

УДК 544.72

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО SnO<sub>2</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Е.М. Пахлов<sup>1\*</sup>, Н.В. Гузенко<sup>1</sup>, В.И. Зарко<sup>1</sup>, М.Л. Малышева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

<sup>2</sup> *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 62а, Киев, 01033, Украина*

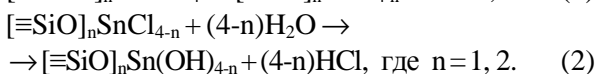
*Методом низкотемпературного гидролиза SnCl<sub>4</sub> на поверхности высокодисперсного кремнезема с последующей термической обработкой синтезировали наноразмерный SnO<sub>2</sub>. Использовался высокодисперсный кремнезем с удельной поверхностью 120 и 300 м<sup>2</sup>/г. Установлено влияние кремнеземной матрицы на формирование кристаллической структуры диоксида олова при термообработке. Методами рентгенофазового анализа, ИК- и лазерной корреляционной спектроскопии исследованы свойства полученных оксидных систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноразмерные и нанокристаллические оксидные системы широко используются в различных отраслях науки и техники [1–4]. Для синтеза новых оксидных систем на основе кремнезема применяются разные методы, позволяющие сформировать наноразмерные частицы оксидов [1, 5–8]. Для синтеза системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> мы использовали метод контролируемого гидролиза SnCl<sub>4</sub> на поверхности высокодисперсного кремнезема с удельной поверхностью 120 и 300 м<sup>2</sup>/г (A120 и A300 соответственно). Целью работы являлось получение наноразмерного SnO<sub>2</sub>, изучение влияния кремнеземной матрицы и термообработки на процессы формирования диоксида олова разной степени кристалличности, а также на электрокинетические свойства полученной системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кремнезёмов, содержащих на поверхности SnO<sub>2</sub>, проводили методом низкотемпературного гидролиза. Количество SnCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O рассчитывалось по схемам (1) и (2) с учетом заданной концентрации SnO<sub>2</sub> на поверхности кремнезема, которая в образцах для A300 составляла 5, 15 и 30 мас. %, а для A120 – 15 и 30 мас. %:



Синтез проводили в реакторе с мешалкой, в который загружали 40 г высокодисперсного кремнезема, предварительно прогретого при

450 °С в течение 4 ч. В реактор при комнатной температуре и постоянном перемешивании вводили расчетное количество воды и через 1 ч хлорид олова. Реакционную массу перемешивали в течение 1,5 ч, а затем реактор нагревали до 100 °С и перемешивали при температуре реакции еще 1,5 ч. В конце синтеза (~0,5 ч) реактор продували воздухом для удаления HCl. Охлаждали реактор также с продувкой воздухом.

Синтезированные образцы дополнительно прогревали в сушильном шкафу 2 ч при 100–105 °С для удаления остатков соляной кислоты. Для формирования кристаллической фазы SnO<sub>2</sub> небольшое количество образца прокаливали в муфельной печи в течение 2 ч при 600 °С.

Дифрактограммы были записаны на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении CuK<sub>α</sub> с Ni фильтром в отраженном пучке. Размеры кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера  $\langle L \rangle = k\lambda / \beta \cos\theta$  [9].

ИК-спектры синтезированных образцов SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> регистрировали на спектрофотометре SPECORD M80 в диапазоне 1200–4000 см<sup>-1</sup> в режиме пропускания. Исследования образцов проводили на тонких пластинках массой 25±1 мг.

Исследование дисперсности 0,2 % водных суспензий синтезированных оксидных систем и их электрокинетических характеристик осуществлялось методом лазерной корреляционной спектроскопии на приборе Malvern-3000.

Состав синтезированных образцов, удельная поверхность и результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице.

\* контактный автор [pexim@ukr.net](mailto:pexim@ukr.net)

Таблица. Характеристики синтезированных образцов

| №                          | Образец     | Содержание* SnO <sub>2</sub> , мас. % | Рентгено-фазовый анализ для SnO <sub>2</sub> | Удельная поверхность S <sub>удр</sub> , м <sup>2</sup> /г | Примечания               |
|----------------------------|-------------|---------------------------------------|--|---|--------------------------|
| <b>на поверхности А300</b> |             |                                       |  |   |                          |
| 1                          | SnSi15-300  | 5                                     | рентгено-аморфный                            | 259,5   |                          |
| 2                          | SnSi15-600  | 5                                     | рентгено-аморфный                            | 296   | прогретый при 600 °С 2 ч |
| 3                          | SnSi15-300  | 15                                    | рентгено-аморфный                            | 261   |                          |
| 4                          | SnSi15-600  | 15                                    | размер кристаллитов 10-15 нм                 | 277   | прогретый при 600 °С 2 ч |
| 5                          | SnSi30-300  | 30                                    | рентгено-аморфный                            | 255   |                          |
| 6                          | SnSi30-600  | 30                                    | размер кристаллитов 10-15 нм                 | 279   | прогретый при 600 °С 2 ч |
| <b>на поверхности А120</b> |             |                                       |  |   |                          |
| 7                          | SnSi15      | 15                                    | рентгено-аморфный                            | 110   |                          |
| 8                          | SnSi15(600) | 15                                    | рентгено-аморфный                            | 122   | прогретый при 600 °С 2 ч |
| 9                          | SnSi30      | 30                                    | рентгено-аморфный                            | 106   |                          |
| 10                         | SnSi30(600) | 30                                    | рентгено-аморфный                            | 129   | прогретый при 600 °С 2 ч |

\* – расчетные значения

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах синтезированных образцов на основе А300 наблюдается большая интенсивность полосы поглощения силанольных групп (3750 см<sup>-1</sup>), которая почти не отличается от интенсивности полосы Si–OH исходного кремнезема и не зависит от концентрации введенного SnO<sub>2</sub>, что может свидетельствовать об отсутствии связей Si–O–Sn (рис. 1а) в системе SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. В то же время снижение интенсивности полосы поглощения силанольных групп у образцов с содержанием 15 и 30 мас. % SnO<sub>2</sub>, синтезированных на кремнеземе А120, по отношению к интенсивности этой полосы исходного SiO<sub>2</sub> может указывать на образование химической связи поверхности кремнезема с SnO<sub>2</sub> (рис. 1б). Однако это предположение требует дальнейшего исследования.

На поверхности кремнезема SnO<sub>2</sub> находится в аморфном состоянии на обеих матрицах SiO<sub>2</sub> (А120 и А300). Прогрев при 600 °С систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А120) и системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А300) с 5 мас. % SnO<sub>2</sub>, не приводит к появлению кристаллической структуры SnO<sub>2</sub>, но в прогретых системах SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А300), содержащих 15 и 30 мас. % SnO<sub>2</sub>, уже образуется наноразмерная (10–15 нм) кристаллическая структура (рис. 2а,б).

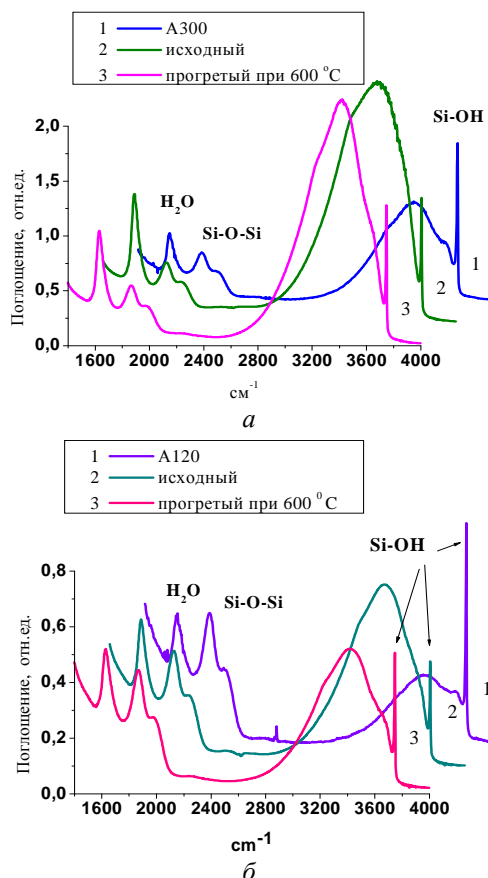


Рис. 1. ИК-спектры системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А300) (а) и SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А120) (б) для образцов с концентрацией 15 мас. % SnO<sub>2</sub>: исходные кремнеземы (1), синтезированные образцы: исходные (2) и прогретые при 600 °С (3)

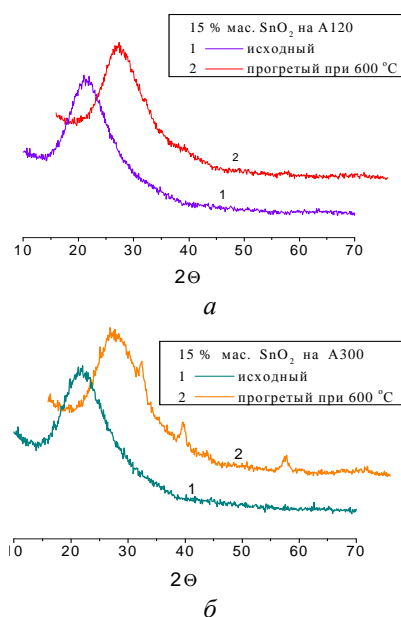


Рис. 2. Дифрактограммы систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А120) (а) и SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(А300) (б) с содержанием 15 мас. % SnO<sub>2</sub>

Можно предположить, что фактором, стабилизирующим аморфную структуру SnO<sub>2</sub> в системе SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A120) является образование связей Si–O–Sn в поверхностном слое кремнезема.

Изменение удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> приведено на рис. 3. Для обеих матриц наблюдается уменьшение  $S_{уд}$  с увеличением содержания SnO<sub>2</sub> на поверхности кремнезема. Прогрев образцов на воздухе при 600 °С в течение 2 ч приводит к росту  $S_{уд}$  по сравнению с исходными, а для системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (A120) величина удельной поверхности прогретых образцов даже выше, чем  $S_{уд}$  исходного A120 (рис. 3а).

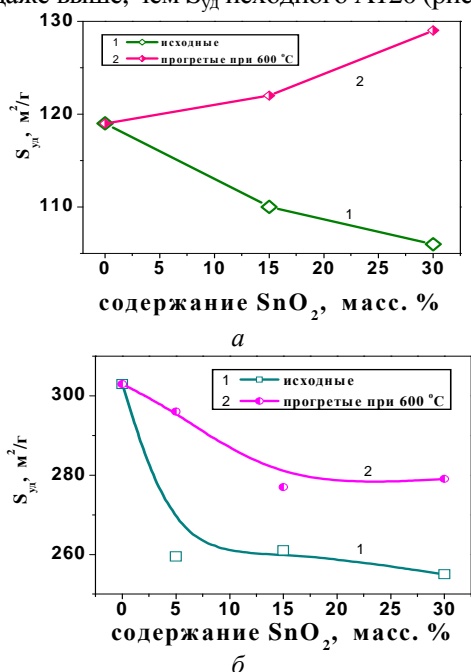


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A120) (а) и SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300) (б) от содержания SnO<sub>2</sub> для исходных (1) и прогретых при 600 °С (2) образцов

Согласно данным, полученным методом лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), для обеих систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A120) и SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300) в ЛКС-спектрах наблюдается бифазное распределение частиц по размерам (рис. 4), а эффективный диаметр ( $D_{эф}$ ) систем увеличивается с возрастанием содержания SnO<sub>2</sub> на поверхности кремнезема. При этом величина  $D_{эф}$  для непрогретых систем всегда меньше, чем для систем, прогретых при 600 °С.

Расположение синтезированного SnO<sub>2</sub> исключительно на поверхности A120 и A300 подтверждается данными по измерению дзета-потенциала систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A120) и SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300) (рис. 5а,б).

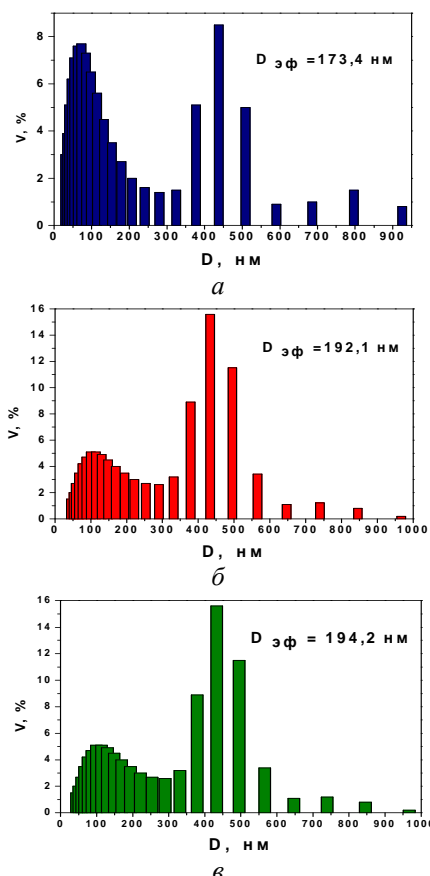


Рис. 4. Распределение объема частиц по размерам, полученное методом ЛКС, для образцов SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (A300), прогретых при 600 °С с содержанием SnO<sub>2</sub>, масс. %: а – 5; б – 15; в – 30

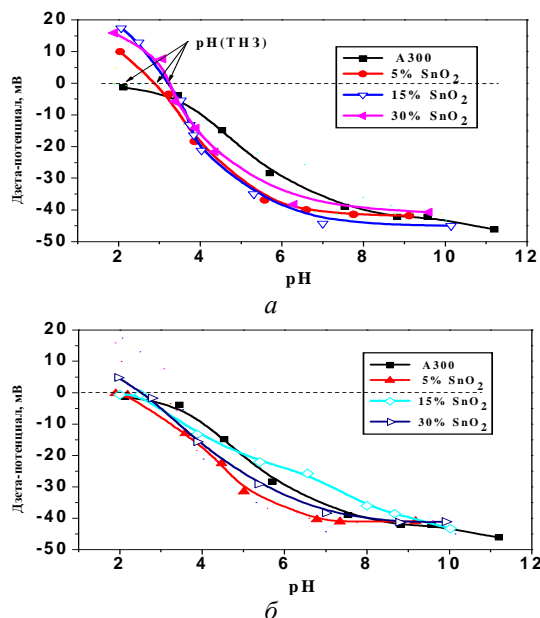


Рис. 5. Зависимость дзета-потенциала системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300) от величины pH для исходных (а) и прогретых при 600 °С (б) образцов

При возрастании содержания SnO<sub>2</sub> на поверхности кремнезема величина рН точки нулевого заряда системы SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> последовательно смещается от 2,2 до 5. Причем это смещение больше для непрогретых систем (рис. 5), поскольку прогрев способствует формированию более крупных кластеров SnO<sub>2</sub> (при C<sub>SnO<sub>2</sub></sub> ≥ 15 мас. % переходящих в кристаллическое состояние), что также подтверждается данными ИК-спектроскопии и ростом величины D<sub>эф</sub> частиц прогретых наноразмерных оксидных систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300).

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что в прогретых системах SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300), содержащих 15 и 30 мас. % SnO<sub>2</sub>, образуется наноразмерная (10–15 нм) кристаллическая структура SnO<sub>2</sub>. Для обеих систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A120) и SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(A300) в ЛКС-спектрах наблюдается бифазное распределение частиц по размерам, а эффективный диаметр (D<sub>эф</sub>) частиц возрастает при увеличении содержания SnO<sub>2</sub> на поверхности кремнезема. При этом величина D<sub>эф</sub> для непрогретых систем всегда меньше, чем для систем, прогретых при 600 °С.

*Эта работа поддержана Европейским Обществом Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme (IRSES), проект № 230790.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горбик П.П., Дадыкин А.А., Дубровин И.В., Филоненко М.Н. Низкополевая электронная эмиссия с кван-

товоразмерных структур оксида цинка // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11–12. – С. 261–270.

2. Brambilla G., Pruneri V., Reekie L. et al. High photosensitivity in SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> optical fibers // Fiber Integr. Opt. – 2001. – V. 20, N 6. – P. 553–564.

3. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н. Газочувствительные материалы на основе диоксида олова // Сенсор. – 2003. – № 2. – С. 29–34.

4. Генкина Е.А., Малеваный С.М., Панов Э.В. Электрические и сенсорные свойства нанокристаллических фаз диоксида олова, допированных Mo, Bi, Pb. Влияние условий синтеза, температуры и состава газовой атмосферы // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – Вып. 13. – С. 152–158.

5. Feng Y.S., Zhou S.M., Li Y., Zhang L.D. Preparation of the SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> xerogel with a large specific surface area // Mater. Lett. – 2003. – V. 57. – P. 2409–2412.

6. Borysenko M.V., Gun'ko V.M., Dyachenko A.G. et al. CVD-zirconia on fumed silica and silica gel // Appl. Surf. Sci. – 2005. – V. 242. – P. 1–12.

7. Chiodini N., Paleari A., Spinolo G., Crespi P. Photorefractivity in SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> glass-ceramics by visible light // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – V. 322. – P. 266–

8. Tzikoli A., Graf M., Pratsinis S.E. Optimal doping for enhanced SnO<sub>2</sub> sensitivity and thermal stability // European Aerosol Conference (9–14 Sept. 2007, Salzburg, Austria). – Abstract LP13.

9. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Заводская лаборатория. – 1994. – № 1. – С. 28–30.

Поступила 11.05.2011, принята 06.06.2011

### Синтез нанорозмірного SnO<sub>2</sub> на поверхні високодисперсного кремнезему

Е.М. Пахлов, Н.В. Гузенко, В.І. Зарко, М.Л. Малышева

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України*

*вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, pexim@ukr.net*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

*вул. Володимирська, 62а, Київ, 01033, Україна*

*Синтезовано нанорозмірний SnO<sub>2</sub> методом низькотемпературного гідролізу SnCl<sub>4</sub> на поверхні високодисперсного кремнезему з наступним прожарюванням при 600 °С. Як носії використовувались зразки кремнеземів з питомою поверхнею 120 і 300 м<sup>2</sup>/г. Встановлено вплив кремнеземного носія на формування кристалічної структури діоксиду олова при термічній обробці. Досліджено властивості синтезованих оксидних систем SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> методами рентгенофазового аналізу, ІЧ- та лазерної кореляційної спектроскопії.*

### Synthesis of nanosized SnO<sub>2</sub> on fine silica surface

Е.М. Pakhlov, N.V. Guzenko, V.I. Zarko, M.L. Malysheva

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

*17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, pexim@ukr.net*

*Taras Shevchenko National University of Kyiv*

*62a Volodymyrs'ka Str., Kyiv, 01033, Ukraine*

*The nanoparticles of SnO<sub>2</sub> have been synthesized by low temperature hydrolysis of SnCl<sub>4</sub> on silica surface with subsequent calcination at 600 °С. Silica samples with specific surface area of 120 and 300 m<sup>2</sup>/g were used as carriers. Silica matrix has been found to effect on the formation of tin dioxide crystal structure under heat treatment. The properties of the SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> oxide systems synthesized have been examined by means of XRD analysis, IR and the laser correlation spectroscopy.*