

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, Л.І. Миронюк
**Будова та морфологія частинок SnO₂, одержаних
пірогенним і рідкофазним методами**

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru, тел: +38 0342 59-60-29*

У роботі досліджувались морфологія та гідратний стан поверхні частинок діоксиду олова, одержаних рідкофазним та пірогенним методами. Рентгенодифрактометричні дослідження отриманих матеріалів виявили, що частинки SnO₂ мають тетрагональну рутилоподібну структуру, причому параметри комірок малих частинок (1,0÷3,5 нм) є суттєво більшими за параметри частинок > 120 нм. Виявлений розмірний ефект пов'язаний з дією на малі частинки Лапласового тиску. Протидія зближенню катіонів Sn⁴⁺ ослаблює їх зв'язок з іонами O²⁻. Зниження симетрії кристалітів малих частинок внаслідок гідратації поверхневих катіонів Sn⁴⁺ приводить до зникнення в ІЧ спектрах SnO₂ смуг при 541 см⁻¹; 424 см⁻¹, які пов'язані з коливанням атомів моди E_g і утворенням нової смуги при 569-573 см⁻¹, обумовленої коливанням атомів моди F_{2g}.

Ключові слова: діоксид олова, інфрачервона спектроскопія, коливні моди, гідратно-гідроксильний покрив, розмірний ефект.

Стаття постуила до редакції 10.11.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Діоксид олова у вигляді дисперсних частинок або плівкового матеріалу знаходить використання в різних галузях науки і техніки. Плівковий діоксид олова застосовується як прозорий контактний електрод плоских дисплеїв [1], сонячних комірок [2]. При додатковому допуванні SnO₂ стає газочувливим [3] і на його основі виготовляють газові сенсори, які здатні виявляти малі кількості NO_x або СО в атмосфері повітря. Дисперсний діоксид олова є ефективним катализатором окислення вуглеводнів у паливних елементах [4,5], із нього виготовляють електроди літєвих джерел струму [6,7], суперконденсаторів [8].

При одержанні діоксиду олова використовують лазерну абляцію [9,10], технологію термічного випаровування матеріалу [11-13], механохімію [14], швидке окиснення металевого олова [15]. Його капсулюють в порах вуглецевого матеріалу [16], наносять на поверхню вуглецевих нанотрубок [17].

Високодисперсний SnO₂ в основному отримують у результаті хімічної конверсії олововмісних речовин. При цьому вихідні прекурсори можуть знаходитись в газоподібному стані або розчиненими в рідкому реакційному середовищі.

При реалізації газофазного методу одержання діоксиду олова в якості прекурсора використовують SnCl₄, SiH₄ [18-20], а при рідкофазних технологіях SnCl₂, SnCl₄, SnCl₄·5H₂O, Sn[OCH(CH₃)₂]₄ [17,21-

23]. У способі, запропонованому авторами [23], сіль SnCl₄·5H₂O (0,05 моль/л) розчиняють у суміші етилового спирту і сечовини (Sn⁴⁺ : CO(NH₂)₂ = 5 ÷ 25). Розчин витримують при температурі 80 °С впродовж 4 годин. Осаджений продукт відділяють від реакційного середовища, висушують при температурі 160-200 °С протягом 20 годин. Після цього його відмивають від адсорбованих домішок водою і висушують у вакуумі при температурі 60 °С. Розмір частинок SnO₂ становить 0,8÷2,2 мкм.

Описані в публікаціях сучасні технології не дозволяють з'ясувати, в якій мірі вибір методу одержання оксидного матеріалу, вихідного прекурсора впливає на фізико-хімічні характеристики SnO₂, особливо на кристалічну будову частинок, їх морфологію, гідратний стан поверхні. Тому в роботі ставилась мета дослідити фізико-хімічні властивості порошкового діоксиду олова, одержаного за різних технологічних умов газофазного та рідкофазного методів.

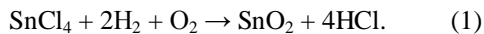
I. Одержання дослідних зразків SnO₂ та методи їх дослідження

При рідкофазному методі одержання SnO₂ вихідними прекурсорами служили солі SnCl₄ і SnCl₄·5H₂O. У першому способі в рідкий SnCl₄ при кімнатній температурі покращинно вмішували 30 % водний розчин NaOH до встановлення рН

реакційного середовища 1,5÷2,0. Одержану суспензію SnO₂ розбавляли дистильованою водою, очікували завершення седиментації частинок, зливали воду над осадком і в такий спосіб відмивали частинки здійснювали 5-6 разів. Після цього продукт концентрували на вакуум-фільтрі, продовжували його промивати до відсутності у стічній воді NaCl і висушували при температурі 110 °C впродовж 2 годин.

У другому способі сіль SnCl₄·5H₂O розчиняли дистильованою водою в масовому співвідношенні 1 ÷ 1,6. У розчин солі при перемішуванні вводили 30 % водний розчин NaOH до встановлення рН реакційного середовища 3,5÷4,0. Осаджений SnO₂ промивали дистильованою водою до відсутності в ній слідів NaCl і сушили при температурі 110 °C протягом 2 годин.

У третьому способі порошок SnO₂ отримували методом спалювання пари SnCl₄ у воднево-повітряному полум'ї. Процес одержання діоксиду олова включав випаровування тетрахлориду олова, транспортування пари SnCl₄ нагрітим азотом у пальниковий пристрій, в якому вона змішувалася з воднем і гарячим повітрям. Гомогенну реакційну газову суміш подавали в реактор, у якому згорання водню забезпечувало утворення водяної пари і гідроліз молекул SnCl₄ при температурі 1150-1250 °C за хімічними рівняннями



Температура в центрі реакційної камери становила 600-750 °C. При одержанні 1 кг SnO₂ питома витрата SnCl₄ складала 1,73 кг.

При спалюванні SnCl₄ зі швидкістю 30 л · год⁻¹ у пальниковий пристрій подавали 43 нм³ водню та 266 нм³ повітря.

Утворені частинки SnO₂ відділялися від газоподібних продуктів реакції з допомогою циклонів і очищалися від адсорбованих молекул HCl в апараті «кип'ячого шару» вологим повітрям при температурі 400-450 °C.

Для реалізації зазначеного способу використовували дослідно-виробничу технологічну лінію, призначену для одержання із SiCl₄ так званого пірогенного кремнезему.

Рентгенографування дослідних зразків діоксиду олова проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано.

Усереднений за об'ємом розмір областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (ОКР) дослідних матеріалів у напрямку, перпендикулярному до групи площин із індексами (hkl), визначали за рівнянням Шеррера [24]:

$$\langle d \rangle = \frac{0,9I}{b_s \cos q}, \quad (2)$$

де b_s – інтегральна ширина дифракційного рефлексу, уширення якого зумовлене впливом дисперсності зразка; λ – довжина хвилі рентгенівського

випромінювання; θ – кут між дифрагованим і падаючим променями.

Симуляційне відтворення форми ОКР здійснювали за методикою Рітвелда [25]. Прийнято за основу, що рефлекси на дифрактограмах досліджуваних матеріалів та базового зразка є згорткою компонентів у формі аналітичних функцій Гауса та Лоренца.

У якості базового зразка, використали діоксид олова з розмірами кристалітів 3÷10 мкм. Повна ширина на половині висоти його дифракційного рефлексу на куті $2\theta = 26,634^\circ$ становила $0,367^\circ$.

Апроксимацію дифракційного профілю рефлексів здійснювали суперпозицією псевдо-Войтівських функцій за методикою Томсона-Кокса-Хастінга [26].

Вклад розміру та форми $\beta_{\hat{H}}$ в інтегральну ширину рефлексу з дифракційним вектором \hat{H} розраховували за формулою

$$\beta_{\hat{H}} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{hkl} a_{hkl} y_{hkl}(\Theta_{\hat{H}}, \Phi_{\hat{H}}), \quad (3)$$

де $y_{hkl}(\Theta_{\hat{H}}, \Phi_{\hat{H}})$ – дійсні частини сферичних гармонік, розрахованих за методикою [27]. Аргументами зазначеної функції є сферичні координати вузла оберненої ґратки $\Theta_{\hat{H}}, \Phi_{\hat{H}}$ на поверхні сфери Евальда з радіусом $|\hat{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Числові коефіцієнти a_{hkl} визначалися за Лауе-класом симетрії кристалічної ґратки досліджуваного матеріалу.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) зразків діоксиду олова записували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20 x 5 мм².

Питома поверхню (S_p) синтезованих порошоків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 6 %.

Морфологію частинок SnO₂ досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) – прилади JEM-100 CX II та JSM 2100F. Прискорююча напруга при роботі ТЕМ становила відповідно 100 кВ та 200 кВ.

Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (синхронний термоаналізатор NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, ФРН) при швидкості нагрівання 10 град · хв⁻¹.

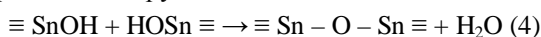
II. Результати дослідження та їх обговорення

Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків SnO₂, одержаних за різних технологічних умов, приведені в таблиці 1. Велика насипна маса

порошкового продукту, одержаного у дослідах 1 та 2 засвідчує, що частинки діоксиду олова знаходяться в агрегатованому (зрошеному) стані. За зображенням частинок, одержаних з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа в дослідному зразку 1, їх розміри становлять $1,0 \div 3,0$ нм (рис. 1,а), а в зразку 2 – $1,8 \div 3,5$ нм.

Розміри частинок SnO_2 , одержаних пірогенним методом (зразок 3), складають 10-150 нм. Основна їх маса має розмір $120 \div 180$ нм (рис. 1,б). Наявність дрібних і великих частинок в порошковому матеріалі засвідчує, що вони утворилися в результаті коагулювання і коалесценції в полум'ї малих первинних частинок. Час перебування в реакційній камері та температура в ній $600\text{-}750^\circ\text{C}$ виявилися достатніми для спікання малих і рекристалізації вже спечених великих частинок SnO_2 .

Частинки пірогенного продукту не містять сорбованих форм води. Втрата маси після прожарювання матеріалу при температурі 1000°C становить всього 0,3%. Водночас малі частинки SnO_2 , одержані методом рідкофазного осадження, містять гідратно-гідроксильний покрив. Дериватографічний аналіз дослідного зразка 1 (рис. 2) засвідчує, що при його нагріванні від температури 20°C до температури 190°C втрачається 9,5% фізично адсорбованої води. На диференціально-гравіметричній залежності (крива 2) максимальна швидкість її втрати реєструється при температурі 110°C . Подальший нагрів порошкового матеріалу теж супроводжується втратою води, яка утворюється при конденсації поверхневих гідроксильних груп



унаслідок спікання малих частинок SnO_2 . У температурному інтервалі $190\text{-}470^\circ\text{C}$ її втрачається 4,5%, а в інтервалі $470\text{-}800^\circ\text{C}$ – 0,5%.

Температура плавлення SnO_2 становить 1625°C [28] і він рахується жаростійким матеріалом.

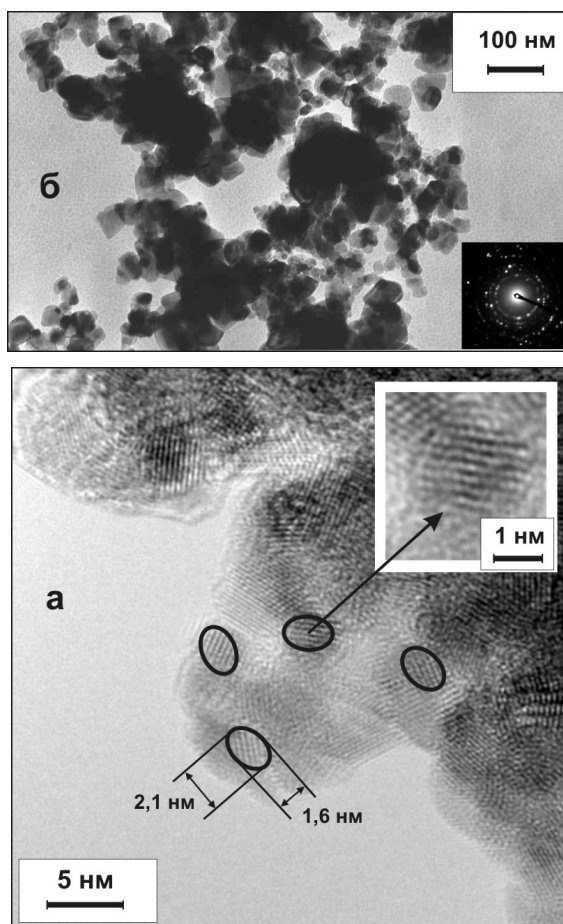


Рис. 1. Зображення частинок SnO_2 , одержаних рідкофазним методом за технологічних умов способом 1 (а) та пірогенним методом (б). У нижньому куті рисунку б приведена електроннограма порошкового матеріалу.

Однак малі частинки осадженого продукту надзвичайно активно намагаються зменшити свою поверхневу енергію в результаті спікання вже при температурі вище 190°C . На диференціально-

Таблиця 1

Умови одержання дослідних зразків SnO_2 та їх аналітичні характеристики

№ дослідного зразка	Найменування прекурсора	Середовище зародження та росту частинок	pH	Температура реакційного середовища, $^\circ\text{C}$	$S_n, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Насипна маса частинок, $\text{кг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Втрата маси при температурі 1000°C , %	Розміри частинок за даними ТЕМ, нм	Лапласовий тиск, $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$
1	SnCl_4	рідкий прекурсор	$1,0 \div 2,5$	18-40	186	1,42	15,5	$1,0 \div 3,0$	69300*
2	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	водний розчин	$3,5 \div 4,0$	18-30	92	1,87	10,8	$1,8 \div 3,5$	23120**
3	SnCl_4	воднево-повітряне полум'я	-	$1100 \div 1250$	16	0,24	0,3	$10 \div 180$	3,5***

* – діаметр частинки 1 нм; ** – діаметр частинки 3 нм; *** – діаметр частинки 10 нм.

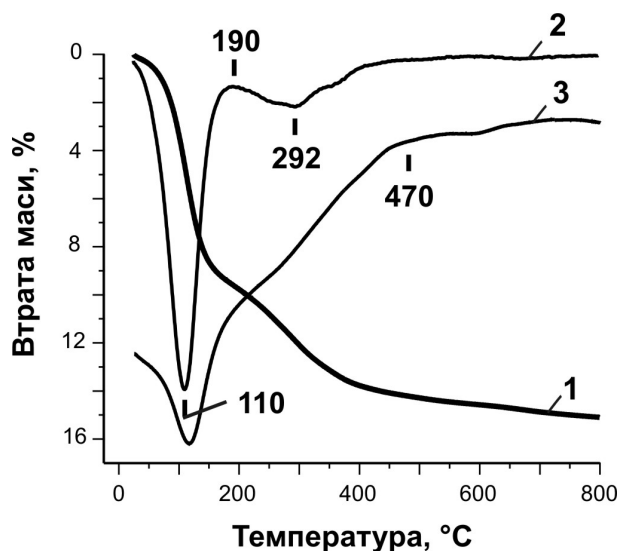


Рис. 2. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна залежності (3) дериватографічного аналізу частинок SnO₂ дослідного зразка 1.

термічній залежності (крива 3) конденсаційний процес малих частинок в температурному інтервалі 190-470 °C супроводжується виділенням теплової енергії.

На графічній залежності питомої поверхні частинок зразка 1 від температури прожарювання (рис. 3) можна бачити, що спочатку при зростанні температури від 20 °C до температури 200 °C S_n навіть зростає через вивільнення адсорбованої води, а вище вказаної температури вона різко спадає і при температурі 600 °C становить $40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Кристалічна структура SnO₂ є тетрагональною, а її просторова група $P4_2/mnm$. Структурним аналогом даного матеріалу є діоксид титану рутильної модифікації. Структурним елементом в атомній будові діоксиду олова є поліедр SnO₆. У структурі рутильного типу реалізується щільна гексагональна упаковка іонів кисню, в якій тільки половина октаедричних пустот зайнята катіонами. Октаедри SnO₆ в оксидному матеріалі об'єднуються в ланцюжки витягнуті, в кристалографічному

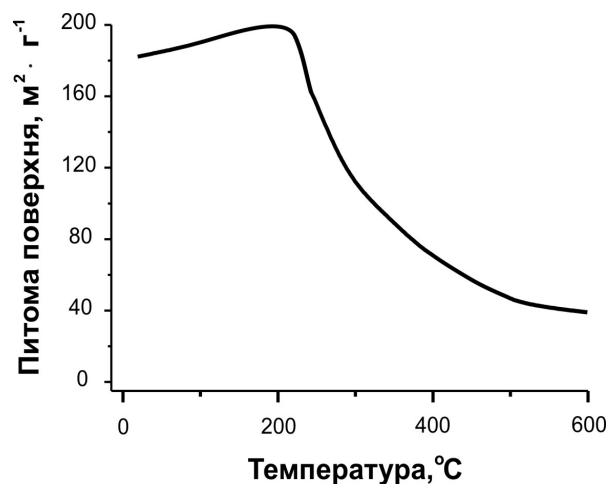


Рис. 3. Залежність питомої поверхні частинок діоксиду олова (дослідний зразок 1) від температури прожарювання.

напрямку *c*. Кожний октаедр SnO₆ має по два спільні ребра з сусідніми октаедрами.

Рентгенограми дослідних зразків SnO₂ представлені на рис. 4, а структурні характеристики матеріалів в таблиці 2.

Симуляційне відтворення форми областей когерентного розсіювання в дослідних зразках 1 та 2 за їх дифрактографічними рефlekсами виявили, що вони є еліпсоїдами з напрямком основної осі [111]. Лінійні розміри еліпсоїдів вздовж зазначеної осі (*L*) становлять 1,6 нм – для зразка 1 і 2,1 нм – для зразка 1, а їх діаметр (*d*) рівний відповідно 1,0 та 1,6 нм. За формою та розмірами ОКР осадженого SnO₂ відповідають нанокристалітам, зображення яких вдається розрізнити з допомогою ТЕМ (рис. 1, а).

Порівнюючи структурні характеристики малих частинок розміром $1 \div 3,5$ нм в дослідних зразках 1, 2 з характеристиками частинок розміром $10 \div 180$ нм в зразку 3 можна виявити відмінність у значеннях параметрів кристалічних комірок. У малих частинках реєструється зростання розмірів комірки. Значення параметра *a* збільшується в середньому на 0,55%, а параметра *c* – на 0,69%.

Таблиця 2

Структурні характеристики дослідних зразків SnO₂

№ дослідного зразка	Розміри ОКР, нм	Структурні характеристики матеріалу		
		параметри комірки, нм	довжина зв'язку Sn–O в октаедрах SnO ₆ , нм	рентгенівська густина, кг · дм ⁻³
1	d = 1,0 L = 1,6	a = $0,475837 \pm 2,60 \cdot 10^{-5}$ c = $0,320405 \pm 1,93 \cdot 10^{-5}$	$l_1 = 0,20619$ $l_2 = 0,20666$	6,897
2	d = 1,6 L = 2,1	a = $0,475869 \pm 1,68 \cdot 10^{-5}$ c = $0,318709 \pm 1,20 \cdot 10^{-5}$	$l_1 = 0,20554$ $l_2 = 0,20667$	6,932
3	~ 5000	a = $0,473221 \pm 0,17 \cdot 10^{-5}$ c = $0,318222 \pm 0,13 \cdot 10^{-5}$	$l_1 = 0,20490$ $l_2 = 0,20552$	7,021

l_1 – відстань від Sn⁴⁺ до O²⁻ в екваторіальній площині, а l_2 – відстань від катіону олова до полярних іонів кисню.

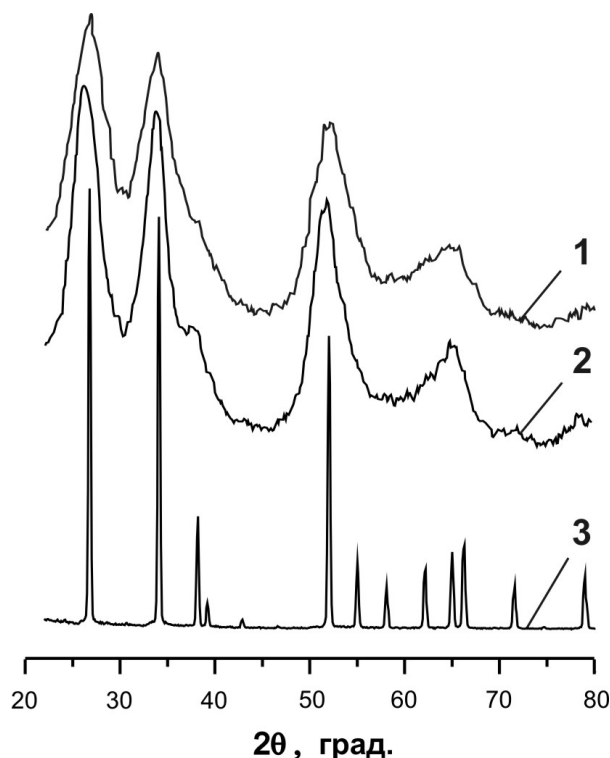


Рис. 4. Рентгенограми дослідних зразків SnO₂, одержаних осадженням за умов способу 1 (1), способу 2 (2) та пірогенним методом (3).

Дане явище приводить до зменшення рентгенівської густини матеріалу (таблиця 2). Специфічність будови SnO₂ проявляється ще й в тому, що довжина зв'язку Sn–O в екваторіальній площині октаедрів SnO₆ є коротшою за відстань від Sn⁴⁺ до полярних іонів O²⁻. Деформованість кисневих октаедрів є характерною для оксидів металів з рутилоподібною структурою.

В октаедрах SnO₆ зразків 1, 2 довжина зв'язку Sn–O в екваторіальній площині є більшою на 0,63%, а відстань Sn⁴⁺ до полярних іонів кисню на 0,55% при порівнянні з октаедрами зразка 3 (див. таблицю 2).

Збільшення параметрів комірки і відповідно довжини зв'язку Sn–O в малих частинках діоксиду олова пов'язане із Лапласовим тиском, який виникає внаслідок дії поверхневого натягу. Величина Лапласового тиску P визначається за рівнянням:

$$P = \frac{2\sigma}{r}, \quad (5)$$

де σ – поверхневий натяг, а r – радіус.

За даними [29] середнє значення поверхневої енергії для частинок SnO₂ при температурі 20 °C становить 1,7 Дж · м⁻². Перерахунок даного значення на розмірність поверхневого натягу дає величину 0,17 кгс · м⁻¹. Лапласовий тиск в частинках діаметром 3 нм становить 23120 кгс · см⁻², а в частинках діаметром 10 нм – 3,5 кгс · см⁻² (таблиця 1). Великий Лапласовий тиск обумовлює зближення іонів Sn⁴⁺ в малих частинках SnO₂. Перерозподіл сил у ґратці пов'язаний з протидією щодо зближення катіонів і обумовлює ослаблення зв'язку Sn–O.

Здатність поглинати інфрачервоне випромінювання залежить від сумарної зміни дипольного моменту молекул речовини при обертовому або коливальному русі.

Методи теорії груп дозволяють аналітично розрахувати кількість коливних мод та активність нормальних коливань молекул для кожного типу симетрії. Симетричні коливання окремої молекули або групи атомів речовини по відношенню до осі симетрії відносять до типу А. Нижній індекс або штрих вверху позначення вказує на підтип в градації коливних мод. Асиметричні коливання відносять до типу В, два рази вироджені – до типу Е, а тричі вироджені – до типу F.

Незвідне представлення коливних мод рутилу має вигляд [30]:

$$\Gamma_{\text{rut}} = A_{1g}(\text{КР}) + A_{2g}(\text{іа}) + B_{1g}(\text{КР}) + B_{2g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + A_{2u}(\text{ІЧ}) + 2B_{1u}(\text{іа}) + 3E_u(\text{ІЧ}), \quad (6).$$

У дужках позначення КР, ІЧ засвідчує активність коливних мод відповідно у спектрах комбінаційного розсіювання монохроматичного випромінювання та в спектрах немонохроматичного випромінювання. Неактивні моди позначаються іа.

Моди, пов'язані з симетричними A_{2u} та асиметричними двічі виродженими 3 E_u коливаннями іонів групування SnO₆ дослідних зразків діоксиду олова, розміщені в довгохвильовій частині ІЧ спектру, а саме в частотному інтервалі 700-300 см⁻¹. Автори [22], досліджуючи нанокристалічні частинки SnO₂, реєстрували в ІЧ спектрах поглинання з максимумами при 650; 540; 430 та 322 см⁻¹, однак не здійснили їх віднесення до певних коливних мод. В ІЧ спектрі

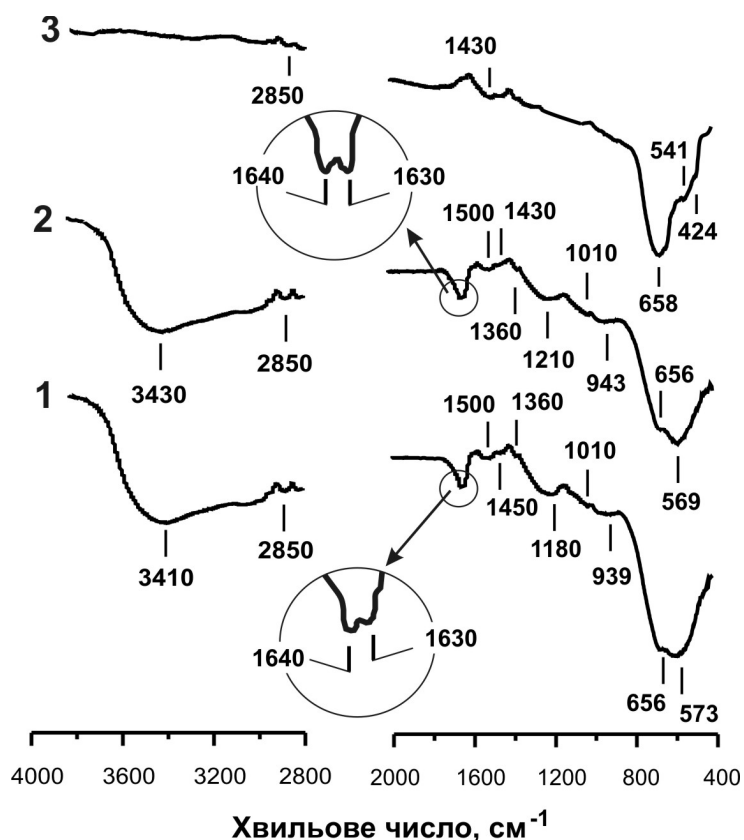


Рис. 5. ІЧ спектри дослідних зразків SnO₂ одержаних осадженням за умов способу 1 (1), способу 2 (2) та пірогенним методом (3).

негідратованого дослідного зразка 3, одержаного пірогенним методом, смуга поглинання з максимумом при 658 см⁻¹ є найбільш інтенсивною в порівнянні зі смугами при 541 та 424 см⁻¹. У спектрах 1, 2 гідратованого SnO₂ максимум вказаної смуги зміщується в сторону довгих хвиль лише на 2 см⁻¹. Водночас у спектрах дослідних зразків 1, 2 смуги з максимумом при 541 та 424 см⁻¹ зникають і виникає інтенсивна смуга з максимумом при 569 см⁻¹ у спектрі 2 і 574 см⁻¹ у спектрі 1 (рис. 5). Отож смугу поглинання з максимумом при 658-656 см⁻¹ ми пов'язуємо з симетричними коливаннями атомів групування SnO₆ – мода A_{2u}, а смуги з максимумом при 541 і 424 см⁻¹ у спектрі пірогенного SnO₂ – з двічі виродженими коливаннями атомів – мода 3E_u.

Однак постає питання: з чим пов'язане зникнення смуг при 541 і 424 см⁻¹ у спектрах зразків 1, 2 та утворення нової інтенсивної смуги при 569-573 см⁻¹?

Зазначене явище обумовлене малими розмірами частинок і гідратованим станом поверхні.

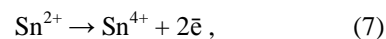
Вода на поверхні частинок дослідних зразків 1, 2, а саме валентні коливання O–H зв'язку реєструється в спектрах широкою смугою з максимумом при 3430-3410 см⁻¹. Деформаційним коливанням даного зв'язку належить слабка за інтенсивністю смуга при 1640 см⁻¹. В частинках SnO₂ діаметром 1 нм у поверхневому шарі товщиною, рівною довжині зв'язку Sn–O (l₁ = 0.20619 нм), міститься 78% атомів оксидного матеріалу. Оскільки довжина зв'язку Sn–O в

поверхневих групуваннях ≡ SnOH є коротшою у порівнянні з даною довжиною у містках ≡ Sn–O–Sn ≡ в об'ємі частинки, очевидно, що симетрія ґратки на поверхні малих частинок порушується. За таких умов набувають активності коливання тричі виродженої моди F_{2u}. Їм очевидно й належить смуга з максимумом при 573-579 см⁻¹ у спектрі дослідних зразків 1 та 2.

Автори [31,32] смуги з максимумами при 1045 та 1190 см⁻¹ в ІЧ спектрі SnO₂ пов'язують з адсорбцією іонів кисню O₂⁻ на іонних центрах Sn²⁺ та Sn⁴⁺. Перед контактуванням з кисневою атмосферою зразки діоксиду олова висушували 10 годин при температурі 110 °С, а потім прожарювали при температурі 450 °С.

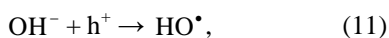
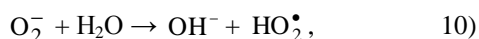
Слабкі за інтенсивністю смуги при 939-943 см⁻¹ та 1180-1210 см⁻¹ у спектрах дослідних зразків 1 та 2 ми відносимо до коливання зв'язку O–O в групуванні ≡ Sn(IV)O₂H, а смугу при 1010 см⁻¹ до коливання зазначеного зв'язку в озонідному групуванні ≡ Sn(IV)O₃H. Смуга з максимумом при 1630 см⁻¹ пов'язана з деформаційними коливаннями зв'язку O–H в групуванні ≡ Sn(IV)O₂H.

Утворення озонідів обумовлене наявністю на поверхні частинок SnO₂ іонів Sn²⁺. При висушуванні дослідних зразків здійснюється перехід Sn²⁺ в Sn⁴⁺. Цей процес супроводжується передачею від Sn²⁺ двох електронів адсорбованим молекулам кисню:

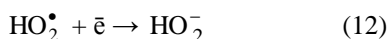




Іони O_2^- реагують з молекулами адсорбованої води, утворюючи радикали HO_2^\bullet та HO^\bullet , згідно реакцій:



а вони в свою чергу приймають участь у перебігу наступних реакцій:



Утворені іони взаємодіють з катіонами Sn^{4+} і забезпечують формування на поверхні SnO_2 озонідних групувань $\equiv \text{SnO}_2\text{H}$ та $\equiv \text{SnO}_3\text{H}$.

Інші слабкі за інтенсивністю смуги пов'язані з адсорбцією на поверхні частинок діоксиду олова олефінових нітросполук (2850 ; 1500 ; 1360 cm^{-1}), карбонатних іонів CO_3^{2-} (1450 - 1410 cm^{-1}) [33].

Висновки

Діоксид олова, одержаний в результаті реакційної взаємодії SnCl_4 або $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з водним розчином гідроксиду натрію, є високогідратованим продуктом з розміром частинок $1,0 \div 3,5 \text{ nm}$. За умов пірогенного методу, що базується на спалюванні SnCl_4 у воднево-повітряному полум'ї, утворюється діоксид олова, що не містить сорбованих форм води. Однак висока активність малих частинок SnO_2 щодо спікання при температурі вище 200°C не дозволяє отримувати даним методом малі частинки. Розмір основної маси частинок діоксиду олова лежить в межах 120 - 180 nm .

Рентгенодифрактометричні дослідження отриманих матеріалів виявили, що частинки SnO_2 мають тетрагональну ругілоподібну структуру, причому параметри комірок малих частинок ($1,0 \div 3,5 \text{ nm}$) є суттєво більшими за параметри частинок з розміром більше 120 nm .

Виявлений розмірний ефект пов'язаний з дією на малі частинки діоксиду олова Лапласового тиску. Протидія зближенню іонів Sn^{4+} ослаблює їх зв'язок з іонами O^{2-} . Зниження симетрії кристалічної структури малих частинок внаслідок гідратації поверхневих Sn^{4+} приводить до зникнення в ІЧ спектрах SnO_2 смуг при 541 cm^{-1} і 424 cm^{-1} , які пов'язані з двічі виродженими коливаннями атомів моди E_u і утворенням нової смуги при 569 - 573 cm^{-1} , обумовленої коливаннями атомів моди F_{2u} .

Присутність на поверхні діоксиду олова озонідних групувань $\equiv \text{SnO}_2\text{H}$ та $\equiv \text{SnO}_3\text{H}$ пов'язана з окисненням Sn^{2+} до Sn^{4+} , адсорбцією молекул кисню, їх конверсією в O_2^- та O_2^{2-} і утворенням за участю води аніонів HO_2^- та HO_3^- .

Робота виконана у рамках грантової підтримки НОЦ «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (проект №UKXZ-9200-IF-08).

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Миронюк Л.І. – здобувач кафедри органічної та аналітичної хімії.

- [1] C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj. Inorganic nanowires // *Progr. Solid State Chem.*, **31**, pp. 5-147 (2003).
- [2] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications // *Adv. Mater.*, **15**, pp. 353-389 (2003).
- [3] M. Law, J. Goldberger, P. Yang. Semiconductor nanowires and nanotubes // *Ann. Rev. Mater. Res.*, **34**, pp. 83-122 (2004).
- [4] K. Kaki, K. Matsubara, K. Ke, Y. Yamazaki Self-organized Pt/SnO₂ electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes // *Electrochem. Solid-. State Lett.*, **8**(10), pp. A489-A491 (2005).
- [5] K. Ke, K. Waki. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-supported Pt/SnO_x nano-composites as catalysts for electro-oxidation of methanol // *J. Electrochem. Soc.*, **154**(3), pp. A207-212 (2007).
- [6] J. Xie, V.K. Varadan. Synthesis and characterization of high surface area tin oxide/functionalized carbon nano-tubes composite as anode materials // *Mater. Chem. Phys.*, **91**(2-3), pp. 274-280 (2005).
- [7] C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho, and B.Park. Critical size of a nano SnO₂ electrode for Li-secondary battery. *Chem. Mater.*, **17**(12), pp. 3297-3301 (2005).
- [8] F. Li, J. Song, H. Yang, S. Gan, Q.Zhang, D. Han, A. Ivaska and L. Niu. One-step synthesis of graphene/SnO₂ nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors // *Nanotechnology*, **20**(45), pp. 455602-455608 (2009).
- [9] J. Hu and Y. Bando. Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO₂ ribbons // *Adv. Funct. Mater.*, **13**(6), pp. 493-496 (2003).
- [10] Z. Liu, D. Zhang S. Han, C. Li, T. Tang, W. Jin, X. Liu, B. Lei, C. Zhou. Laser ablation synthesis and electronic transport studies of tin oxide nanowires // *Adv. Mater.*, **15**(20), pp. 1754-1757 (2003).
- [11] C. Xu, G. Xu, Y. Liu, X. Zhao, G. Wang. Preparation and characterization of SnO₂ nanorods by thermal decomposition of SnC₂O₄ precursor // *Scripta Mater.*, **46**(11), pp. 789-794 (2002).
- [12] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang. Nanobelts of semiconducting oxides // *Science*, **291**, pp. 1947-1949 (2001).

- [13] Y. Chen, X. Cui, K. Zhang, D. Pan, S. Zhang, B. Wang, J.G. Hou. Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of SnO₂ nanowires by lower-temperature evaporation // *Chem. Phys. Lett.*, **369**(1-2), pp. 16-20 (2003).
- [14] J.S. Lee, S.K. Sim, B. Min, K. Cho, S.W. Kim and S. Kim. Structural and optoelectronic properties of SnO₂ nanowires synthesized from ball-milled SnO₂ powders // *J. Cryst. Growth*, **267**(1-2) 145-149 2004.
- [15] X.L. Ma, Y. Li, Y.L. Zhu. Growth mode of the SnO₂ nanobelts synthesized by rapid oxidation // *Chem. Phys. Lett.*, **376**(5-6), pp. 794-798 (2003).
- [16] P. Nguyen, H.T. Ng, J. Kong A.M. Cassell, R. Quinn, J. Li, J. Han, M. McNeil, and M. Meyyappan. Epitaxial directional growth of indium-doped tin oxide nanowires arrays // *Nano Lett.*, **3**(7), pp. 925-928 (2003).
- [17] J.M. Stencel. *Raman spectroscopy for catalysis*. Van Nostrand Reinhold, New York, 240 p. (1989).
- [18] F. Paraguay-Delgado, W. Antnez-Flores, M. Miki-Yoshida, A. Aguilar-Elguezaba, P. Santiagol. Structural analysis and growing mechanisms for long SnO₂ nanorods synthesized by spray pyrolysis // *Nanotechnology*, **16**(6), pp. 688-694 (2005).
- [19] J.H. Duan, S.G. Yang, H.W. Liu, J.F. Gong, H.B. Huang, X.N. Zhao, R. Zhang, and Y.W. Du. Single crystal SnO₂ zigzag nanobelts // *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(17), pp. 6180-6181 (2005).
- [20] Y. Liu, E. Koep, and M. Liu. A Highly sensitive and fast-responding SnO₂ sensor fabricated by combustion chemical vapor deposition // *Chem. Mater.*, **17**(15), pp. 3997-4000 (2005).
- [21] H. Zhu, D. Yang, G. Yu, H. Zhang, and K. Yao. A simple hydrothermal route for synthesizing SnO₂ quantum dots // *Nanotechnology*, **17**, pp. 2386-2389 (2006).
- [22] M. Ristić, M. Ivanda, S. Popvić and S. Musić. Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route // *J. of Non-Cryst. Solids*, **303**(2), pp. 270-280 (2002).
- [23] С.Н. Михайлов, П.Е. Воронов, Е.А. Любимова, С.И. Рембеза. Синтез и исследование физических свойств легированных порошков диоксида олова, применительно для газовой сенсорики // *Тезис IX Международной научной конференции «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии»*. Кисловодск-Ставрополь, 11-16 октября 2009г.: СевКавГТУ, 427с. (2009).
- [24] *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* / H.P. Klug and L.E. Alexander. 2nd Ed., Wiley, New York, 966p. (1954).
- [25] Rodriguez-Carvajal. *FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis* // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. 127 p. (1990).
- [26] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃ // *J. Appl. Cryst.*, **20**, p. 79-83 (1987).
- [27] M. Järvinen. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // *J. Appl. Cryst.*, **26**, pp. 525-531 (1993).
- [28] *Физико-химические свойства окислов. Справочник* / Под ред. Г.В. Самсонова. М. Металлургия 471с. (1978).
- [29] Y. He, J.F. Liu, W. Chen, H. Wang, Y.W. Zeng, G.Q. Zhang, L.N. Wang, J. Liu, T.D. Hu, H. Hahn, H. Gleiter, and J.Z. Jiang. High-pressure behavior of SnO₂ nanoparticles // *Phys. Rev. B*, **72**(212102), pp. 1-4 (2005).
- [30] G. Busca, G. Ramis, J.M. Gallardo Amores, V.S. Escribano, P. Piaggio. FT Raman FTIR studies of titanias and metatitanate powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(20), pp. 3181-3190 (1994).
- [31] T.A. Gundrizer and A.A. Davydov. Infrared spectra of oxygen adsorbed on SnO₂ // *React. Kinet. Catal. Lett.*, **3**(1), pp. 67-70 (1975).
- [32] A.A. Davydov. IR spectroscopic study of oxygen state and its reactivity on the surface of SnO₂ // *Zh. Prikl. Spektrosk. (in Russian); J. Appl. Spectrosc. (English translation)*, **56**, pp. 597-605 (1992).
- [33] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография* / Пер. с англ. М.: Мир, 541с. (1976).

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, L.I. Myronyuk

Structure and Morphology of SnO₂ Particles Prepared by Pyrogenic and Liquid-Phase Methods

Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
e-mail: myrif@rambler.ru, phone: +(0342) 59-60-29

The paper studies the morphology and hydrate state of the surface of stannic oxide particles obtained by the pyrogenic and liquid-phase methods. The X-ray examination of the obtained material has shown that SnO₂ particles have a tetragonal rutile-like structure, and parameters of small particle cells (1.0÷3.5 nm) are essentially bigger than parameters of particles > 120 nm. The revealed dimensional effect is connected with the impact of the bubble pressure on small particles. The reaction against the approach of Sn⁴⁺ cations weakens their connection with O²⁻ ions. The decrease of the symmetry of small particle crystallites due to hydration of Sn⁴⁺ surface cations results in vanishing SnO₂ bands in infrared spectra at 541 cm⁻¹; 424 cm⁻¹, which are connected with the atom vibration of E_u mode, and in forming a new band at 569-573 cm⁻¹ conditioned by the atom vibration of F_{2u} mode.

Key words: stannic oxide, infrared spectroscopy, vibration modes, hydrate and hydroxyl cover, dimensional effect.