

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ

Мета роботи: синтезувати стануму (IV) оксид золь-гель методом без/та з використанням темплати і визначити питому поверхню одержаних зразків.

1. Стислі теоретичні відомості

Відомо, що розмір та форма частинок речовини у значній мірі визначають її фізичні, хімічні, електричні, оптичні та каталітичні властивості. Отже, питання отримання речовини певного гранулометричного складу та форми – одне з найбільш актуальних у сучасній хімічній науці, зокрема, в синтезі наноматеріалів. Одержання 0D-наноструктур, 1D-нанострижнів, нанострічок, нанодротів та нанотрубок, 2D-нанолистів та 3D-самоорганізованих ієрархічних архітектур дуже цікавим, бажаним та практично цінним з точки зору нанохімії та нанотехнології [1]. Використання таких структур все більше стає популярним в фотоніці, наноелектроніці, оптиці та сенсоріці.

Стануму (IV) оксид (SnO_2) привернув до себе значну увагу вчених-хіміків через його застосування у виробництві літій-іонних акумуляторів, сонячних батарей та каталізаторів, газових датчиків. SnO_2 є широкозонним провідником *n*-типу провідності (ширина забороненої зони 3.6 eV). Через цейого електропровідність є надзвичайно чутливою до стану поверхні в тій області температур 300÷800 K, за якої адсорбовані на поверхні молекули активно

вступають в хімічну реакцію. Це особливо важливо при застосуванні SnO_2 як чутливого елементу сенсорів, що широко застосовуються як унікальні порогові датчики, які реагують на присутність в атмосфері шкідливих для організму людини або небезпечних газів, таких як CO , NO , NO_2 , H_2 та ін. [2-4]. Однак, сенсорні матеріали на основі SnO_2 мають і певні недоліки, до яких відноситься, в першу чергу, недостатня чутливість. Для збільшення сенсорної чутливості SnO_2 необхідно використовувати в нанокристалічному стані, а шляхом доволі нескладного процесу допування можна певним чином впливати на електричні, оптичні та мікроструктурні властивості нанодисперсного SnO_2 .

Нанодисперсний стануму (IV) оксид може бути одержаний різними методами: золь-гель технологія, осадження із розчину, піроліз, PVD, CVD, плазмові методи, гідротермальний метод [5]. Досить багатообіцяючою є 1D-структура – ниткоподібний SnO_2 . Зазвичай 1D-наноструктури SnO_2 синтезують VLS (vapour-liquid-solid) методом, випаровуючи чисті порошки стануму, стануму (II) або стануму (IV) оксидів або їх суміші із подальшою конденсацією. Проте, для проведення зазначених процесів необхідною умовою є забезпечення температур порядку $900\text{ }^\circ\text{C}$ [6].

В останній час широкого розповсюдження для отримання різноманітних наноструктур SnO_2 , в тому числі і 1D, отримав золь-гель метод. Золь-гель спосіб реалізується шляхом гідролізу та наступної поліконденсації прекурсорів SnO_2 в водному та спиртово-водних середовищах. Як прекурсори для одержання наноструктур SnO_2 використовують стануму (IV) хлорид [7,8] та стануму (II) хлорид [9]. Суттєвою перевагою методу золь-гель технології є можливість досягнення високої однорідності матеріалів. Всі вихідні речовини знаходяться в рідкій фазі, їх змішування реалізується на молекулярному рівні, завдяки чому і досягається високий ступінь однорідності. Таким чином, можна забезпечити високу якість матеріалів за чистотою, складом та однорідністю структури і створити високорозвинену поверхню газочутливого шару.

Для отримання в процесі золь-гель синтезу оксидів металів певних структур додають різноманітні темплати. В цьому випадку синтез відбувається

під впливом тих чи інших факторів просторового обмеження, які дозволяють керувати структурою утвореної фази, що задається за допомогою своєрідного шаблону –темплата. У випадку синтезу 1D-наноструктур шаблон забезпечує канали для напрямку росту або осадження матеріалів у 1D вигляді.

Взагалі вплив темплата може бути найрізноманітнішим (рисунок 1) [10]. Серед темплатів найбільшої популярності набули неіоногенні поверхнево-активні речовини, зокрема, поліетиленгліколь. Поліетиленглікользавдяки «вишикуванню» зародківстануму (IV) гідроксиду у лінію уздовж своїх молекулсприяє утворенню ниткоподібної структури.

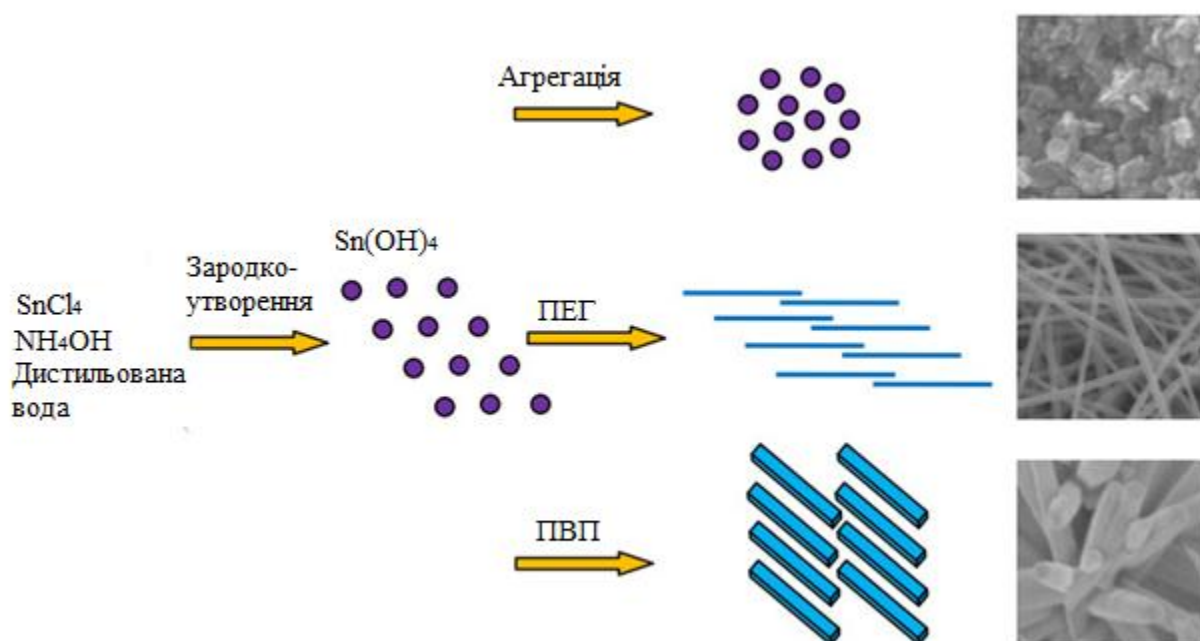


Рис. 1 – Вплив темплатівна морфологію отриманого матеріалу.

Питома площа поверхні є мірою сили взаємодії твердого тіла з навколишнім середовищем, будь то газ, рідина або інше тверде тіло. Такі характеристики матеріалів як каталітична активність, сорбційна здатність, електростатичні властивості порошків, світлорозсіювання, здатність до агломерації, здатність утримувати вологу, термін зберігання і безліч інших властивостей сильно пов'язані зі значенням питомої площі поверхні. Тому

визначення питомої поверхні є одним з найпоширеніших методів дослідження показників дисперсності наноматеріалів.

Питому поверхню виражають відношенням загальної поверхні пористого або диспергованого тіла до його маси, або, рідше, одиниці об'єму. Зазвичай розділяють зовнішню та внутрішню питому поверхню. Таке розділення в певній мірі умовне. Проте під зовнішньою зазвичай розуміють загальну поверхню всіх частинок з врахуванням їх шорсткості, під внутрішньою – загальну поверхню всіх глибоких тріщин, пор, відкритих до поверхні. Закриті пори, недоступні для проникнення в них молекул газу або рідини, при цьому не враховуються. Загальна поверхня дорівнює сумі зовнішньої та внутрішньої. В той час як зовнішню поверхню можна визначити з допомогою мікроскопічних методів аналізу, для визначення внутрішньої поверхні найбільш точними і широко поширеними на сьогодні є адсорбційні методи.

2. Експериментальна частина

2.1. Прибори, посуд, реактиви

Термостат. Ваги електронні, дискретність – 0,01 г. Ваги аналітичні. Компресор. Ділильна воронка (титрувальна бюретка). Лійка Бюхнера. Сушильна шафа. Муфельна піч. Рефрактометр. Скляна паличка (шпатель). Мірний циліндр, 100 см³. Конічна термостійка колба. Циліндрична ємність з фільтром Шотта. Чашка Петрі. Ступка з товкачиком. Керамічний термостійкий човник (чашка). Ексикатор з бензолом. Бюкс. Пробірка з притертою кришкою. Папірець індикаторний універсальний. Фільтр паперовий. Кристалічний стануму (IV) хлориду пентагідрат — $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поліетиленгліколь (ПЕГ) кристалічний. Водний розчин аміаку, $w(\text{NH}_3) = 25\%$. Розчин нітрату срібла, $C(\text{AgNO}_3) = 0,1$ н. Толуол. Ізооктан.

2.2 Синтез стануму (IV) оксиду

Розраховують необхідну наважку кристалогідрату для приготування 0,5 М розчину стануму (IV) хлориду в 100 см³, зважують необхідну кількість SnCl₄·5H₂O на електронних вагах та розчиняють у ~ 75 см³ дистильованої води в мірній колбі об'ємом 100 см³ (у разі необхідності суміш підігривають). Після розчинення об'єм доводять до мітки. Приготований таким чином розчин виливають у конічну колбу та додають певну масу темплату: ПЕГ1500, ПЕГ6000 або ПЕГ10000 (за вказівкою викладача). Перемішують суміш до повного розчинення.

Синтез проводять на установці, зображеній на рисунку 2. Сполучають реактор із компресором резиноюю трубкою, вливають в реактор приготований розчин та вмикають компресор. Приготований розчин переносять до реактора, який закріплюють на штативі у завчасно увімкненому термостаті як показано на рисунку. Витримують 15... 20 хвилин задля підігріву розчину до температури проведення процесу (за вказівкою викладача). Ділильну лійку встановлюють над реактором та наповнюють розчином аміаку (~ 35 см³). Відкривають лійку таким чином, щоб швидкість витікання аміачної води становила приблизно 1 краплю у три секунди.

Синтез закінчують, коли значення рН розчину сягне 7...8. Після цього перекривають краник лійки, зливають залишки розчину аміаку в емність та витримують отриману суміш у термостаті протягом години.

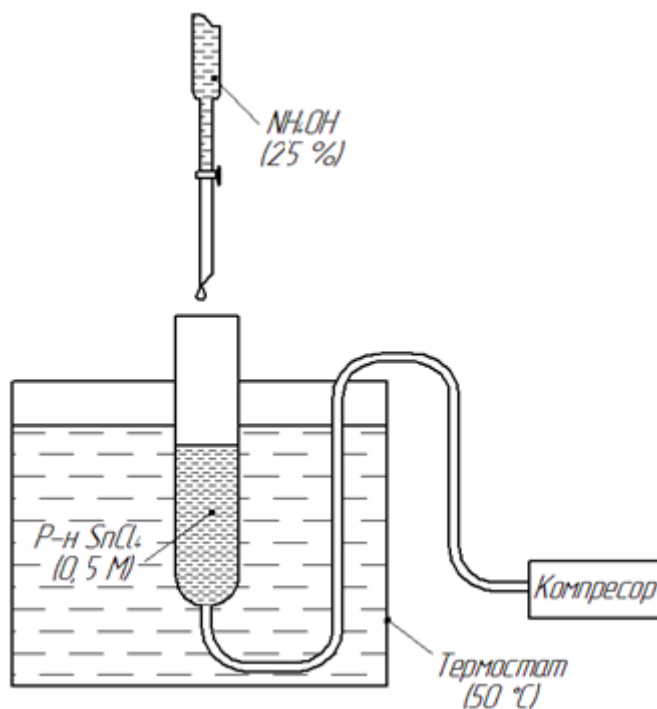


Рис. 2 – Установка для синтезу стануму (IV) оксиду.

Після витримки у термостаті реакційну суміш фільтрують через паперовий фільтр на лійці Бюхнера. Отриманий на фільтрі осад промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-йони (реакція з нітратом срібла), висушують у чашці Петрі за 105 °C протягом 1 години, після чого витримують у сушильній шафі за температури 100 °C протягом двох годин. Далі отриманий порошок розмелюють у ступці та прожарюють за температури 350 °C впродовж однієї години.

Вихід продукту визначають за формулою:

$$\Phi = (m_2 / m_1) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_1 – теоретично можлива маса стануму (IV) оксиду, розрахована за хімічними рівняннями (**скласти самостійно**), г;

m_2 – маса отриманого стануму (IV) оксиду, г.

2.3 Визначення питомої площі поверхні зразків

Перед початком досліджень наважки зразка масою ~1 г, взяті із точністю

до 0,001 г, поміщають в попередньо зважені (разом з кришкою) скляні бюкси і висушують з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури 100÷150 °С впродовж 1 години.

Методом адсорбції бензолу з газової фази. Використовують ексикаторний метод по адсорбції пари бензолу. Бюкс з наважкою поміщають в ексикатор з бензолом і через кожні 30 хвилин зважують на аналітичних вагах до встановлення постійної маси. Після цього проводять розрахунок питомої площі поверхні ($S_{num}, \text{м}^2/\text{г}$) за формулою [11]:

$$S_{num} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{сорб} \cdot M_{бенз}}, \quad (2)$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м²;

$g_{сорб}$ – маса наважки, г;

$M_{бенз}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

Методом адсорбції толуолу із розчинів його в ізооктані. Наважку SnO₂ поміщають в пробірку з притертою пробкою, приливають 3 см³ розчину, що містить 40% об. толуолу та 60% об. ізооктану (показник заломлення $n_{D(6)} = 1,4329$). Після встановлення адсорбційної рівноваги (через 24 години) визначають показник заломлення розчину та розраховують питому поверхню за формулою [12]:

$$S_{num} = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m \cdot 10^{-20} = \frac{V \cdot (n_{D(6)} - n_{D(p)}) \cdot \rho_T}{g \cdot 100 \cdot k \cdot (1 - c) \cdot M}, \quad (3)$$

$$= 47400 \cdot (V / g) \cdot (n_{D(6)} - n_{D(p)})$$

де a_m – кількість адсорбованого толуолу, моль/г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

$\omega_m = 53 \text{ \AA}$;

V – об'єм вихідного розчину толуолу в ізооктані, см³;

g – наважка сорбенту, г; $n_{D(6)}$ та $n_{D(p)}$ – показники заломлення вихідного та

рівноважного розчинів;

ρ_T - густина толуолу, 0,86694 г/см³;

k – зміна коефіцієнту рефракції при зміні концентрації толуолу на 1% (об.), 0,001054;

c – об'ємна доля толуолу в розчині, 0,4;

M – молярна маса толуолу, 92 г/моль.

За одержаними значеннями питомої поверхні, припускаючи, що частинки мають сферичну форму, розраховують діаметр частинок стануму (IV) оксиду за формулою [11]:

$$d = \frac{6}{S_{\text{шт}} \cdot \rho_{\text{SnO}_2}}, \quad (4)$$

де ρ_{SnO_2} – густина оксиду стануму (IV), 7,036 г/см³.

2.4 Хід роботи

1. Приготувати вихідний розчин для синтезу стануму (IV) оксиду (згідно п.2.2).
2. Підготувати установку для синтезу(згідно п.2.2).
3. Провести синтез стануму (IV) оксиду (згідно п.2.2).
4. Скласти хімічне рівняння і визначити вихід продукту.
5. Дослідити питому площу поверхні за адсорбцією бензолу з газової фази та адсорбцією толуолу із розчинів його в ізооктані (згідно п.2.3).
6. Розрахувати питому площу поверхні та діаметр частинок (згідно п.2.3).
7. Отримані експериментальні результати занести в таблицю 1.

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень

Зразок	Вихід продукту, %	Питома площа поверхні, м ² /г		Розмір частинок, м	
		За адсорбцією бензолу	За адсорбцією толуолу	За адсорбцією бензолу	За адсорбцією толуолу

8. Зробити висновки щодо проведення процесу синтезу та отриманих результатів. Порівняти та обґрунтувати їх.

3. Техніка безпеки

1. Під час роботи не залишати без догляду лабораторну установку.
2. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячої фарфорової чаші із сушильної шафи або печі користуйтеся металічним захватом.
3. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами та електричними приладами.

4. Контрольні запитання

4.1. Допуск до роботи

1. Методи синтезу SnO_2 та його область застосування.
2. Техніка безпеки.
3. Хід роботи.

4.2. Захист роботи

1. Який вигляд мають 0D, 1D, 2D та 3D наноструктури?
2. Причини широкого застосування олова (IV) оксиду.
3. Фізико-хімічні основи золь-гель методу.
4. Що таке темплат та яким є вплив його на властивості отримуваних порошків?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang H. Hierarchical SnO_2 nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications [Text] / H. Wang, Andrey L. Rogach // Chemistry of materials – 2014 – 26(1) – P. 123-133.

2. Timmer B. Amonia sensors and their applications – a review [Text] / B. Timmer, W. Olthuis, A.V.D. Berg // *Sensors and Actuators B* – 2005 – P. 666-677.
3. Waghuley S.A. Synthesis, characterization and CO₂ gas sensing response of SnO₂/Al₂O₃ double layer sensor [Text] / S.A. Waghuley // *Indian Journal of Pure and Applied Physics* – 2011 – V.49 – P. 816-819.
4. Abdullah M.M. Fabrication and testing of SnO₂ thin films as a gas sensor [Text] / M.M. Abdullah, M.H. Suhail, S.I. Abbas // *Archives of Applied Science Research* – 2012 – P. 1279-1288.
5. Попов В.С. Синтез наноструктурированногодиоксида олова для хемосенсорикиизновых летучих прекурсоров: дис. кандидата химических наук : 02.00.01 / Попов Виктор Сергеевич. – М., 2012. — 137 с.
6. Liu C.M. Fabrication and characterization of wire-like SnO₂ [Text] / C.M. Liu, Zu X.T., Q.M. Wei, L.M. Wang // *Journal of Physics* – 2006 – 39 – P. 2494-2497.
7. Gajendiran J. Size controlled and optical properties of Zn-doped SnO₂ nanoparticles via sol-gel process [Text] / J. Gajendiran, V. Rajendran // *Optoelectronics and advanced materials* – 2011 – Vol.5, No.1 – P. 44-48.
8. Köse H. Sol-gel synthesis of nanostructured SnO₂ thin film anodes for Li-ion batteries [Text] / H. Köse, Aydın A.O., Akbulut H. // *Acta Physica Polonica A* – 2012 – Vol. 121, No.1 – P. 227-229.
9. Dontsova T.A. Stabilization of nanoscale tin (IV) oxide on the surface of carbon nanotubes [Text] / T.A. Dontsova, I.M. Ivanenko, I.M. Astrelin, S.V. Nagirnyak // *Journal of Electrical Engineering* – 2014 – Vol. 2 – P. 34-38
10. Zhou Qu. Hydrothermal synthesis of various hierarchical ZnO nanostructures and their methane sensing properties [Text] / Qu Zhou, Weigen Chen, Lingna Xu, Shudi Peng // *Sensors* – 2013 – V. 13 – P. 6171-6182.
11. Іваненко І.М. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з розділу «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» [Текст] / І.М. Іваненко, Т.А. Донцова – К.: НТУУ «КПІ», 2010. – 75 с.
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники [Текст] / М.: Химия – 1976 — 512 с.

Розробники:

_____ С.В. Нагірняк
_____ Т.А. Донцова

Розглянуто і затверджено на засіданні кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології ТНР та ЗХТ

Протокол № ___ від _____ 2015 р.

в.о. завідувача кафедри
ТНР та ЗХТ, к.т.н., доцент

_____ Н.М. Толстопалова
(підпис)