molecules on the coordination number of the oxygen atom and the neighboring tin atom, as well as on the size of the cluster model, was revealed. It has been shown that the acidity of proton and aprotion centers naturally decreases with increasing coordination number of the tin atom. The methodology used in this work to calculate the pK_a value of the smallest model of the SnO₂·H₂O composition allows us to reproduce the experimental data for stannous acids. The mechanisms of formation of the simplest nanostructures from the initial forms of stannous hydroxide Sn(OH)₄ are proposed. It has been shown that the formation of a dimer (SnO₂)₂·4H₂O by the association of two Sn(OH)₄ molecules is energetically most advantageous. Further transformations of nanoparticles lead to an increase in their size, dehydration, and the formation of denser structures that have crystallinity features inherent in solid-phase SnO₂.

Keywords: SnO₂ nanoparticles, density functional theory, second-order Miller – Plesset perturbation theory, cluster model, acid-base properties, gas-phase acidity, proton transfer.