

Как видно из рис. 4, наблюдается практически прямолинейная зависимость $\lg \tilde{K}_{2\text{Pic}^-}^{\text{Co(SCN)}_4^{2-}}$ от $\lg C_{0, \text{KSCN}}$ с тангенсом угла наклона 3. Такой ход изменения $\lg \tilde{K}_{2\text{Pic}^-}^{\text{Co(SCN)}_4^{2-}}$ связан, вероятно, с симбатным возрастанием мольной доли двухзарядных Co(SCN)_4^{2-} -анионов в исследуемом диапазоне концентраций SCN^- -ионов.

Таким образом, исследована анионообменная экстракция Co(II) из концентрированных тиоцианатных растворов, определены условные константы анионообменной экстракции, которые могут быть использованы для прогнозирования экстрагируемости катионов Co(II) из многокомпонентных растворов, а также для разработки высокоселективных экстракционно-фотометрических методик определения кобальта в различных объектах (сплавах, продуктах питания, лекарственных препаратах, природных и сточных водах).

1. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., 1970.
2. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. М., 1984. С. 93.
3. Sastry C. S., Lingewara-Rao J. S., Rama-Rao K. // Talanta. 1995. Vol. 42. № 10. P. 1479.
4. Issa Y. M., Ibrahim H., Shoukry A. F. // Mikrochim. Acta. 1995. Vol. 118. № 3-4. P. 257.
5. Sastry C. S., Tipirneni A. S., Suryanarayana M. V. // Indian J. Pharm. Sci. 1989. Vol. 51. № 4. P. 146.
6. Качанович И. В., Тью Ван Биен, Рахманько Е. М. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 2. С. 347.
7. Гулевич А. Л., Лещев С. М., Рахманько Е. М. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ. Минск, 2008. С. 59.
8. Лещев С. М., Рахманько Е. М. // Журн. прикладной химии. 1990. Т. 63. № 1. С. 129.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1992.
10. Banta A., Parker G. A., Tuck D. G. // Pure Appl. Chem. 1997. Vol. 69. № 7. P. 1489.
11. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. М., 1965. С. 19, 155.
12. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // ДАН БССР. 1980. Т. 24. № 11. С. 1015.
13. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 490.

Поступила в редакцию 07.05.12.

Александр Львович Гулевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии.

Елена Евгеньевна Трофименко – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – А. Л. Гулевич.

УДК 541.128.183

М. И. ИВАНОВСКАЯ, Е. А. ОВОДОК, В. В. КОРМОШ, И. Ф. АЛЯКШЕВ, Д. А. КОТИКОВ, И. И. АЗАРКО

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА НА ЕГО ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

The influence of temperature of the synthesis on the structural features and gas sensitive properties of SnO_2 , prepared by hydrolysis of SnSO_4 solution and thermal treatment of Sn(OH)_2 , has been studied. Temperature of the synthesis within 500–800 °C influences on the structural and phase composition of the samples, particle size, surface state and the presence of the structural defects. The increasing of sensitivity of the finely dispersed samples to CH_4 in the presence of SO_x^- -groups on the surface has been established. The SnO_2 samples with the highest concentration of the structural defects have the highest sensitivity to CO.

Диоксид олова в высокодисперсном состоянии широко используется в качестве газочувствительного материала в полупроводниковых сенсорах, принцип работы которых основан на изменении электрического сопротивления при контакте с анализируемым газом. Свойства SnO_2 могут варьировать существенным образом в зависимости от размера частиц, наличия легирующих добавок, состояния поверхности, природы и свойств центров адсорбции [1–4]. Показано, что существует корреляция между каталитической активностью SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ в реакции окисления метана и их электропроводностью в газочувствительных слоях сенсоров [5]. Главенствующая роль катализа установлена и при детектировании SnO_2 -сенсорами CO, NO_x , H_2S [6]. Рассматривается изменение электропроводности SnO_2 -сенсоров как результат обратимых окислительно-восстановительных процессов на поверхности при протекании гетерогенных каталитических реакций [1, 7].

Известно модифицирующее влияние сульфат-ионов на адсорбционно-каталитические свойства многих оксидов металлов. Такое влияние связано с изменением природы и силы кислотно-основных центров на поверхности оксида, а также с участием адсорбированных SO_x -группировок в активации каталитических процессов [8]. Установлено существенное повышение каталитической активности в некоторых реакциях оксидов ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , HfO_2 , модифицированных сульфат-ионами [9].

В [10] показано, что в композите $\text{SnO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ при использовании в качестве прекурсоров SnCl_4 и FeSO_4 может содержаться до 3 мас. % SO_x^- -ионов, что способствует повышению его чувствительности к метану. Отмечается, что сульфат-ионы имеют прочную связь с ионами железа и полностью не удаляются при промывании осадков гидроксидов. Термическое разложение FeSO_4 , по данным ДТА, происходит при 710°C [11]. Можно ожидать, что использование для синтеза SnO_2 соли SnSO_4 (взамен SnCl_4) также приведет к включению некоторого количества SO_4^{2-} -групп в гидроксид, а затем в SnO_2 . Присутствие SO_4^{2-} -групп будет способствовать формированию оксидов с высокой удельной и активной в адсорбции и катализе поверхностью, что благоприятным образом может сказаться на газочувствительных характеристиках SnO_2 .

На структуру и электрофизические свойства SnO_2 при синтезе из SnSO_4 будут влиять и остаточные ионы Sn^{2+} (или SnO). Главнейшим фактором, определяющим процессы термической деструкции SO_4^{2-} -ионов и окисления Sn^{2+} , является температура прогрева продукта гидролиза $\text{SnSO}_4\text{:Sn(OH)}_2$ с включенными остаточными SO_4^{2-} -группами. Оптимизация условий термообработки оксигидроксидов Sn^{2+} и Sn^{4+} – важная задача при синтезе SnO_2 для газовых сенсоров.

Цель исследования – установить влияние температуры синтеза на структурные особенности и газочувствительные свойства SnO_2 , получаемого путем гидролиза SnSO_4 и термообработки Sn(OH)_2 .

Методика эксперимента

Для синтеза SnO_2 использовали золь-гель метод, включающий гидролиз SnSO_4 раствором аммиака, тщательное промывание осадка Sn(OH)_2 водой с последующим его диспергированием ультразвуком и введением аммиака в качестве пептизатора [12]. Выбор аммиака для стабилизации золя гидроксида олова был сделан на основании результатов предшествующего изучения газочувствительных свойств толсто пленочных сенсоров [13]. Как правило, химическая природа пептизатора определяет не только устойчивость золя гидроксида, но также дисперсность и структуру образующейся при нагревании фазы оксида [14]. В случае гидроксида двухвалентного олова, в отличие от Sn^{4+} , не удается получить прозрачные устойчивые золи, которые необходимы для изготовления тонких пленок хорошего качества. По этой причине золи Sn(OH)_2 более предпочтительны для изготовления порошков SnO_2 . После сушки золь при 50°C их прогревали при $500, 600, 700$ и 800°C на воздухе для получения порошков SnO_2 (**образцы 500–800**), которые использовали при структурных исследованиях и приготовлении газочувствительных слоев сенсоров. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения и Ni-монокроматора. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по уравнению Дебая – Шеррера. Морфологические особенности и дисперсность SnO_2 исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1420 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO-906E. ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR-330 (Thermo Nicolet) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ методом диффузного отражения с использованием специальной приставки. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре VARIAN-E112 на частоте $9,35\text{ ГГц}$ и при температуре 77 и 300 К . Значения g -факторов определяли относительно линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn^{2+} в MgO .

Для изготовления сенсоров порошок SnO_2 тщательно измельчали в ступке с добавлением спирта, из пасты формировали толсто пленочные слои на платформах для сенсоров. Использовали стандартные платформы из пластин оксида алюминия с платиновыми нагревателем и измерительными элементами, полученными методом толсто пленочной технологии. Размер платформ $1,5 \times 1,5 \times 0,25\text{ мм}$, сопротивление нагревателя при комнатной температуре $(16 \pm 1)\text{ Ом}$. Сопротивления сенсоров измеряли на воздухе R_0 и в стандартных газоздушных смесях R_g в статических условиях подачи напряжения на нагреватель $U_{\text{нагр}}$. Выходной сигнал сенсоров G определяли по формуле $G = R_0/R_g$. Использовали поверочные газоздушные смеси с концентрацией газов: $\text{CO} - 0,015\text{ об. \%}$, $\text{CH}_4 - 0,5\text{ об. \%}$.

Результаты и их обсуждение

Продукт гидролиза SnSO_4 аммиаком после перевода в золь и высушивания при 50°C , по данным РФА, состоит преимущественно из фазы $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (JCPDS 46-1486, $a = 0,7926\text{ нм}$, $c = 0,9102\text{ нм}$) с небольшой примесью SnO_2 .

После прогрева **образцы 500–800** имеют кристаллическую структуру рутила с параметрами тетрагональной элементарной ячейки, близкими справочным для SnO_2 . В таблице представлены данные о фазовом составе **образцов 500–800** SnO_2 , размерах ОКР и выходных сигналах сенсоров при детектировании CO ($0,015\text{ об. \%}$) и CH_4 ($0,5\text{ об. \%}$). Приведены средние значения выходных сигналов, полученные измерением трех сенсоров.

Фазовый состав, параметры элементарной ячейки, размеры ОКР образцов SnO₂ и выходной сигнал сенсоров на их основе при анализе CO и CH₄

$T_{\text{прогр}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	ОКР, нм	$G, \text{отн. ед.}$	
					CO	CH ₄
500	SnO ₂ , SnO*	0,4745	0,3195	9	2,6	8,6
600	SnO ₂ , SnO*	0,4739	0,3186	31	3,0	5,5
700	SnO ₂	0,4762	0,3208	24	2,2	5,2
800	SnO ₂	0,4736	0,3186	30	2,3	4,5

Примечание. * Примесь.

Прогрев на воздухе Sn₆O₄(OH)₄ при $T_{\text{прогр}}$ 500 и 600 °С (**образец 500** и **образец 600**) не приводит к полному окислению Sn²⁺, двухвалентное олово сохраняется в небольшом количестве в виде оксида SnO, который обнаруживается по одному рефлексу этой фазы на рентгенограмме. Согласно справочным данным, окисление SnO → SnO₂ происходит при >550 °С. Однако присутствие OH-групп, химически связанных с катионами Sn²⁺, может замедлять термостимулируемые окислительные и структурно-фазовые превращения в сложной оксигидроксидной системе 4SnO·2Sn(OH)₂ и образование фазы SnO₂. Наблюдаемое значительное укрупнение частиц SnO₂ после прогрева при 600 °С может свидетельствовать об эффективном, хотя и неполном, окислении Sn²⁺ при этой температуре и формировании SnO₂. В **образце 700** двухвалентное олово уже не присутствует в виде отдельной фазы, но, по-видимому, частично сохраняется в виде ионов Sn²⁺ в структуре SnO₂. На включение ионов Sn²⁺ в кристаллическую решетку SnO₂ указывают сильно увеличенные относительно справочных параметры элементарной ячейки ($\Delta a = 0,002 \text{ нм}$, $\Delta c = 0,002 \text{ нм}$) (см. таблицу), а также минимальное (среди изученных образцов SnO₂) электрическое сопротивление **образца 700** на воздухе в интервале рабочих температур сенсоров 280÷550 °С. **Образец 800** является однофазным, он состоит только из SnO₂ с параметрами элементарной ячейки, соответствующими справочным данным для минерала касситерита ($a = 0,4738 \text{ нм}$, $c = 0,318 \text{ нм}$).

Размер частиц SnO₂ является важным структурным параметром, определяющим газочувствительные свойства. Для SnO₂ установлено существование оптимального размера частиц, при котором чувствительность к газам-восстановителям наиболее высокая [15]. На рис. 1 представлены ПЭМ-снимок частиц SnO₂ и СЭМ-поверхности газочувствительного слоя **образца 600**, которые иллюстрируют существующую неоднородность дисперсного состава синтезированных образцов SnO₂. По данным ПЭМ, частицы SnO₂ во всех образцах характеризуются значительным разбросом размеров, средний диаметр частиц согласуется с рассчитанным размером ОКР.

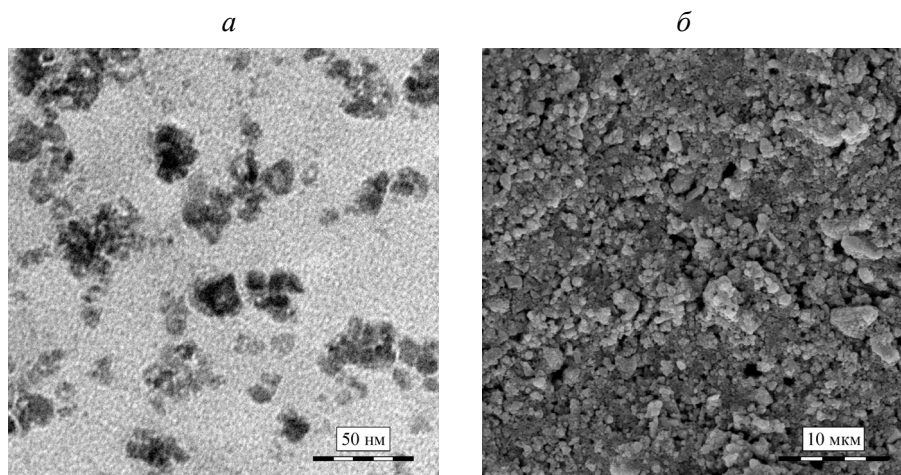


Рис. 1. ПЭМ-снимок частиц SnO₂ **образца 600** – *a*;
СЭМ-снимок поверхности газочувствительного слоя сенсора на основе **образца 600** – *б*

В зависимости от температуры прогрева SnO₂-сенсоры обладают разными характеристиками по отношению к CO и CH₄. Максимум выходного сигнала на CH₄ имеет **образец 500** (рис. 2 *a*), отличающийся минимальными размерами частиц (см. таблицу) и наличием SO₄²⁻- и SO₃²⁻- групп на поверхности SnO₂. На присутствие этих групп указывает широкая полоса поглощения в ИК-спектре **образца 500** с максимумами при 975 и 1080 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям ν₃(S=O)

в SO_3^{2-} -группах ($980, 1040 \text{ см}^{-1}$) и SO_4^{2-} -группах (1080 см^{-1}) (рис. 3). Согласно справочным данным, разложение $\text{SnSO}_4 \rightarrow \text{SnO} + \text{SO}_3$ происходит при $360 \text{ }^\circ\text{C}$. По [16], при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается максимум адсорбции SO_3 на SnO_2 и образования сульфит-ионов SO_3^{2-} , которые частично сохраняются до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Превращение сульфатных групп в сульфитные при нагревании $4\text{SnO} \cdot 2\text{Sn}(\text{OH})_2$ происходит с участием воды и гидроксильных групп, роль восстановителя могут выполнять ионы Sn^{2+} .

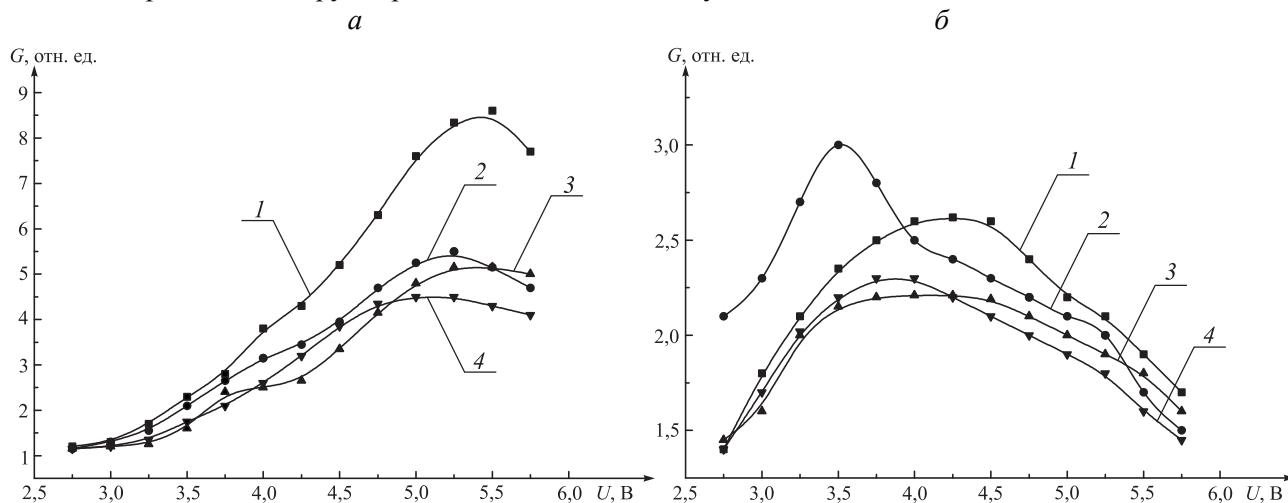


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала сенсоров на основе образцов 500 (1), 600 (2), 700 (3), 800 (4) от напряжения, подаваемого на нагреватель, при анализе CH_4 (а) и CO (б)

Методом ИК-спектроскопии в образце 600 сульфатные и сульфитные группировки не обнаруживаются (см. рис. 3). В результате деструкции и удаления SO_x^- -группировок при $\geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит значительное увеличение размеров кристаллитов SnO_2 , чувствительность к CH_4 при этом уменьшается. Образцы 600–800 по величине выходного сигнала на метан различаются не столь существенно, как образец 500. Максимум выходного сигнала для всех образцов наблюдается при $U_{\text{нагр}} = 5,25 \div 5,5 \text{ В}$, что соответствует температуре $500 \div 515 \text{ }^\circ\text{C}$. При такой температуре детектирование сопровождается окислением метана, катализируемым поверхностью SnO_2 . Остаточные сульфат-сульфитные группировки на поверхности SnO_2 увеличивают силу кислотных центров в результате индуктивного влияния связи $\text{S}=\text{O}$, что равносильно повышению электроноакцепторной способности Sn^{4+} по отношению к адсорбируемым молекулам метана. Отмечается [17], что в случае $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ сульфат-ионы оказывают не только индуктивное влияние на атомы металла, но одновременно являются центрами адсорбции молекул – доноров электронов. Таким образом, адсорбированные на поверхности оксида SO_x^- -группы могут оказывать двойной эффект на его адсорбционно-каталитические свойства: изменять состояние поверхности оксида и непосредственно участвовать в процессах адсорбции и катализа молекул детектируемого газа.

Максимальный выходной сигнал на CO характерен для образца 600, причем он достигается при более низкой рабочей температуре SnO_2 -слоя ($U_{\text{нагр}} = 3,5 \text{ В}$, что соответствует $350 \text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 2 б), чем максимум чувствительности на CH_4 . Отличительная особенность этого образца – наиболее высокая концентрация парамагнитных дефектов. Методом ЭПР в образце 600 обнаружены парамагнитные центры (ПЦ) двух типов, определяющие электропроводящие и адсорбционные свойства полупроводникового оксида. ПЦ с $g = 1,88$ относятся к электрону, локализованному в кислородной вакансии с электронной плотностью на s -орбиталях соседних катионов олова [18]. Образование этих ПЦ связано с нестехиометрией SnO_2 , обусловленной недостатком кислорода. Имеет место корреляция между концентрацией этих центров в SnO_2 и величиной выходного сигнала сенсоров на CO .

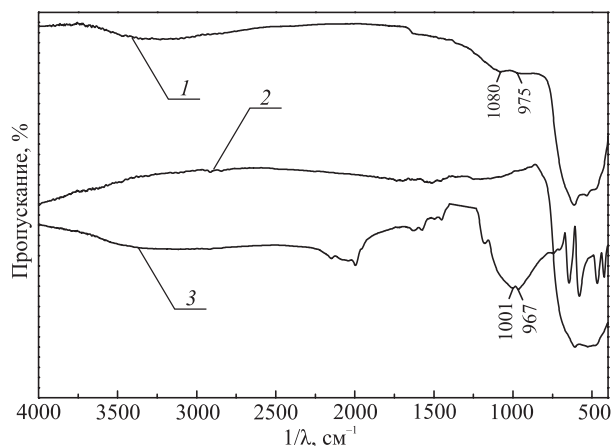


Рис. 3. ИК-спектры образца 500 (1); образца 600 (2); SnSO_4 (3)

Второй тип ПЦ с $g_{\perp} = 2,0032$, $g_{\parallel} = 2,0017$ относится к электронным дефектам кристаллической решетки SnO_2 , на которых стабилизирован кислород в форме O^- . Такой активный кислород является эффективным центром адсорбции CO и превращения в CO_2^- с последующим образованием адсорбированных анион-радикальных форм O_2^- [19]. Компенсация заряда в SnO_2 в присутствии Sn^{2+} может достигаться переходом некоторой части ионов O^{2-} кристаллической решетки в O^- .

Образец 800 с наиболее совершенной кристаллической решеткой и с минимальным содержанием ПЦ, на поверхности которого отсутствуют сульфитные группировки, обладает наименьшей чувствительностью как к CH_4 , так и к CO .

Полученные данные подтверждают существенную роль размеров частиц SnO_2 , химического состояния поверхности, природы центров адсорбции в изменении газочувствительных свойств сенсоров, обусловленных их электропроводностью. Однако эти факторы неодинаковым образом сказываются на чувствительности SnO_2 к CH_4 и CO . Наличие SO_x^- -групп и связанное с этим возрастание дисперсности SnO_2 в большей степени повышают чувствительность сенсоров к CH_4 и в меньшей – к CO . В последнем случае значительное влияние на изменение электропроводности сенсоров оказывает концентрация структурных дефектов в SnO_2 , прежде всего кислородных вакансий, играющих роль центров адсорбции и активации молекул CO и O_2 . Полученные результаты по чувствительности электропроводности образцов SnO_2 к CO и CH_4 согласуются с существующими представлениями о механизмах детектирования молекул этих газов полупроводниковыми сенсорами [1, 20–22].

1. Kohl K. D. // Sens. Actuators B. 1989. Vol. 18. P. 71.
2. Morrison S. R. // Sens. Actuators B. 1982. Vol. 2. P. 329.
3. Cabot A., Arbiol J., Morante J. R. // Sens. Actuators B. 2000. Vol. 70. P. 87.
4. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Минск, 2000. С. 144.
5. Ивановская М. И., Орлик Д. Р. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1827.
6. Gentry S. J., Jones T. A. // Sens. Actuators B. 1986. Vol. 10. P. 141.
7. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., 1987.
8. Комаров В. С., Синило М. Ф. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 3. С. 701.
9. Комаров В. С., Синило М. Ф. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук. 1988. № 4. С. 11.
10. Takano M., Bando Y., Sakai M. et al. // Proc. of the 2 int. Meeting on chemical Sensors. Bordeaux, 1986. P. 263.
11. Багаутдинова Р. Р., Толчев А. В., Клещев Д. Г., Первухин В. Ю. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 10. С. 1588.
12. Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Браницкий Г. А., Богданов П. А. // Золь-гель процессы получения неорганических материалов: Сб. науч. тр. Екатеринбург, 1996. С. 56.
13. Кормош В., Алякшев И., Ивановская М., Оводок Е. // Тезисы V Украинской научной конференции по физике полупроводников (УНКФП-5). Ужгород, 2011. С. 341.
14. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 108.
15. Schierbaum K. D., Weimar U., Gopel W. // Sens. Actuators B. 1992. Vol. 7. P. 709.
16. Berder F., Beche E., Berjoan R. et al. // Applied Surface Science. 1996. Vol. 93. P. 9.
17. Синило М. Ф., Степанова Е. А., Комаров В. С. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5. С. 1196.
18. Kanamori M., Suzuki K., Onya Y., Takahashi Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. P. 6680.
19. Бобышев А. А., Радциг В. А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 11. С. 1525.
20. Harrison P. G., Willett M. J. // Nature. 1988. Vol. 332. P. 337.
21. Kohl K. D. // Sens. Actuators B. 1990. Vol. 1. P. 158.
22. Соколовский В. Д. // Теоретические проблемы катализа. Новосибирск, 1977. С. 33.

Поступила в редакцию 25.04.12.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, доцент НИИФХП БГУ.

Евгений Андреевич Оводок – аспирант кафедры физической химии. Научный руководитель – М. И. Ивановская.

Валентина Васильевна Кормош – научный сотрудник Ужгородского национального университета.

Иван Филиппович Алякшев – аспирант кафедры прикладной физики. Научный руководитель – доктор технических наук В. Р. Козубовский (Ужгородский национальный университет).

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии.

Игорь Иосифович Азарко – кандидат физико-математических наук, заведующий НИЛ физики и техники полупроводников.