

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**

«На правах рукопису»
УДК 546.814-31+546.05

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри
ТНР та ЗХТ

(підпис) Н.М. Толстопалова
« » _____ 2017 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 8.05130101 – Хімічні технології неорганічних речовин

на тему: **Синтез наноструктурних порошків SnO_2 та їх характеристика**

Виконала:

ст. 6 курсу, гр. ХН-51м

Реброва Катерина Сергіївна

(підпис)

Науковий керівник

д.т.н., проф. Астрелін І.М.
(науковий ступінь, вчене звання, , прізвище, ініціали)

(підпис)

Науковий консультант

к.х.н., доцент Донцова Т.А.
(науковий ступінь, вчене звання, , прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент

(посада, науковий ступінь, вчене звання, , прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент

(підпис)

Київ – 2017 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут (факультет) Хіміко-технологічний
Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
Рівень вищої освіти – другий (магістерський)
Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ Н.М. Толстопалова
(підпис)
«___» _____ 2017 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Ребровій Катерині Сергіївні

1. Тема дисертації: **Синтез наноструктурних порошків SnO_2 та їх характеристика.**
Науковий керівник дисертації – д.т.н., проф. Астрелін І.М.,
затверджена наказом по університету від «28» березня 2017 р. № 1222-с.
2. Термін подання студентом дисертації: 12.06.2017 р.
3. Об'єкт дослідження: наноструктурні порошки на основі стануму (IV) оксиду.
4. Предмет дослідження: фізико-хімічні властивості синтезованих порошків стануму (IV) оксиду.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: теоретично обґрунтувати методи синтезу стануму (IV) оксиду; напрацювати зразки наноструктурного стануму (IV) оксиду обраними методами за різних умов та дослідити їх фізико-хімічні властивості.
6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу – презентація.
7. Орієнтовний перелік публікацій: 1 стаття у фаховому виданні та 3 тези доповідей на міжнародних конференціях (наведено у додатку).
8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Донцова Т.А., доцент		

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 111 стор., 30 рис., 18 табл., 65 посилань, 5 додатків.

Наноструктурні порошки різних оксидів застосовуються в різних процесах: в адсорбційному очищенні, каталізі, при розділенні газів і рідин тощо. Підвищений інтерес до них визначається набором нових фізико-хімічних характеристик завдяки розмірним ефектам, що приводить до значного збільшення питомої площі поверхні. Серед багатьох оксидів металів порошки стануму (IV) оксиду набули популярності як чутливий матеріал для газових сенсорів резистивного типу. Функціональні властивості таких матеріалів визначаються фізико-хімічними властивостями, розміром та морфологією частинок, параметрами мікроструктури SnO_2 , а також типом і концентрацією активних центрів на поверхні SnO_2 . Отже, тема магістерської дисертації є актуальною, адже вона спрямована на отримання нових знань щодо фізико-хімічних властивостей порошків SnO_2 , отриманих різними методами.

Магістерська дисертація виконувалась на кафедрі технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «КПІ ім. Ігоря Сікорського» в рамках науково-дослідної роботи кафедри «Синтез нанодисперсних оксидів металів для специфічних областей застосувань».

Мета роботи – синтезувати наноструктурні порошки SnO_2 золь-гель та гідротермальним методами в різних середовищах та порівняти їх фізико-хімічні властивості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі: теоретично обґрунтувати методи синтезу стануму (IV) оксиду; напрацювати зразки наноструктурного стануму (IV) оксиду обраними методами за різних умов та дослідити їх фізико-хімічні властивості.

Об'єкти дослідження – наноструктурні порошки на основі стануму (IV) оксиду.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості синтезованих порошків стануму (IV) оксиду.

Методи дослідження. Для дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків стануму (IV) оксиду використовували: рентгенівські методи аналізу, скануючу та просвічуючу електронну мікроскопію, інфрачервону спектроскопію, метод ізотермічної адсорбції/десорбції азоту, для визначення оптичних властивостей стануму (IV) оксиду використовували спектрофотометрію, електричні характеристики визначали на оригінальній установці.

Новизна роботи – вперше було синтезовано порошки стануму (IV) оксиду в гідротермальних умовах з використанням бензилового спирту та отримано нові знання щодо фізико-хімічних властивостей порошків стануму (IV) оксиду, одержаних в різних умовах та середовищах.

Практичне значення одержаних результатів. Результати експериментальних досліджень магістерської дисертації щодо фізико-хімічних властивостей SnO_2 будуть використанні при формуванні чутливих шарів на основі SnO_2 в газових сенсорах.

Апробація результатів дисертації. II Міжнародна науково-практична конференція: Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво (м.Шостка, 27-29 листопада 2014 року); Міжнародна науково-практична конференція: Розвиток національної економіки: теорія і практика (м.Івано-Франківськ, 3-4 квітня 2015 року); VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: Хімія та сучасні технології (м.Дніпропетровськ, 27-29 квітня 2015 року); VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології(м.Київ, 20-22 квітня 2016 року).

Публікації. Вісник національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (м.Харків, №49(1221)2016).

НАНОСТРУКТУРНИЙ СТАНУМУ (IV) ОКСИД, ГАЗОВІ СЕНСОРИ,
СТАНУМУ (IV) ХЛОРИД, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД, ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ

ABSTRACT

Explanatory note: 111 p., 30 fig., 18 tab., 65 references, 5 additions.

Nanostructured powders of various oxides are used in various processes: in adsorption purification, catalysis, in the separation of gases and liquids etc. Increased interest in them is determined by a set of new physical-chemical characteristics due to dimensional effects, which leads to a significant increase in the specific surface area. Among many oxides of metals, powders of tin (IV) oxide have gained popularity as a sensitive material for gas resistive type sensors. The functional properties of such materials are determined by the physical and chemical properties, the size and morphology of the particles, the parameters of the microstructure SnO_2 , as well as the type and concentration of active centers on the surface of SnO_2 . Consequently, the topic of the master's thesis is relevant, because it is aimed at obtaining new knowledge about the physical and chemical properties of SnO_2 powders obtained by various methods.

Master's thesis carried out at the Department of Technology inorganic substances and general chemical technology the National Technical University of Ukraine "KPI named Igora Sikorskoho" within the scientific research department "Synthesis of nanodispersed metal oxides for specific application areas."

The purpose is to synthesize nanostructured powders SnO_2 with sol-gel and hydrothermal methods in different environments and to compare their physical and chemical properties.

It's necessary to solve the following problem to achieve the goal: theoretically justify the methods of synthesis of the tin (IV) oxide; to develop samples of nanostructural tin (IV) oxide by selected methods under different conditions and to investigate their physical and chemical properties.

Objects of research - nanostructured powders based on tin (IV) oxide.

Subject of research – physical and chemical properties of synthesized powders of state (IV) oxide.

Research methods. To investigate the physical and chemical properties of the synthesized samples tin (IV) oxide were used: X-ray methods of analysis, scanning and

transmission electron microscopy, IR spectroscopy, the method of isothermal adsorption / desorption of nitrogen, spectrophotometry was used to determine the optical properties of tin (IV) oxide, electrical characteristics were determined on the original installation.

The novelty of the work was the first synthesis of powders of tin (IV) oxide in hydrothermal conditions using benzyl alcohol and new knowledge on the physical and chemical properties of powders of tin (IV) oxide obtained in various conditions and environments.

The practical value of the results. The results of experimental studies of the Master's thesis on the physical and chemical properties of SnO_2 will be used in the formation of sensitive SnO_2 -based layers in gas sensors.

Approbation of the results of the dissertation. II International Scientific and Practical Conference: Chemical Technology: Science, Economics and Production (Shostka, November 27-29, 2014); International Scientific and Practical Conference: Development of the National Economy: Theory and Practice (Ivano-Frankivsk, 3-4 April 2015); VII International scientific and technical conference of students, postgraduates and young scientists: Chemistry and modern technologies (Dnipropetrovsk, April 27-29, 2015); VI International Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists in Chemistry and Chemical Technology (Kyiv, April 20-22, 2016)

Publications Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (Kharkiv, No. 49 (1221) 2016)

NANOSTRUCTURAL TIN (IV) OXIDE, GAS SENSORS, TIN (IV) CHLORIDE,
ZOL-GEL METHOD, HYDROTHERMAL SYNTHESIS

ВСТУП

Останнім часом, SnO_2 привертає до себе велику увагу, як один з найбільш важливих оксидів. Стануму (IV) оксид демонструє хорошу електричну провідність і високий оптичний коефіцієнт пропускання. Крім того, SnO_2 також нетоксичний, термічно і хімічно стабільний, з відносно низькою вартістю. Унікальні електричні, оптичні і електрохімічні властивості дозволяють застосовування в сонячних елементах, каталітичних допоміжних матеріалах, прозорих електродах, газових сенсорах тощо. Тонкі плівки станум (IV) оксиду прозорі у видимій і ближній ультрафіолетовій (УФ) областях і при цьому можуть мати високу електропровідність. Таке вдале поєднання оптичних і електрофізичних властивостей визначає широке застосування цього матеріалу на практиці. Різні методи, включаючи золь-гель, синтез розплавленням солі, карботермічне відновлення, хімічне осадження, синтез лазерною абляцією, гідротермальний метод, були розроблені, щоб синтезувати наночастинки SnO_2 .

Для отримання стануму (IV) оксиду використовуються різноманітні методи синтезу, такі як золь-гель метод, хімічне парофазне осадження (CVD-метод), ультразвукова хімія та інші. Всі використовувані в даний час методи можна умовно поділити на дві великі групи – «мокрі» і «сухі», кожній з яких властиві свої переваги і недоліки. До недоліків «сухих» методів можна віднести забруднення покриття матеріалом камери розпилення, необхідність ретельного очищення великих об'ємів газів від домішок CO_2 щоб уникнути утворення карбонатів.

Золь-гель метод, який слід віднести до «мокрих» методів отримання оксидів металів, давно відомий як ефективний метод синтезу неорганічних матеріалів. Перевагами методу гідротермального синтезу є можливість синтезу кристалів речовин, нестабільних поблизу температури плавлення, можливість синтезу великих кристалів високої якості.

Таким чином, отримання порошків SnO_2 та дослідження їх фізико-хімічних властивостей, є актуальною проблемою, вирішення якої дозволить використовувати дані матеріали в різних застосуваннях, зокрема, як чутливі газові сенсори.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ЩОДО ПРОБЛЕМИ ОТРИМАННЯ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ГАЗОВІЙ СЕНСОРИЦІ

1.1 Фізико-хімічна характеристика стануму (IV) оксиду

Стануму (IV) оксиду – бінарна неорганічна сполука, оксид металу стануму з формулою SnO_2 , білі кристали, нерозчинні у воді. У природі зустрічається мінерал каситерит – SnO_2 , який в чистому вигляді безбарвний, домішки надають йому різні кольори. $T_{\text{пл}} = 1903 \text{ K}$; $T_{\text{кип}} = 2773 \text{ K}$.

Стануму (IV) оксиду з розчину виділяється у вигляді гідрату $\text{SnO}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ ($1 < n < 2$, α -модифікація). При витримуванні переходить в хімічно пасивну β -модифікацію ($n < 1$). Сполуки стехіометричного складу не виділені. У воді практично нерозчинні, $DP = 57,32$. При висушуванні гідрату утворюється аморфний білий порошок (густина $7,036 \text{ г/см}^3$), який при нагріванні переходить в кристалічну модифікацію (густина $6,95 \text{ г/см}^3$).

Стануму (IV) оксиду утворює прозорі кристали тетрагональної сингонії, просторова група $P4/mnm$. Є широкозонним напівпровідником n -типу ($E_g = 3,6 \text{ eV}$).

SnO_2 кристалізується з рутильною структурою, в якій у атомів стануму координаційне число шість і у атомів кисню координаційне число – три. Стануму (IV) оксид, як правило, розглядається в якості збідненого киснем n -типу напівпровідника [1-13].

Кристалічна структура SnO_2 моделюється рівномірно розширеною елементарною коміркою Sn_2O_4 з використанням циклічних граничних умов. Розширена комірка складається з $(2 \times 2 \times 2) = 8$ елементарних комірок (рис.1.1). Параметри елементарної комірки: $a=b=4,74 \text{ Å}$; $c=3,19 \text{ Å}$ [14].

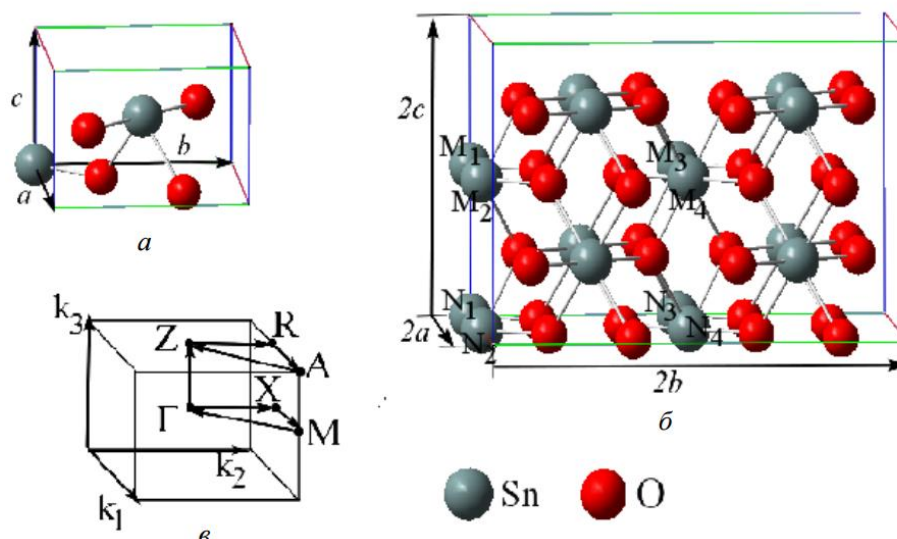


Рисунок 1.1 – Структура SnO_2 : а – елементарна комірка; б – рівномірно розширена вздовж векторів.

Для SnO_2 поверхонь, тобто поверхонь з атомами поверхні стану в своїй основній масі Sn^{4+} стану (110) поверхні, має найнижчу енергію поверхні, за якою слідує (100), (101) і (001). Той факт, що поверхня (110) є найнижчою, поверхневі енергії можна оцінити, досліджуючи кристалографічні орієнтації об'ємів монокристалів. Фотографія одного монокристала, вирощеного методом осадження з парової фази, показана на рис. 1.2.

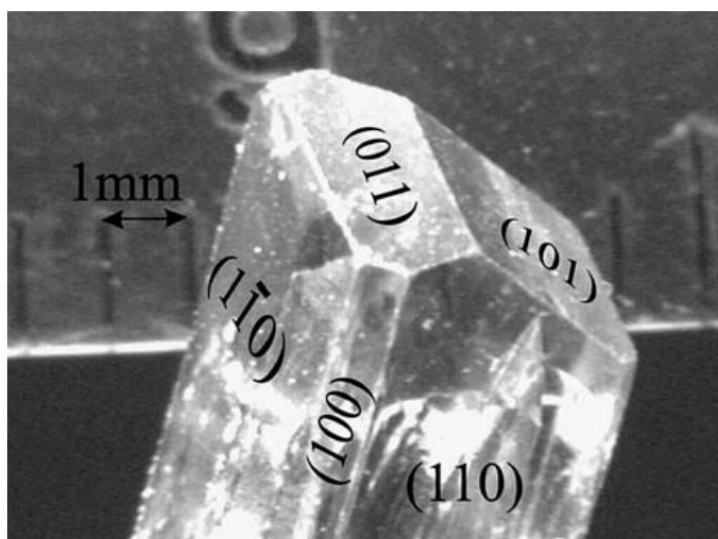
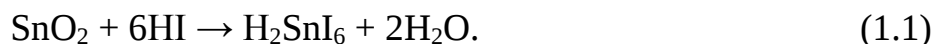


Рисунок 1.2 – Фотографія SnO_2 – монокристала, вирощеного методом осадження з парової фази [15].

Незважаючи на те, що SnO_2 не розчинний у воді, він являє собою амфотерний оксид, хоча каситеритова руда важко розчина в кислотах і лугах. Стануму оксиди розчиняються в кислотах. Галогенові кислоти впливають на SnO_2 , щоб дати гексагалогеностанати, такі як $[\text{SnI}_6]^{2-}$. В одній доповіді [15] описується взаємодія зразка з HI кип'ятінням протягом багатьох годин:



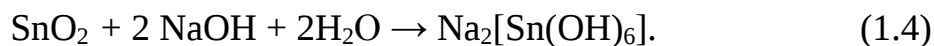
Гідратована форма переходить в кристалічну при нагріванні:



При нагріванні розчиняється в розбавлених кислотах:

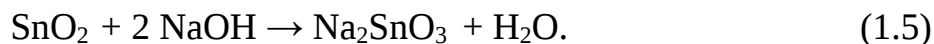


Розчиняється в розчинах концентрованих лугів:



Розчинення затверділої SnO_2/NaOH у воді дає $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]_2$, який використовується в промисловості як барвник.

При сплавленні з лугами утворює метастанати:



З оксидами лужних металів утворює ортостанати:



Відновляється воднем, вуглецем до стануму [13]:



Ключем для розуміння багатьох поверхневих властивостей SnO_2 є подвійна валентність Sn . Подвійна валентність полегшує оборотне перетворення від стехіометричних поверхонь Sn^{4+} – поверхневих катіонів до зменшення поверхні з Sn^{2+} – катіонів в залежності від хімічного кисневого потенціалу системи.

У більшості випадків стануму (IV) оксид модифікують добавками або збільшують концентрацію носіїв заряду донорними атомами, або для підвищення чутливості до газу або каталітичної активності металевими добавками [15].

1.2 Методи одержання нанодисперсних частинок SnO_2

Зазвичай використовують методи «М'якої хімії» (англ. Soft chemistry) - усталена назва сукупності хімічних методів отримання твердофазних матеріалів, що мають на увазі мінімальне використання високих температур і тисків.

До методів "м'якої" хімії зазвичай відносять гідротермальний синтез, гідротермально-мікрохвильовий синтез, осадження (співосадження) з розчинів і інші методи «м'якої» хімії, а також методи, засновані на хімічному осадженні з газової фази (парофазний гідроліз і термічний розклад пари металоорганічних сполук).

Подібні методи активно використовуються для отримання нанопорошків оксидів і халькогенідів. Існуючі методи контролю процесів формування частинок в м'яких умовах дозволяють в широких межах керувати розміром і кристалічністю синтезованих продуктів [16].

1.2.1 Метод хімічного осадження

Методу отримання плівок шляхом осадження з розчинів присвячена мінімальна кількість публікацій [17]. В його основі лежать реакції осадження твердої нерозчинної фази гідроксиду або гідратованого оксиду з істинного або колоїдного розчину. Подальша термообробка дозволяє отримати необхідний оксид. Основними параметрами проведення процесу осадження є величина рН розчину і температура. Осадження проводиться з розчинів SnCl_2 , SnCl_4 , що містять добавки SbCl_3 і NH_4F . Процес осадження може бути здійснений в декількох варіантах: в умовах гомогенного осадження з використанням таких осаджувачів як гексаметилентетрамін, карбамід, формамід; із застосуванням золь-гель технології, де осадження відбувається з попередньо отриманих стабілізованих золів. Такими способами отримано плівки SnO_2 з опором 10^{-2} Ом · см, пропусканням – 70-80%.

Добавки фториду амонію і сурми покращують кристалічну структуру і електропровідність плівок, добавки органічних речовин сприяють збільшенню швидкості гідролізу. Процес утворення твердої фази перебігає паралельно на

поверхні підкладки і в об'ємі розчину. В результаті осадження на підкладці утворюється прозора плівка гідратованого стануму (II) оксиду, яка не володіє електропровідними властивостями. Процес зародкоутворення на різних підкладках перебігає зі значними відмінностями. Введення легуючих добавок Sb призводить до збільшення розмірів скупчень, їх ущільнення і утворення агрегатів розміром в середньому 400 нм, і мають помітне огранювання. SnO_2 плівки, нанесені на скло, зберігають острівкову структуру навіть після термообробки незалежно від кінцевої товщини плівки.

Нанорозмірні шари SnO термічно стійкі до 473 – 643 К і окиснюються на повітрі до SnO_2 , що супроводжується підвищенням електричного опору на 2-3 порядки. Це дозволяє зв'язати наявність електропровідності матеріалу з присутністю в ньому стануму (II). Подальше підвищення температури до 873 К призводить до повного окиснення залишків стануму (II) і втрати електропровідності плівки [17].

Електропровідність плівок SnO_2 , отриманих осадженням з розчинів SnCl_2 , пояснюється присутністю катіонів стануму (II) в кристалічній решітці рутила. Нелеговані плівки SnO_2 мають хорошу електропровідність за рахунок збереження в кристалічній решітці стануму (II), це досягається невисокою температурою термообробки 623 – 773 К. Вище цієї температури SnO є термічно нестійкою сполукою і повністю окиснюється до SnO_2 . Вище 773 К електропровідність плівок різко падає, а вище 873 К матеріал стає неелектропровідним, що свідчить про повне окислення стануму (II) [18].

Метод гомогенного хімічного осадження є досить простим в апаратурному оформленні та дозволяє отримувати тонкоплівкові покриття при низьких значеннях температур, що володіють гарною адгезією до поверхні підкладки, електропровідністю, оптичною прозорістю у видимій області спектра, виборчою газовою чутливістю.

1.2.2 Золь-гель метод

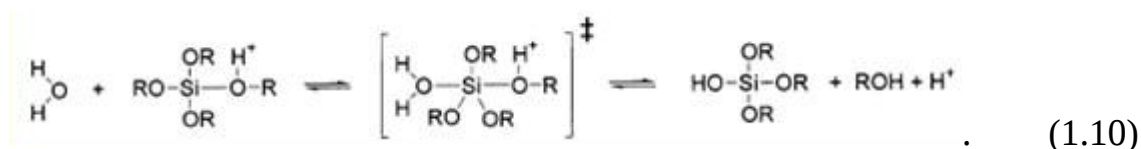
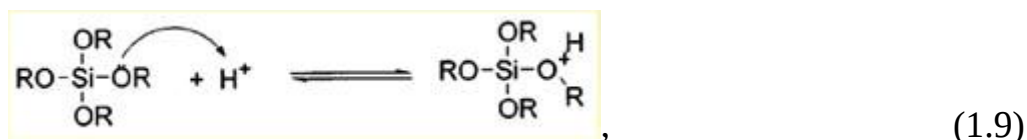
В останні десятиліття золь-гель метод привертає увагу дослідників синтезу оксидів внаслідок ряду переваг: температура синтезу відносно низька; оксид – продукт вільний від сторонніх іонів; можливість точного контролю рівня легування оксиду; можливість управління дисперсійним складом в широкому діапазоні розмірів аж до одиниць нанометрів, а також і морфологією частинок [19].

При використанні золь-гель методу можна отримувати наночастинки, пористі структури з упорядкованим і неурегульованим розташуванням пор, нанопокриття, волоконні і монолітні структури.

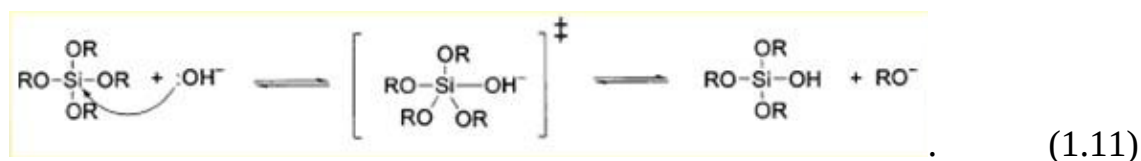
Процес складається з наступних стадій:

1 стадія: Утворення золю – гідроліз і поліконденсація мономерних сполук силіцію:

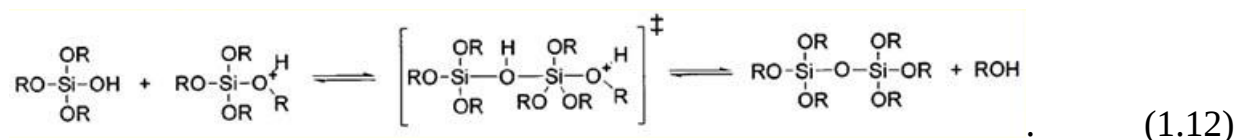
Гідроліз в кислому середовищі:



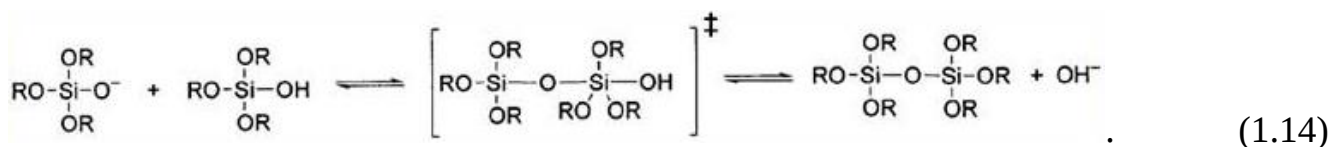
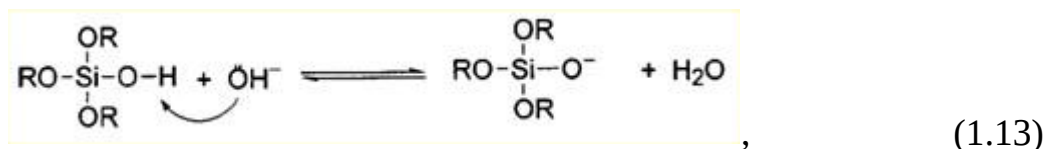
Гідроліз в лужному середовищі:



Поліконденсація в кислому середовищі:



Поліконденсація в лужному середовищі:



2 стадія – утворення гелю. На даній стадії відбувається формування просторової сітки гелю. При цьому спостерігається різке збільшення в'язкості розчину. У кислому середовищі гідроліз перебігає швидше, ніж поліконденсація. Тому на початкових стадіях переважно утворюються ланцюги, потім відбувається розгалуження ланцюгів і їх поперечне зв'язування. У лужному середовищі утворюються великі сферичні частинки.

3 стадія – старіння гелю (синерезис). Відбувається ущільнення структури гелю, стискання сітки і виділення з гелю розчинника. Дана стадія може перебігати кілька діб. Спочатку в системі утворюються окремі частинки оксиду силіцію. Потім перебігає їх коалесценція з утворенням великих пористих структур. Спочатку в матеріалі утворюється мала кількість частинок з великим діаметром. У міру протікання синерезиса гелю кількість пор зростає, при цьому пори стають більш тонкими.

4 стадія – сушка. Відбувається видалення рідини з просторової структури гелю. Якщо видалення розчинника відбувається в надкритичних умовах, то утворюється аерогель. Якщо проводити сушку при підвищеній температурі, то формується більш щільна структура – ксерогель (рисунк 1.3) .

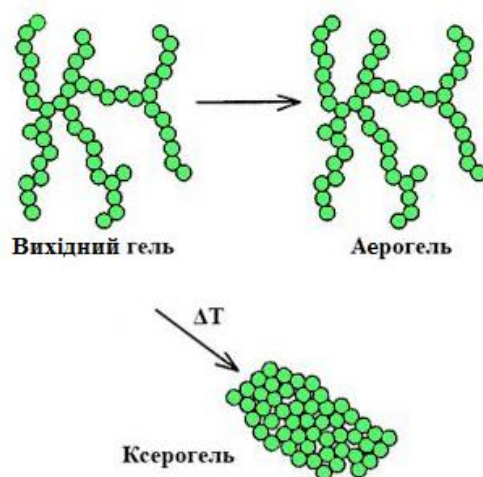


Рисунок 1.3 – Структури, що утворюються при висушуванні гелю [20].

1.2.3 Гідротермальний метод

Синтез, гідротермальний (англ. hydrothermal synthesis) - метод отримання різних хімічних сполук і матеріалів з використанням фізико-хімічних процесів в закритих системах, що перебігають у водних розчинах при температурах понад 373 К і тиску вище 0,1 МПа.

Метод заснований на здатності води і водних розчинів розчиняти при високій температурі (до 773 К) і тиску (10-80 МПа, іноді до 300 МПа) речовини, практично нерозчинні в звичайних умовах - деякі оксиди, силікати, сульфіді. Основними параметрами гідротермального синтезу, визначаючими як кінетику процесів, що перебігають, так і властивості продуктів, що утворюються, є початкове значення рН середовища, тривалість і температура синтезу, величина тиску в системі. Синтез здійснюється в автоклавах, що представляють собою герметичні сталеві циліндри, здатні витримувати високі температури і тиск протягом тривалого часу.

Для отримання нанопорошків зазвичай використовуються або реакції високотемпературного гідролізу різних сполук безпосередньо в автоклаві, або гідротермальних обробка продуктів реакцій при кімнатній температурі - при цьому використовується різке збільшення швидкості кристалізації багатьох аморфних фаз в гідротермальних умовах. У першому випадку в автоклав завантажуються водний

розчин солей-прекурсорів, у другому - суспензія продуктів реакції, синтезована при звичайних умовах. Необхідності у використанні спеціального оснащення і наявності градієнта температури при цьому зазвичай немає.

Перевагами методу гідротермального синтезу є можливість синтезу кристалів речовин, нестабільних поблизу температури плавлення, можливість синтезу великих кристалів високої якості. Як недоліки варто відзначити дороге обладнання і неможливість спостереження за кристалами в процесі росту.

Проведення гідротермального синтезу можливо як при температурі і тиску нижче критичної точки для даного розчинника, вище якої зникають відмінності між рідиною і паром, так і в надкритичних умовах. Розчинність багатьох оксидів в гідротермальних розчинах солей значно вище, ніж в чистій воді; відповідні солі отримали назву мінералізаторів. Існує також споріднена до гідротермальної – група сольватермальних методів синтезу, заснована на використанні органічних розчинників і надкритичного CO_2 .

Істотному розширенню можливостей гідротермального методу сприяє застосування додаткових зовнішніх впливів на реакційне середовище в процесі синтезу. В даний час подібний підхід реалізований в гідротермально-мікрохвильовому, гідротермально-ультразвуковому, гідротермально-електрохімічному і гідротермально-механохімічному методах синтезу.

Одним з найбільш відомих наноматеріалів, вироблених гідротермальним методом, є синтетичні цеоліти. Необхідною умовою їх отримання є присутність в розчині деяких поверхнево-активних речовин (ПАР), які активно впливають на морфологічну еволюцію оксидних з'єднань в гідротермальних розчинах. Вибір умов синтезу і типу ПАР дозволяє цілеспрямовано отримувати пористі наноматеріали із заданим розміром пор, регульованим в досить широких межах [21].

1.2.4 Темплатний синтез

Одним із способів отримання матеріалів з порами заданого розміру і форми є темплатний синтез. Найбільш часто під темплатним або матричним синтезом розуміють полімеризацію або поліконденсацію, при яких будова утворюється полімеру і (або) кінетика полімеризації визначаються іншими макромолекулами (матрицями), що знаходяться в безпосередньому контакті з одним або декількома молекулами мономерів і зростаючими ланцюгами.

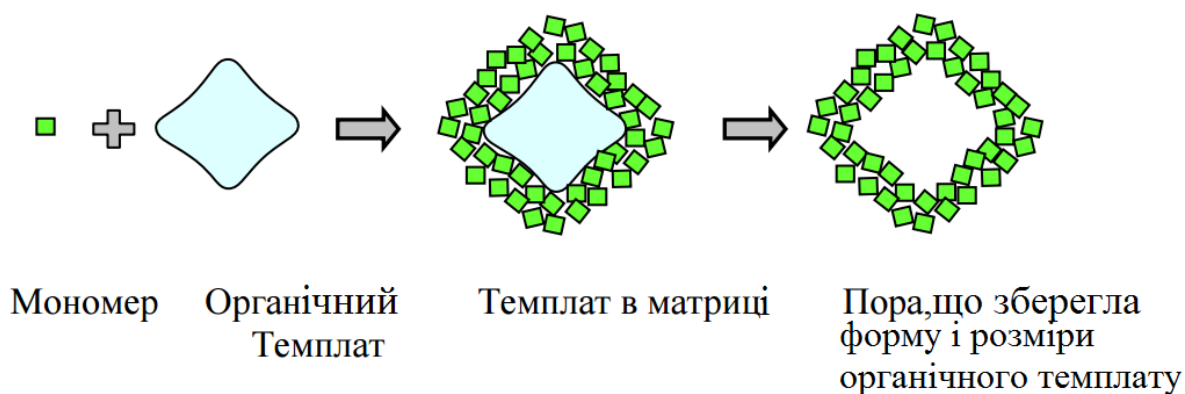


Рисунок 1.4 – Схема темплатного синтезу.

Одним з найбільш яскравих прикладів темплатного або матричного синтезу є синтез білкових молекул, матрицями яких служать нуклеїнові кислоти. Крім того, матричний синтез використовується для отримання нових комплексних сполук і полімер-полімерних композитів. У більш широкому сенсі слова темплатним синтезом називають процеси, що відбуваються при впливі тих чи інших факторів просторового обмеження, які дозволяють управляти структурою фази, яка задається за допомогою своєрідного шаблону - темплату. З використанням такого підходу можна, наприклад, отримати нанокompозит, який містить наночастинки певної форми і розміру. Це можливо при використанні пористих оксидних або полімерних матриць з упорядкованим розташуванням пор певного розміру і геометричної форми. При цьому пориста матриця є темплат, який задає не тільки форму і розміри наночастинок, але і їх просторове розташування. Нанокompозити, отримані таким способом, які містять магнітні або напівпровідникові наночастинки

певного розміру і форми, впорядковано розташовані в просторі мають потенційне застосування в якості середовищ для запису інформації [22].

Використання темплетів з давня відомо в металургії. Одне з давніх напрямків – це зміна форми кристалітів, що утворюються з розчинів і розплавів різної природи. У золь-гель технології, де найбільш часто користуються терміном темплатів або темпліти (від англійського template - шаблон, трафарет), темплатний синтез усвідомлено стали застосовувати відносно недавно.

Використання прийомів темплатного золь-гель синтезу стало широко застосовуватися для створення силікатних матеріалів з регульованою пористістю. Силікатні нанокompозити, отримані золь-гель методом, відрізняються хімічною інертністю, твердістю і високим ступенем зшивання силікатного скелета. Такі матеріали також мають здатність інкорпорувати органічні речовини, які можна потім видаляти, хімічним або термічним шляхом [23].

1.3 Області використання стануму (IV) оксиду

Фотокаталітичні властивості. Німецькі вчені розробили спосіб очищення питної води за допомогою фотокаталізаторів, які використовують сонячне світло для видалення домішок [24].

Деякі дорогі очисні фільтри застосовують в роботі озон або інтенсивне ультрафіолетове випромінювання. Багатообіцяючим є напрям, що використовує в якості фотокаталізатора діоксид титану, але для нього необхідно набагато більше ультрафіолетового випромінювання, ніж міститься в сонячному світлі. Тепер перед вченими стоїть завдання знайти більш економічний і ефективний фотокаталізатор.

За допомогою спеціальної роботизованої установки проводилося дослідження більше 200 фотокаталізаторів. В результаті, Вільгельм Майер виявив [24] здатність оксидів титану, стануму і вольфраму при з'єднанні з іншими солями металів під впливом сонячного світла окиснювати хлорофенол, який використовувався в експерименті для імітації канцерогенів. Вчені сподіваються створити ще більш

ефективні очищувачі води в результаті наступних експериментів. Зупинимося докладніше на такому фотокаталізаторі як SnO_2 .

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів заснований на залежності електропровідності чутливого шару сенсорів від вмісту газів в навколишньому середовищі. Характеристики сенсора визначаються матеріалом чутливого шару - хімічним складом і кристалічною структурою, а також залежать від властивостей всіх складових елементів сенсора – матеріалу підкладки, матеріалу і геометрії нагрівача і вимірювальних електродів, конструкції сенсора.

Велика кількість різних нанорозмірних матеріалів було досліджено на придатність в якості детекторів. SnO_2 широко використовується як відповідний напівпровідний матеріал для детектування, головним чином, у вигляді нанокристалічних плівок, в формі наночастинок або в поєднанні з іншими наночастинами, такими як функціоналізовані мідні або нанотрубки. SnO_2 може використовуватися для виявлення загальних забруднювачів повітря, таких як CO , CO_2 , NO_x та токсичних газів (H_2S і ін.).

Вельми перспективними є композиційні плівки $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$, отримані одночасним розпиленням стануму і кварцу в оксигеновмісній атмосфері. Таким методом були виготовлені плівки, розмір зерен кристалів яких лежить в межах 5-10 нм.

Оптичні прозорі плівки. Особливі фізико-хімічні властивості SnO_2 стимулювали його широке застосування в мікроелектроніці. Прозорість нелегованих провідних плівок SnO_2 у видимій області довжин хвиль робить можливим його використання в якості прозорих покриттів при виготовленні фотоперетворювачів і оптико-електричних приладів. Поверхня SnO_2 має високі абсорбційні властивості і реакційну здатність, що зумовлено наявністю в зоні провідності SnO_2 вільних електронів, а також кисневих вакансій і активного хемосорбованого кисню. Внаслідок цього нанокристалічні плівки стануму (IV) оксиду селективно чутливі до присутності в навколишній атмосфері токсичних газів, органічних і деяких біологічних молекул. Ця властивість стала основою

широкого застосування тонких плівок SnO_2 в якості чутливих шарів сенсорів токсичних і вибухонебезпечних газів. Серед великої кількості перспективних фізичних і хімічних методів отримання тонких плівок SnO_2 інтенсивно розвивається в останні роки золь-гель технологія, яка виділяється можливістю отримання плівок з однорідним складом, контрольованим введенням домішок, мікропористості і малими розмірами кристалітів [25].

SnO_2 плівки використовують в якості прозорих електродів для сонячних елементів, дисплеїв, органічних світлодіодів (OLED) і інших оптоелектронних приладів. Використання плівок з прозорістю, близькою до 100% у видимій області спектра (коефіцієнт пропускання застосовуваних раніше плівок Ni / Au становить близько 45%) в якості, наприклад, додаткового шару розтікання струму по поверхні кристала світлодіода, істотно збільшує ефективність виведення світла, згенерованого приладом. При цьому технологія отримання плівок у різних авторів різна. У більшості робіт для підвищення прозорості плівок, отриманих різними методами, проводиться їх додаткове обпалювання [26].

Останнім часом тонкі плівки, які містять SnO_2 , отримані методом магнетронного розпилення, привертають увагу дослідників завдяки унікальному поєднанню низької питомої електропровідності і високої прозорості у видимому діапазоні. Такі плівки використовуються або в конструкції фронтально-бар'єрних фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) в якості верхніх прозорих, які проводять електроди, або в конструкції тильно-бар'єрних ФЕП, де вони є плівковим широкозонним «вікном», на яке потім здійснюється нанесення базових шарів. У першому випадку температура підкладки при формуванні шару визначає інтенсивність міжфазної взаємодії з нижнім базовим шаром. У другому випадку, при формуванні тильно – бар'єрних ФЕП, температура підкладки при отриманні плівок впливає на характер зміни їх оптико – електричних властивостей при подальшому високотемпературному формуванні приладової структури в цілому. Отже, температура формування шару впливає на ефективність фотоелектричних процесів ФЕП [27].

Li-іонні батареї. Стануму (IV) оксид розглядають як потенційний замінник комерційних матеріалів на основі вуглецю через його високу ємність (+781 (мА год)/г стануму (IV) оксиду проти 372 (мА год)/г для графіту). Проте, велика зміна об'єму (до 300%), пов'язані з легуванням і делегуванням викликають критичне механічне пошкодження електрода, що призводить до втрати потужності і можливості багаторазового використання. Можливі варіанти вирішення проблеми пульверизації включають модифікацію матеріалу через легування і проектування нових і стабільних архітектур з використанням нових технологій виготовлення.

Недавні дослідження показали, що наноструктуровані електроди (наприклад, нанотрубки і нановолокна) показують поліпшену електрохімічну поведінку (наприклад більша швидкість і циклічність) [28].

Продуктивність літій-іонних батарей також може бути обмежена перенесенням маси аніонів та катіонів через масу електродів [29].

В газових сенсорах. В останні роки газові сенсори отримали широке застосування в зв'язку з можливістю їх використання в ряді найважливіших областей. Велика потреба виявляти газ обумовлена їх широким застосуванням в системах безпеки, будівлях і транспорті, де потрібне високоякісне повітря. Газові сенсори необхідні також у виробництві для контролю технологічних процесів і під час лабораторних аналізів. Особливо велика потреба в малогабаритних дешевих сенсорах, що володіють високою чутливістю і вибірковістю.

Існують різноманітні газові сенсори, що працюють на основі різних фізичних принципів, серед яких особливе місце займають напівпровідникові газові сенсори. Особливо поширені газові сенсори на основі металоксидних напівпровідників. Найбільш поширені сенсори повсякденного використання засновані на SnO_2 . Ці сенсори в основному використовуються для виявлення отруйних і легкозаймистих газів. Особливістю даних сенсорів є висока чутливість, простота конструкції, легкість і порівняно низька ціна [30].

Першим і дуже важливим завданням газової сенсорики є створення порогових датчиків, що реагують на перевищення допустимого вмісту в повітрі

вибухонебезпечних і шкідливих для здоров'я речовин. Наступним, більш складним завданням є аналіз складу атмосфери або газових сумішей. По суті, мова йде про створення штучного електронного носа. Вимоги до ідеального газового сенсора були сформульовані свого часу Дж. Н. Земелем: мінімальна вартість, малі розміри, добрий сигнал, простота і надійність конструкції, оборотність реакції на гази, селективність, нечутливість до отруєння, швидкодія, сумісність з електронними схемами управління, температурна і тимчасова стабільність. Як правило, газочутливим елементом таких структур є напівпровідникові оксиди металів SnO_2 , ZnO , TiO_2 , NiO , WO_3 , In_2O_3 і ін. Унікальність цих матеріалів для детектування молекул в газовій фазі викликана низкою фундаментальних фізичних та хімічних властивостей. Для широкозонних напівпровідників електропровідність виявляється надзвичайно чутливою до стану поверхні саме в тій області температур, при якій на поверхні оксидів спостерігаються окиснювально-відновні реакції. Хімічні властивості поверхні також грають важливу роль в механізмі газової чутливості. Поверхня оксидів металів характеризується високими адсорбційними властивостями і реакційною здатністю, які обумовлені наявністю вільних електронів в зоні провідності, поверхневих і об'ємних кисневих вакансій, а також активного хемосорбованого кисню.

У традиційних газових сенсорах резистивного типу механізм газової чутливості включає в себе процеси хемосорбції на поверхні, що супроводжуються зміною концентрації носіїв заряду в об'ємі напівпровідника. Сенсорний відгук формується як результат зміни електропровідності полікристалічного напівпровідникового матеріалу; при цьому стан міжзернового контакту в полікристалічній системі вносить істотний внесок в величину електропровідності. Такі системи являються виключно чутливими до присутності в атмосфері молекул окиснювачів або відновників. Однак, незважаючи на ряд переваг, до числа яких відносяться висока чутливість і простота конструкції, зазначені сенсори мають і суттєві недоліки. Одним з таких є необхідність в нагріванні чутливого елемента до $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, що в свою чергу вимагає значних витрат потужності. У зв'язку з цим,

становить інтерес дослідження властивостей стануму (IV) оксиду стосовно до задачі детектування різних газів за допомогою фізичних ефектів, відмінних від тих, що застосовуються в існуючих газоаналізаторах.

Широкі можливості напівпровідникових сенсорів для детектування різних газів і парів в повітрі або інертних середовищах забезпечується великою різноманітністю оксидів металів і їх композицією, а також різними впливами на матеріали (легування, опромінення, додаткові електричні і магнітні поля, формування гетеросистем, температурні умови роботи).

Головною проблемою, яка не дозволяє широко використовувати напівпровідникові сенсори в газовому аналізі, є їх недостатня селективність до визначеного компоненту і відсутність довготривалої стабільності електрофізичних параметрів. Зараз розробляються рішення проблем селективності за двома напрямками: по-перше, за допомогою модифікації вже відомих складів з отриманням складних гетеросистем, що підвищують виборчу чутливість сенсора до відповідного газу, вибором температурного інтервалу детектування, що дозволяє реєструвати певні частки, активні саме в цьому інтервалі, в той час як інші компоненти газової суміші в цій області температур ще (або вже) не володіють достатньою активністю. По-друге, шляхом застосування багатoelementних матричних сенсорів з використанням при обробці сигналів різних модифікацій штучних нейронних мереж. Проблема стабільності сигналу сенсора обумовлена низкою причин: можливостей часткової необоротністю хемосорбції багатьох частинок, присутністю неконтрольованих газових домішок, протіканням різних побічних хімічних реакцій і процесів на поверхні і в приповерхневих шарах напівпровідника. Основним засобом підтримки стабільності сигналу на заданому рівні є періодична регенерація поверхні напівпровідника, яка полягає в проведенні різних технологічних операцій: як нагрівання до температур, що перевищують робочі, обробка потоками різних газів і т.д. Сенсорні характеристики оксидів металів, поряд з їх хімічними і напівпровідниковими властивостями, залежать від технології отримання уразливих верств [31].

ВИСНОВКИ

На підставі аналізу літературних джерел розглянуто методи отримання та застосування нанокристалічного стануму (IV) оксиду. Теоретично обґрунтовано вибір методів синтезу стануму (IV) оксиду.

Напрацьовано зразки наноструктурного стануму (IV) оксиду золь-гель і гідротермальним методами за різних умов (прекурсори, старіння, температура) та досліджено їх структурні та морфологічні особливості і фізико-хімічні властивості.

За даними термогравіметричного аналізу встановлено, що всі рентгеноаморфні зразки при температурі 380-420 К втрачають воду, а за 693 К – кристалізується стануму (IV) оксид.

Визначено, що при збільшенні температури прожарювання відбувається незначне збільшення кристалітів. При синтезі SnO_2 в ізопропіловому спирті спостерігається утворення частинок більшого розміру.

Тип розчинника чинить значний вплив на розміри ОКР та частинок стануму (IV) оксиду та істотний вплив на ВАХ. При збільшенні температури спостерігається однаковий характер і відрізняється лише величиною кількості струму, який протікає через чутливий елемент.

Плівки зі стануму (IV) оксиду, синтезованого в органічних розчинниках, є більш перспективними для використання в газових сенсорах через потенційну можливість їх роботи за низьких температур, що дозволить значно знизити енергоспоживання металоксидного газового сенсору в цілому.