



Национальная Академия Наук Украины

Институт общей и неорганической химии им.
В.И. Вернадского

Методы формирования проводимости и адсорбционной активности (спирты, кетоны) наноструктурированных плёнок SnO_2

Э.В.Панов

Структура доклада:

- *Мотивация выбора $d\text{-SnO}_2$ как электродного и сенсорного материала,*
- *Синтез в солевых расплавах, структура, свойства (физ., хим. и функц.) $d\text{-SnO}_2$*
- *$d\text{-SnO}_2$ - как сенсорный материал*
- *Ионисторы с электродами SnO_2 (эффект электролита и допанта)*
- *SnO_2 – как электродный материал.*

Мотивация выбора альтернативного УГМ материала – d-SnO₂ (d= Sb, Bi, Pb, Cu, Fe, Co, V, Nb и др., Pt, Pd)

- Синтез нанокристаллического (5-20 нм) d-SnO₂ с модифицированной поверхностью.
- Направленное изменение размера, фазового, хим. состава и дефектности структуры поверхности, электропроводности.
- Направленное формирование структуры межфазной границы.
- Коррозионная стойкость, в т.ч. при высоких анодных потенциалах.

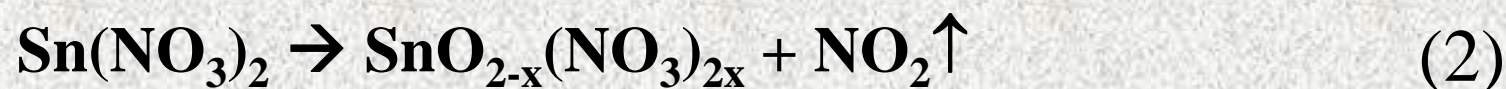
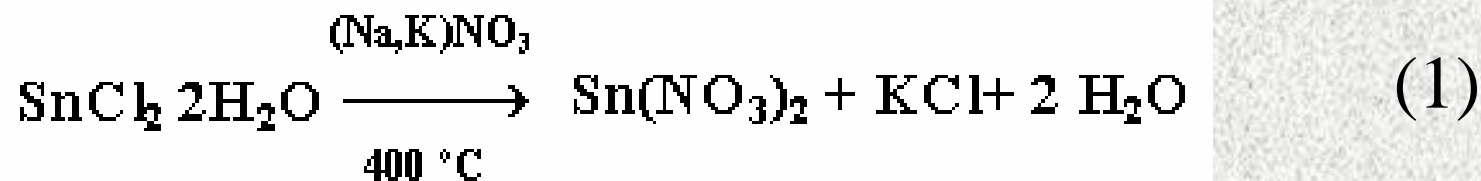
Синтез в расплавленных нитратах допированных диоксидов олова

- уменьшение температуры и времени синтеза,
- облегчение образования твердых растворов с допантом и их гомогенность,
- получение фаз с заданными размером зерна и структурой,
- создание тонкого поверхностного слоя на зерне с заданными составом и свойствами

-особенности синтеза в расплавах солей:

высокая растворимость прекурсоров и низкая продуктов синтеза, высокая концентрация реагентов, высокая скорость взаимодействия, предельно высокое пересыщение расплава продуктом, спонтанное образование большого количества зародышей, малая скорость роста кристаллов

Синтез нанокристаллического SnO₂ в расплавленных нитратах



Отмывка и выделение порошка (SnO₂)_n-ОН из реакционной смеси (центрифугирование, электрофорез), сушка порошка

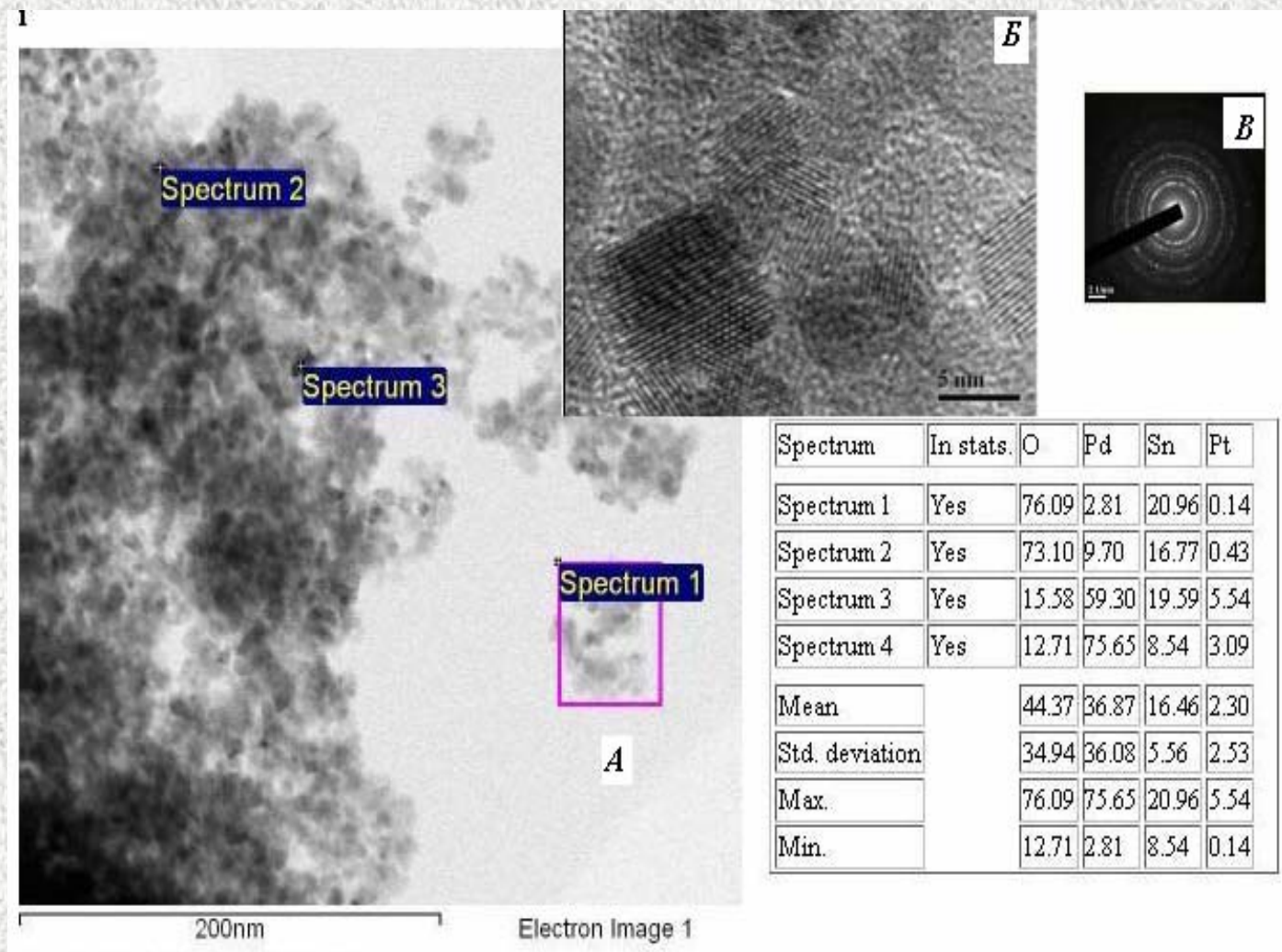
Синтез оксидов олова с модифицированной поверхностью.

5

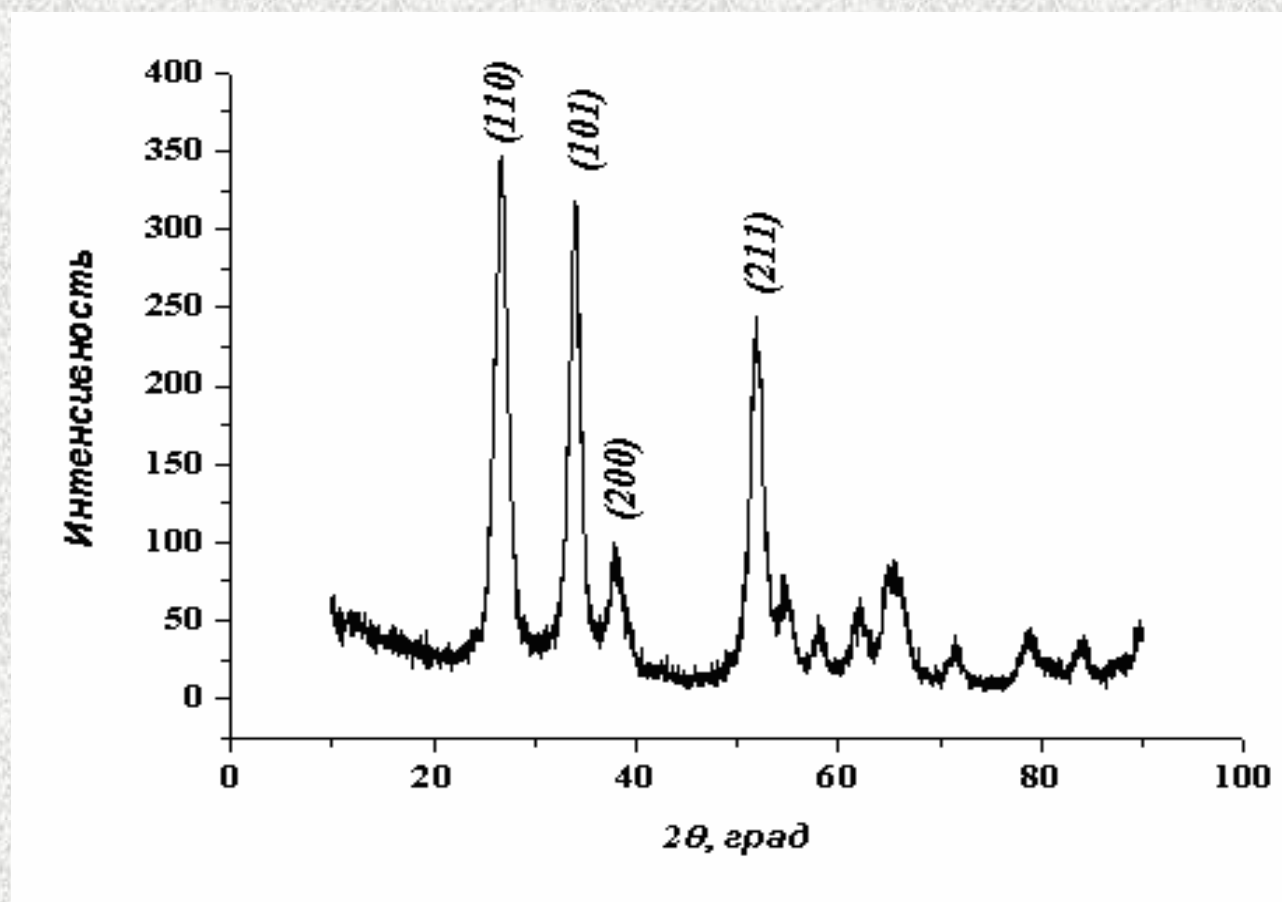
Реакция гидролиза в объёме $\text{CoAc}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Co}(\text{OH})\text{Ac} + \text{HAc}$	(1)
Образование кислотного центра $(\text{SnO}_2)_n\text{-OH} \leftrightarrow (\text{SnO}_2)_n\text{-O}^- + \text{H}^+$	(2)
Реакция гидролиза на кислотных центрах $(\text{SnO}_2)_n\text{-OH} + \text{CoAc}_2 \leftrightarrow (\text{SnO}_2)_n\text{-OCoAc} + \text{HAc}$	(3)
$(\text{SnO}_2)_n\text{-O-CoAc} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SnO}_2)_n\text{-OCoOH} + \text{HAc} \uparrow$	(4)
$(\text{SnO}_2)_n\text{-OCoOH} \rightarrow (\text{SnO}_2)_n\text{-OCoO}_{0,5} + 0,5\text{H}_2\text{O} \uparrow$	(5)
Введение в оксидную матрицу палладия $\text{PdCl}_2 (\text{SnO}_2) + 2\text{NH}_3\text{OHCl} \rightarrow \text{Pd} (\text{SnO}_2) + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	(6)

Характеризация продуктов синтеза

6



ТЭМ-изображение порошка состава $\text{Sn}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}\text{O}_2$: (1%Pt+3%Pd) и результаты зондового анализа из указанных на рисунке точек.



Рентгеновская дифрактограмма порошка $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$.

Средний размер кристаллита = 5,09 нм; CuK_α -излучение

Влияние допанта на размер частиц SnO_2

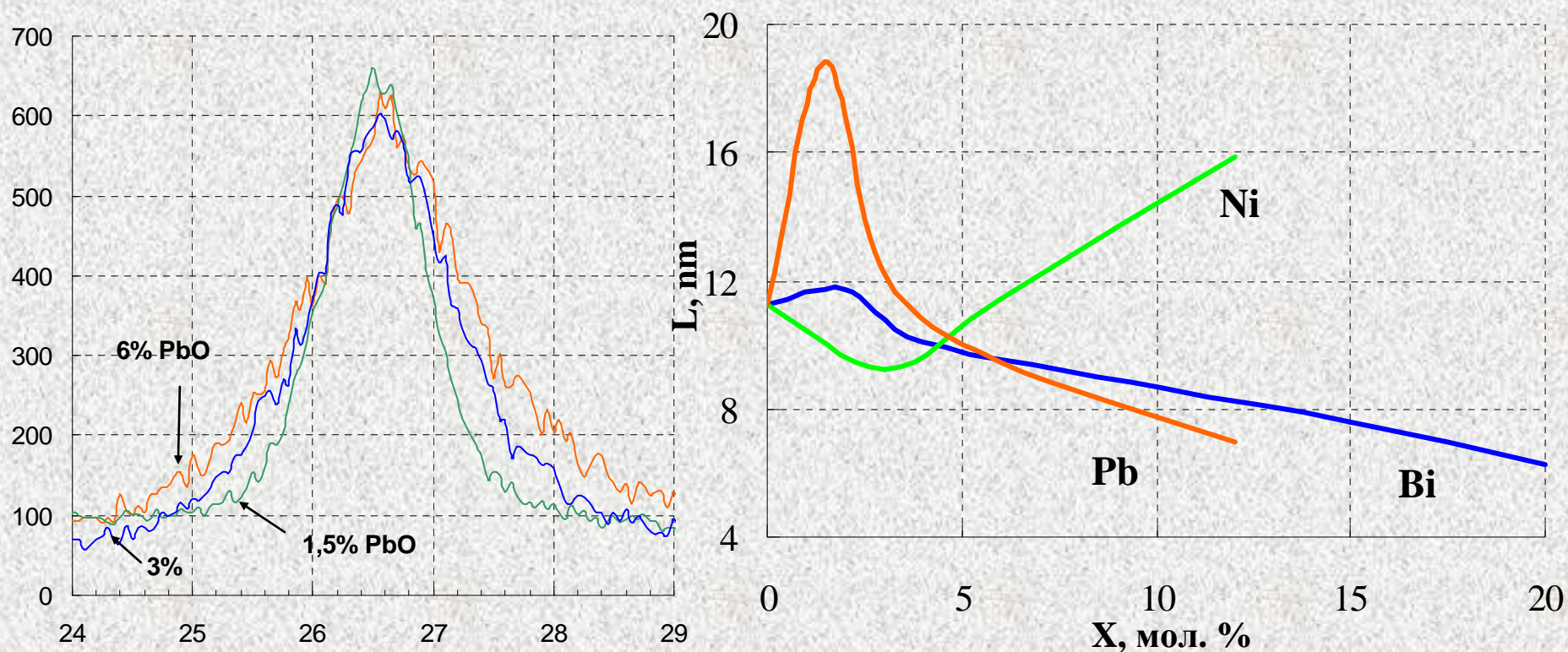


Рис.1 Профиль рефлекса 110 каситерита при PbO 1,5 ; 3 и 6 мол%.

Рис.2 Влияние содержания допанта (NiO ; Bi_2O_3 ; PbO) на размер частиц SnO_2

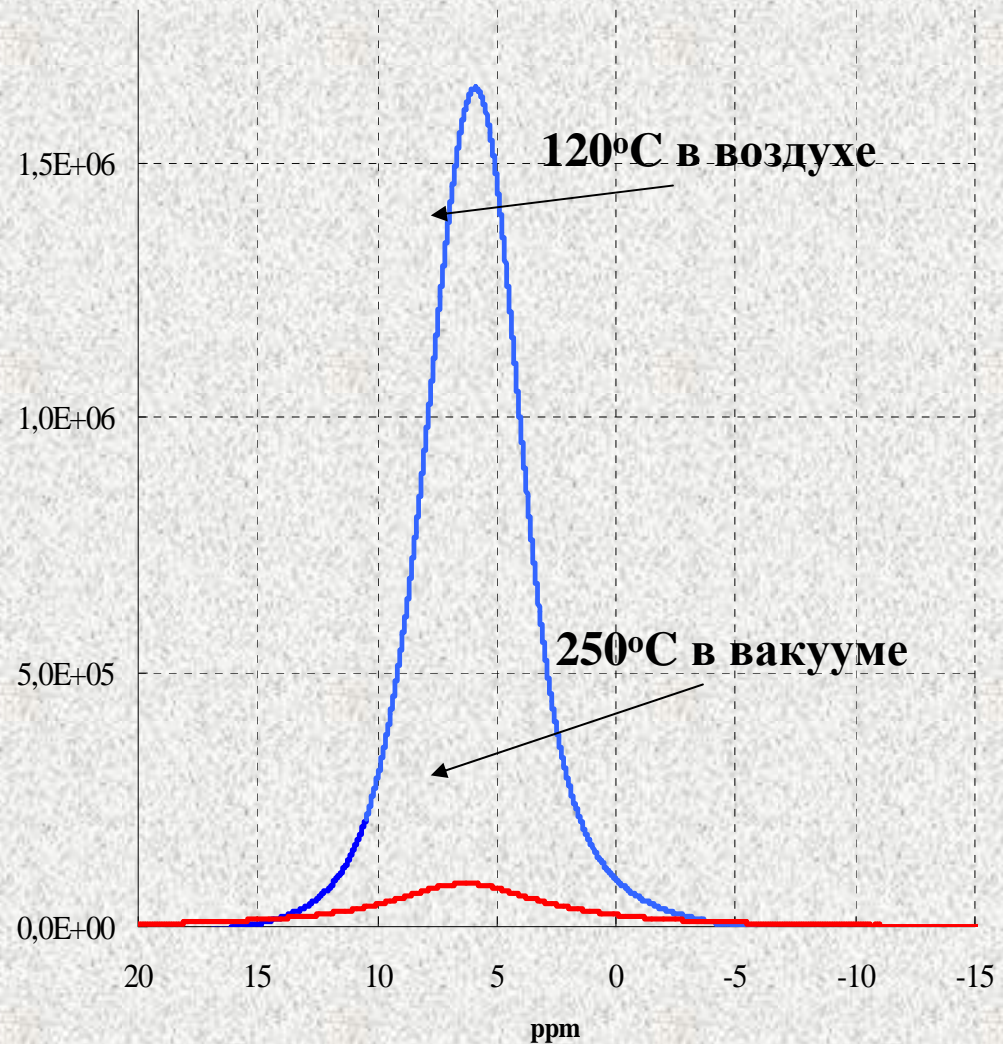
Влияние допирования SnO_2 -7% V_i (функциональные группы)

9

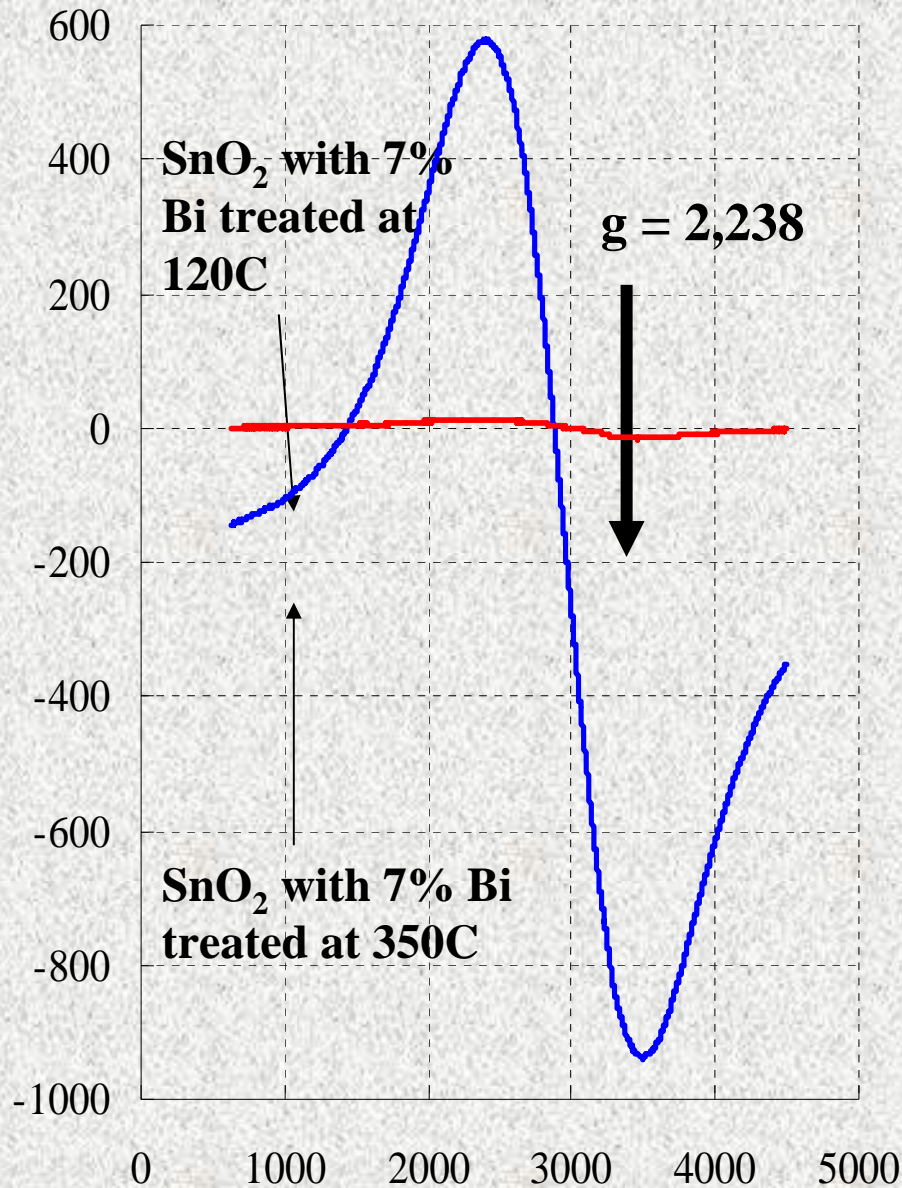
Для определения состояния поверхности, корреляции между различными видами адсорбированной воды и гидроксильными группами были проведены ИК и ЯМР спектроскопии.

Данные ИК и ЯМР указывают на присутствие воды во всех тестируемых образцах даже при температурной обработке 350°C .

Сигналы, как ИК так и ЯМР для всех образцов - широкие и имеют четкую форму.



Электронный парамагнитный резонанс образца SnO_2 , допированного Bi 10



Все образцы SnO_2 , допированного Bi независимо от содержания Bi и финальной термической обработки имеют ЭПР-сигнал. В то время как индивидуальные оксиды его не имеют.

Повышение содержания Bi приводит к увеличению интенсивности сигнала.

Более того, условия финальной термообработки еще более увеличивает интенсивность ЭПР- сигнала.

Мы объясняем этот ЭПР сигнал переходом электрона на кислородную вакансию в паре с Bi катионом.

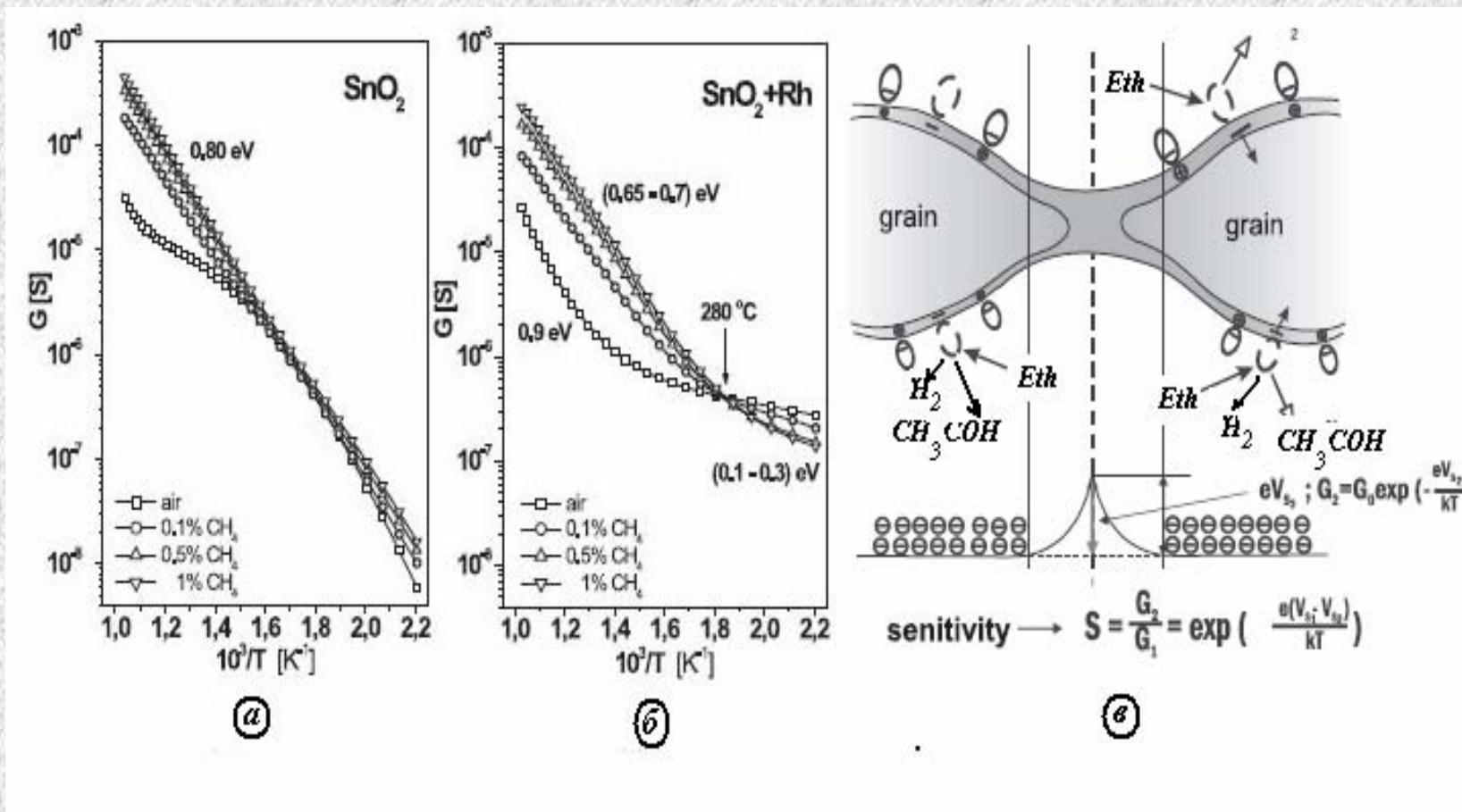
Термическая обработка образца приводит к перестройке электронов с поверхности частиц в кислородные вакансии.



Функциональные свойства продуктов синтеза. 12

Энергия активации электропроводности

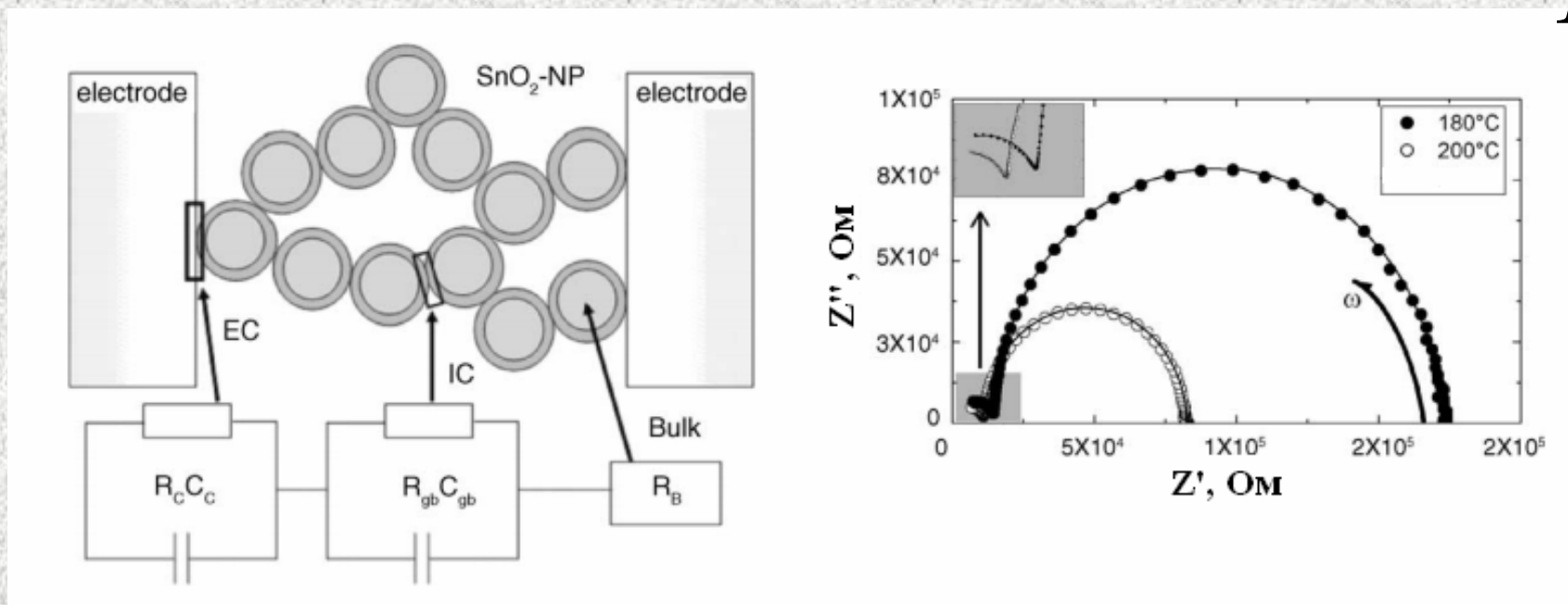
№	Пленка: №, состав (допант, ат.%)	Размер частиц, нм	Чувствительность к парам этанола (329 мкг/л) $S=I/I_0$	Энергия активации, eV
1	46, SnO ₂ +2%Bi ₂ O ₃	11,7	1,2	0,50
2	67, SnO ₂ +5% PbO (120 °C)	12,0	8	0,33
3	64, SnO ₂ +5% PbO (350 °C)	19,0	13	0,66
4	80, SnO ₂ +8% CuO	6,2	4,9	0,16
5	45, SnO ₂ +5%Fe ₂ O ₃ воздух	14,0	4,6	0,62
6	45, SnO ₂ +5%Fe ₂ O ₃ вакуум	14,0		0,90
7	50, SnO ₂ +10% MoO ₃	20,0	3,4	0,19



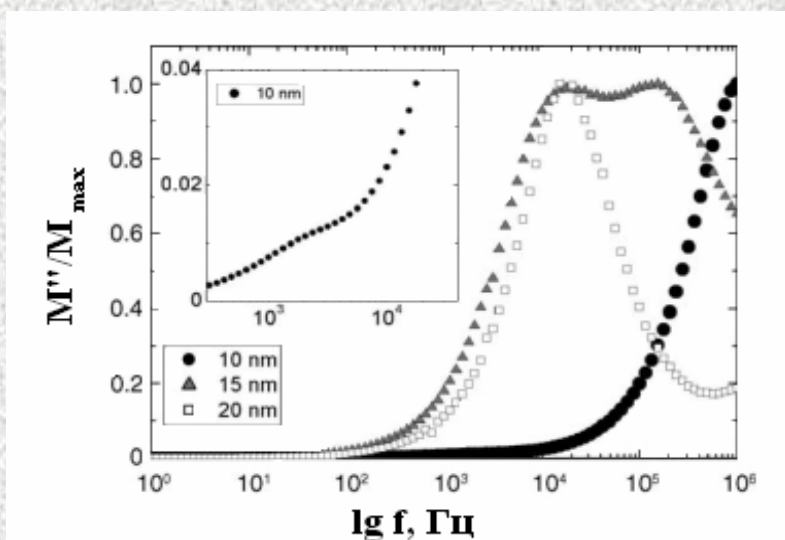
Графики Аррениуса для SnO_2 (а) допированного Ru SnO_2 (б) в чистом воздухе и в воздухе, содержащем 0,1; 0,5; 1% CH_4 . Микроструктура и форма потенциального барьера при адсорбции кислорода воздуха и газ-восстановителя (в)

Механизм переноса заряда в плёнке SnO₂

14

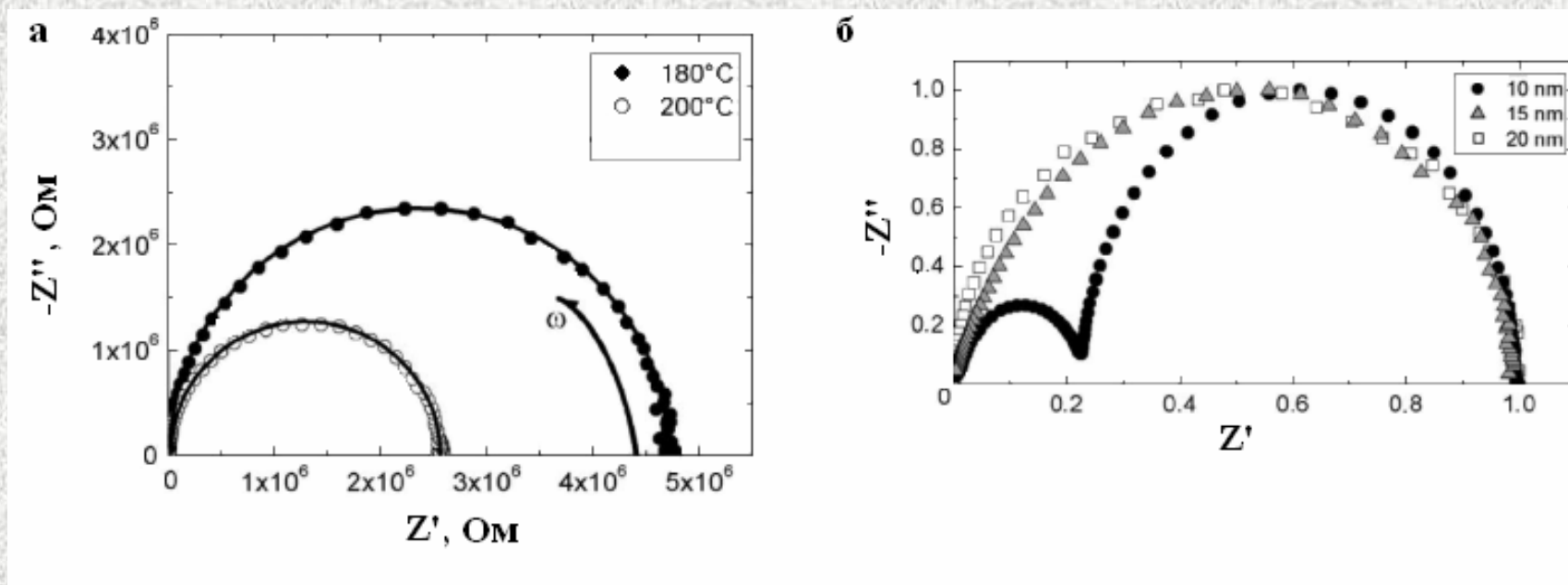


Схемы переноса заряда в нанокристаллической SnO₂ – плёнке, соответствующие им электрические эквивалентные схемы и годограф импеданса



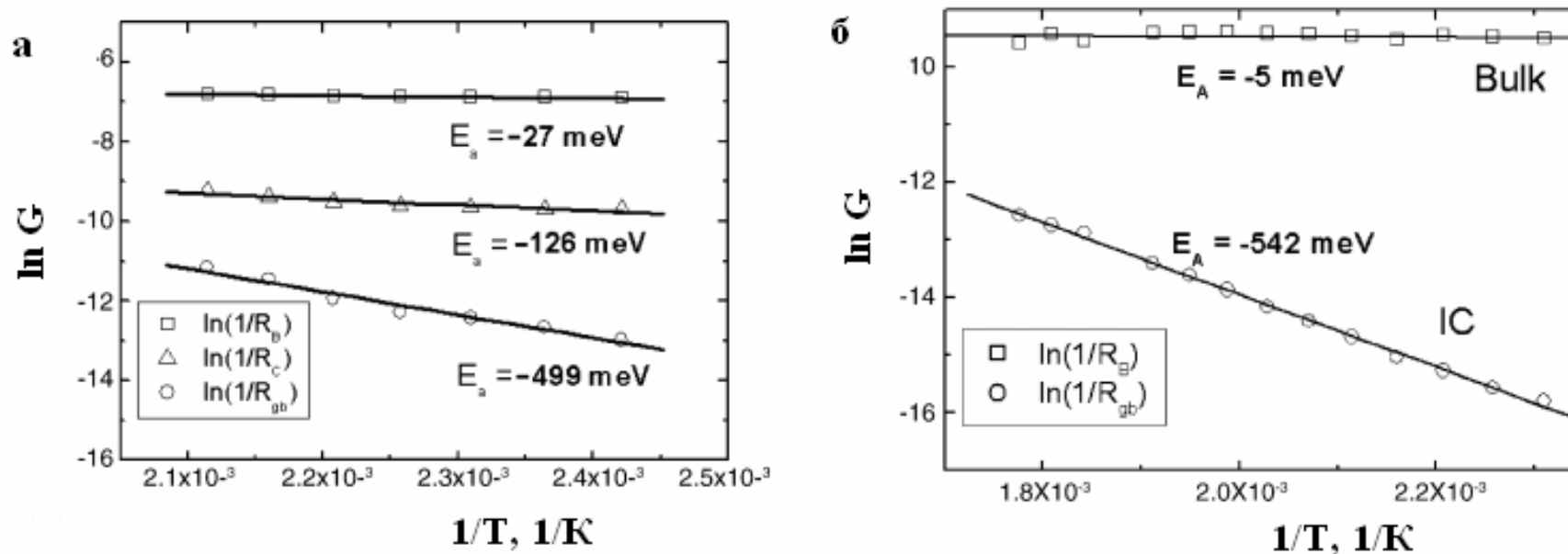
Модуль импеданса как функция частоты для частиц размером 10, 15, 20 нм, 150 °С.

Зависимость формы годографа переноса заряда в плёнке SnO_2 от размера частиц



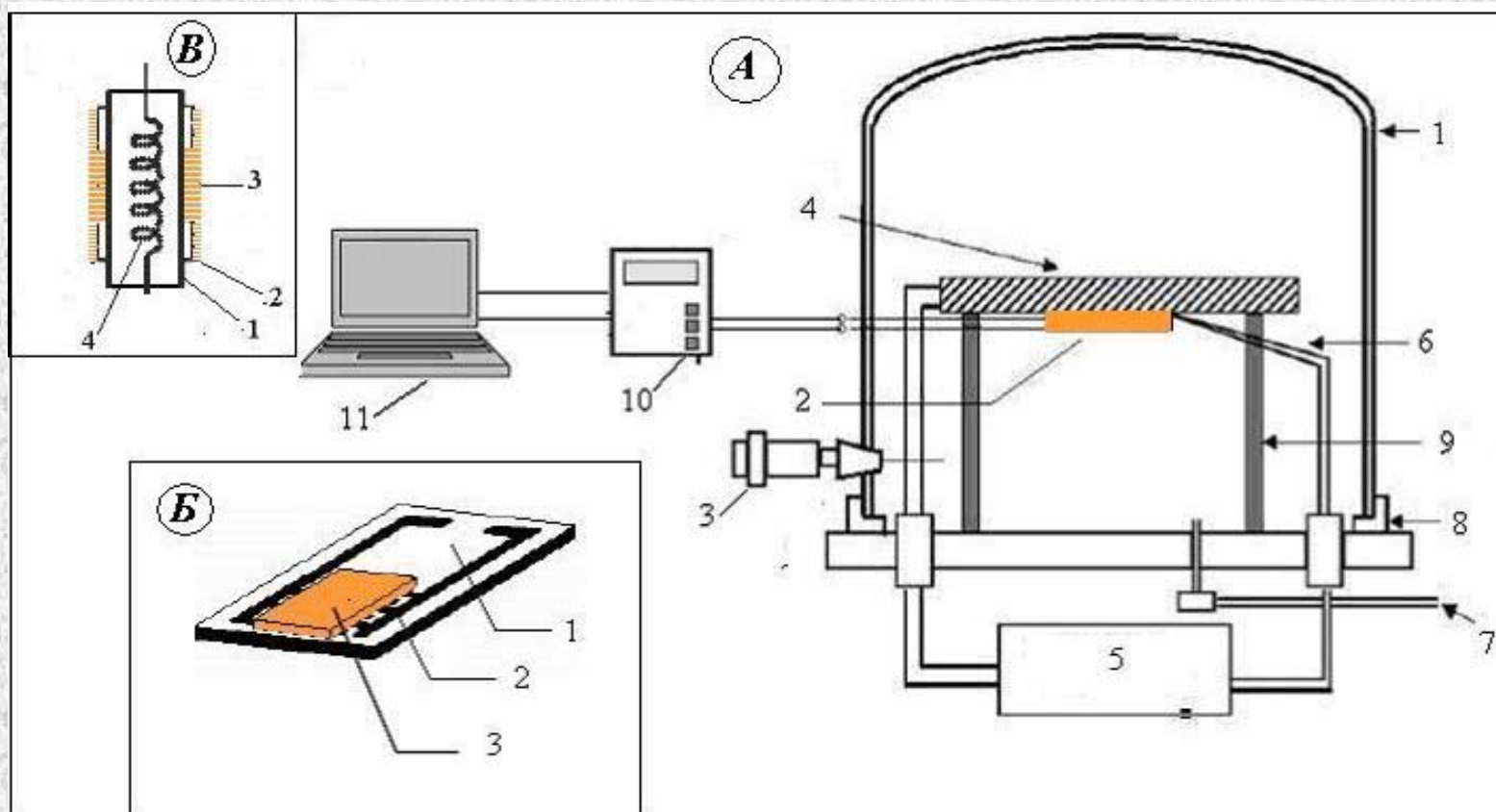
Годографы импеданса для частиц SnO_2 20 нм (а) и 180 и 200 °С; то же для частиц 10 нм /15 нм /20 нм при 150 °С (б).

Энергия активации электропроводности плёнок SnO₂ для различных механизмов переноса заряда



Графики Аррениуса для процесса переноса заряда через частицы размером 10 нм: (сверху вниз) объём зерна, граница зерна с электродом, межзёренная граница (а); тоже для зерна 20 нм (сверху вниз) объём зерна, межзёренная граница (б).

Методика тестирования допированных плёнок SnO₂ 17



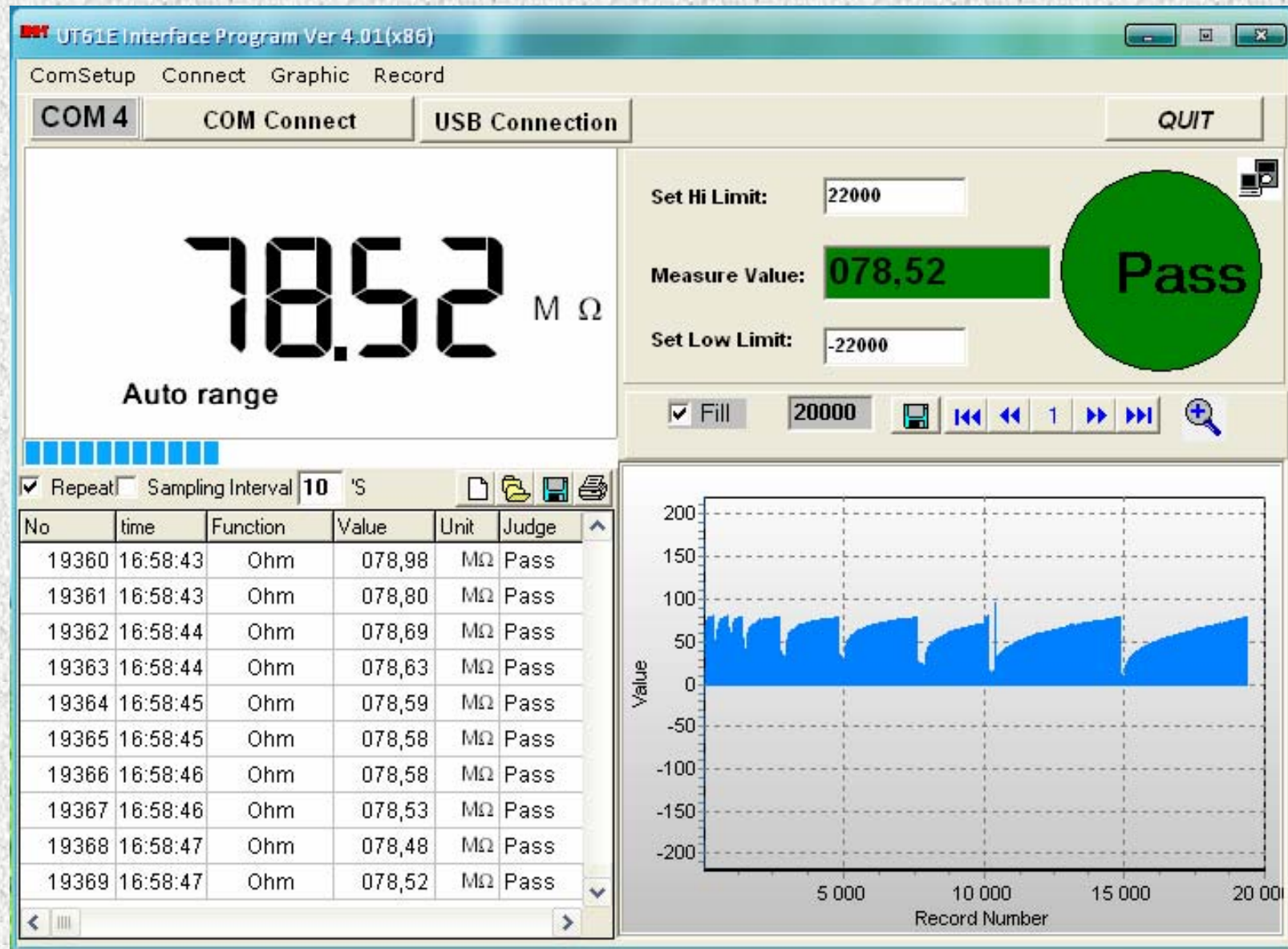
А. Стенд: камера (1) с сенсорным элементом (2), нагревателем (4), термопарой (6), регулятором температуры (5); микрошприцом (3); откачивание и напуск газа (7); уплотнительное кольцо (8); стойка (9); цифровой мультиметр UNI-T UT61E (10); компьютер Acer ZG5 (11).

Б и В – Схемы чувствительных элементов сенсоров



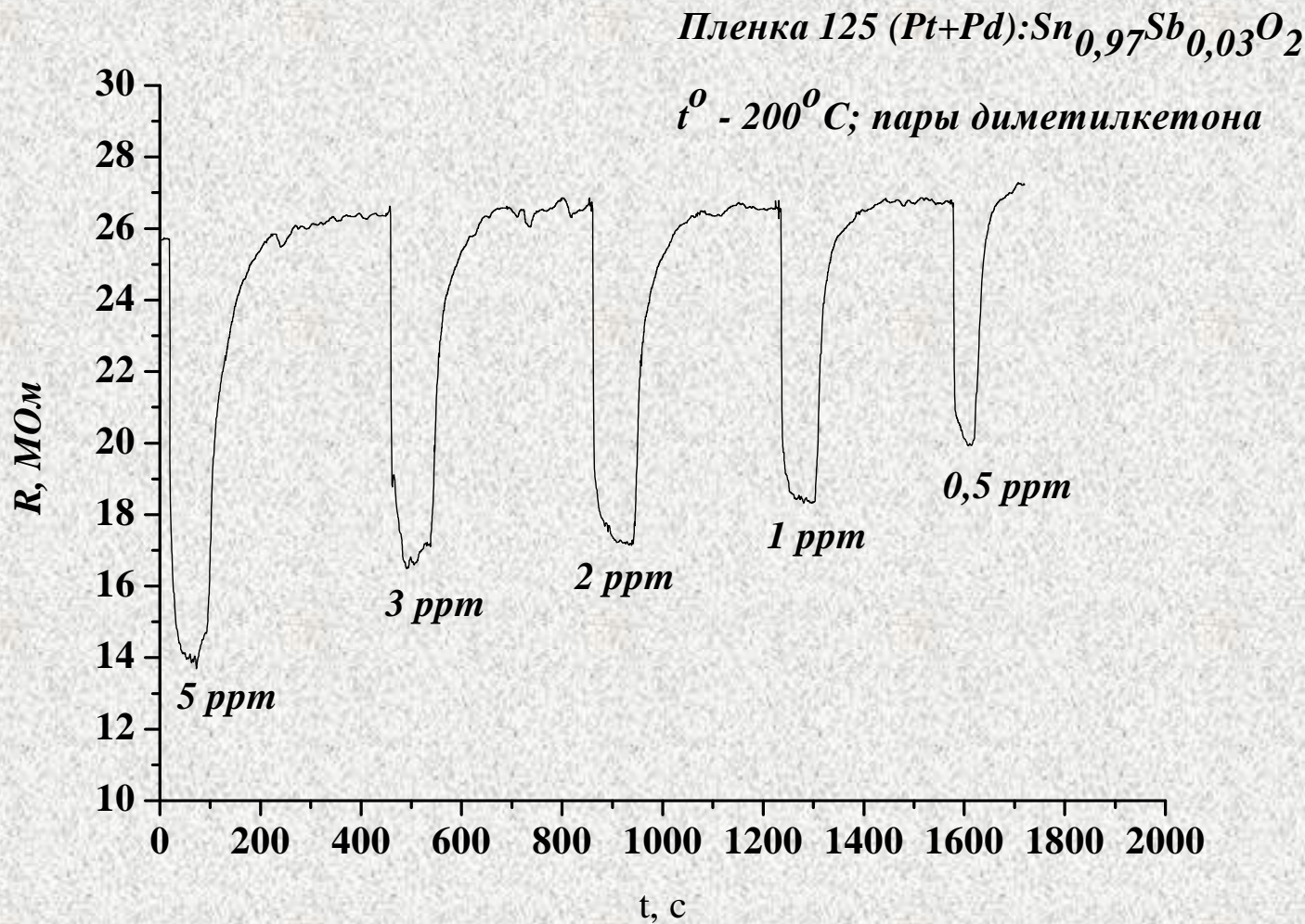
Портативная система для экспресс-анализа паров ацетона и этанола в воздухе:

- 1 - газовый сенсор с чувствительным элементом $(Pt+Pd):Sn_{0,97}Sb_{0,03}O_2$;
- 2- цифровой мультиметр UT 61 E;
- 3 - Lenovo Idea Pad S10-3



Газовая чувствительность сенсорных элементов на основе модифицированного SnO_2

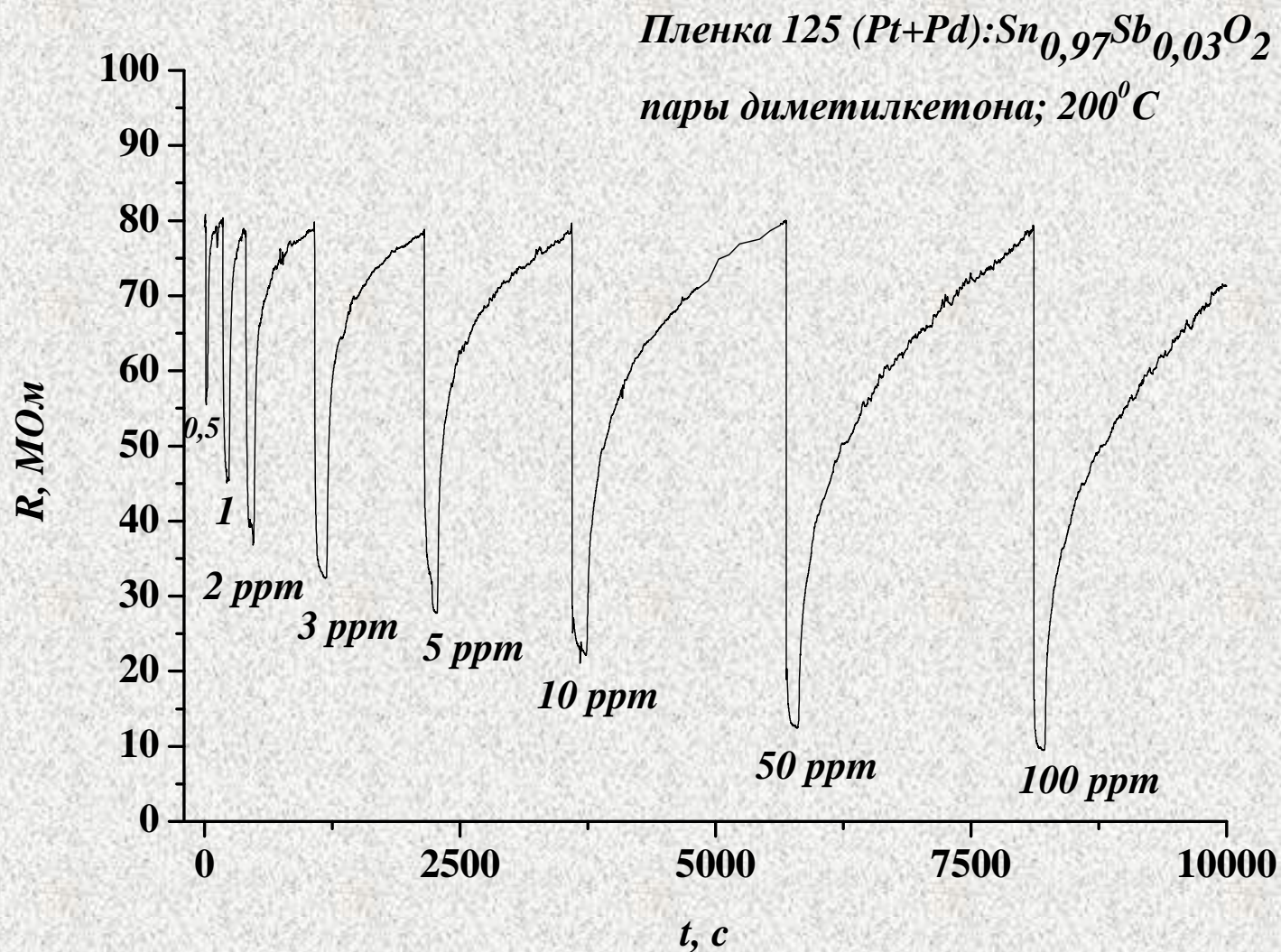
20



3

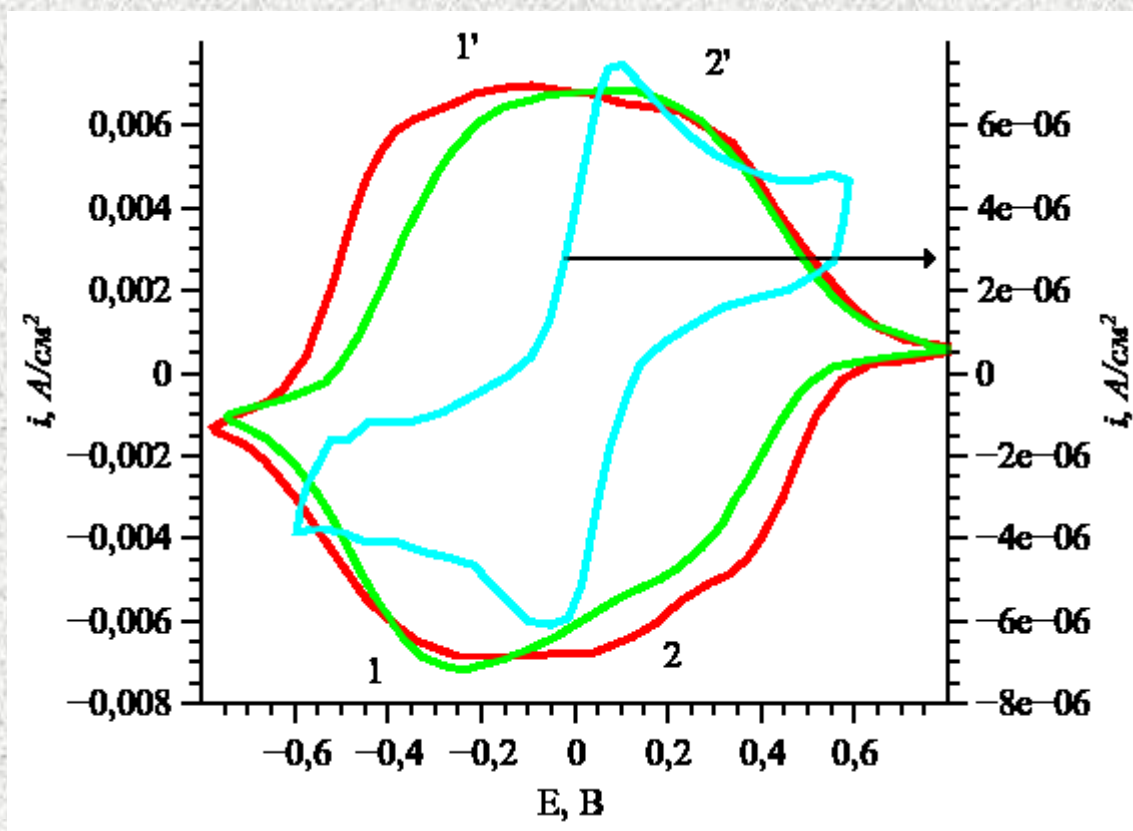
Газовая чувствительность сенсорных элементов на основе модифицированного нано-SnO₂

21

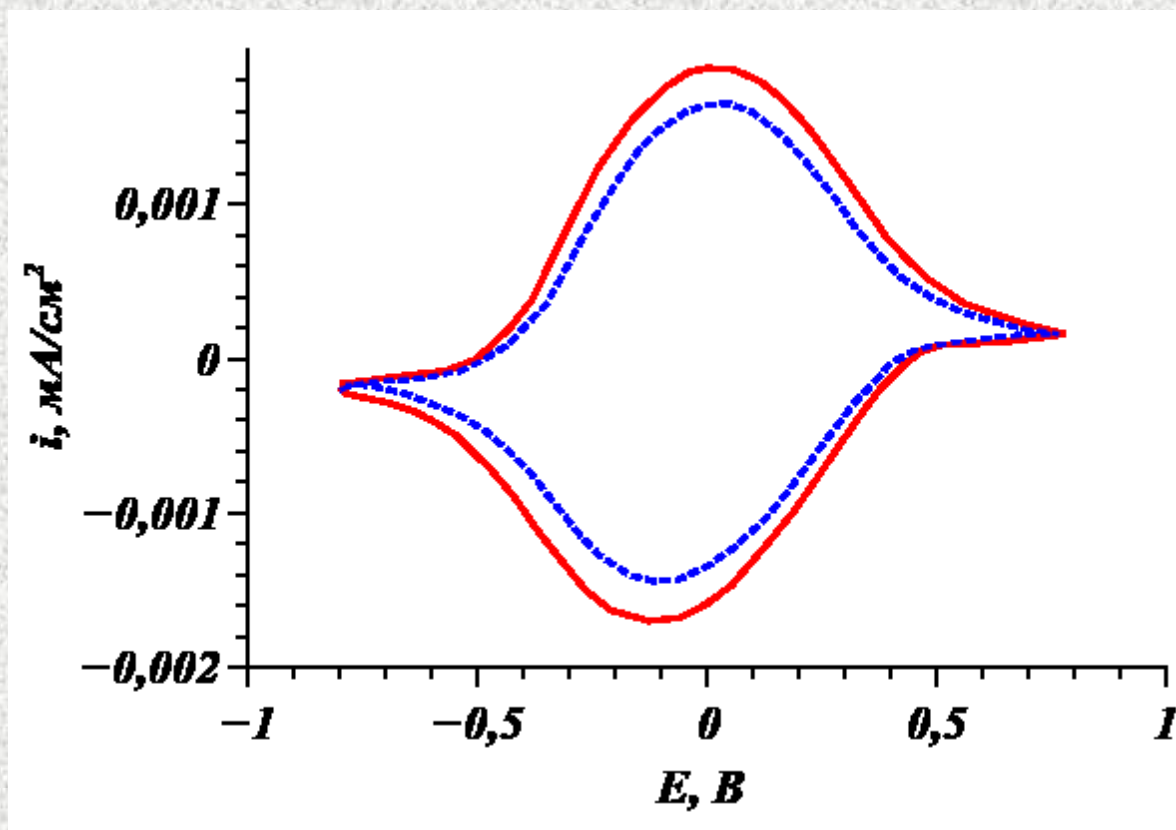


Ионисторы с электродами из d-SnO₂

22



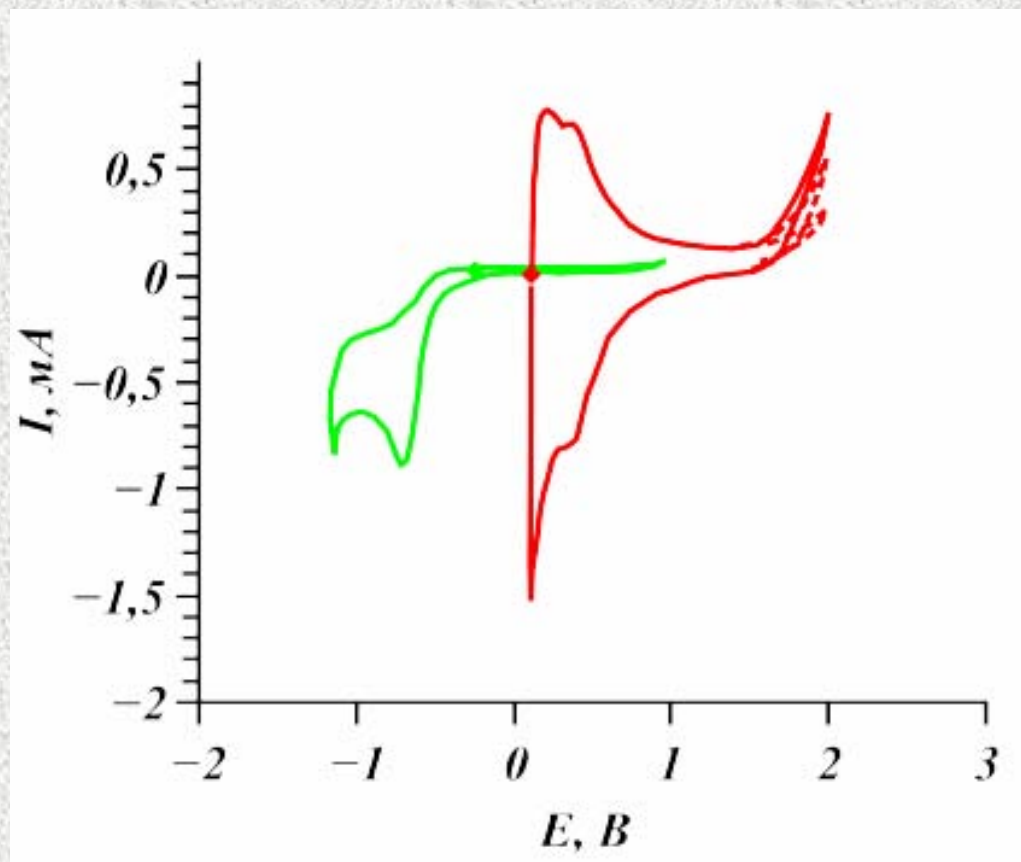
ЦВА симметричного ионистора Sn_{0.95}Sb_{0.05}O₂; электролит: — - 0,5M H₂SO₄, — - H₃PO₄, — - LiOH; $v = 20$ мВ/с;



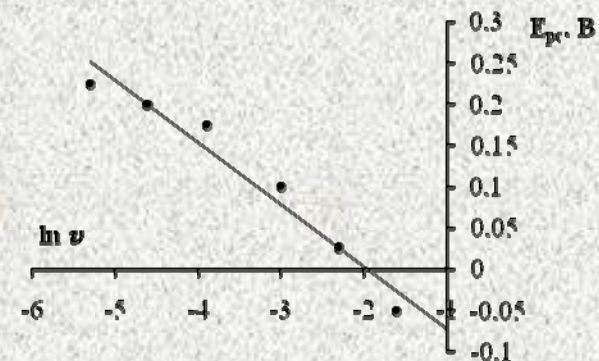
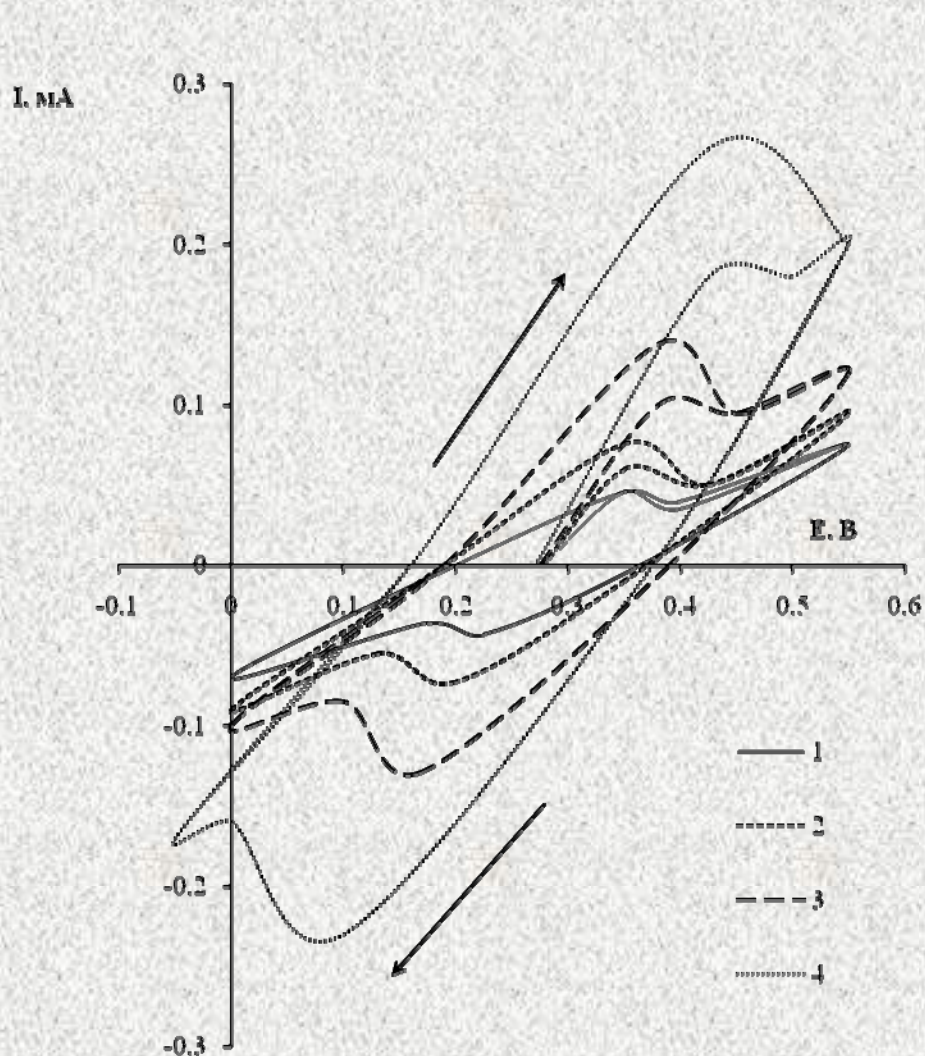
«Время жизни» ионистора Sn_{0,96}Nb_{0,04}O₂; 1М КСl; v= 10мВ/с; — - 1-й цикл,
●● — 100-й цикл.

d-SnO₂ электроды

24



ЦВА- кривые $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ (—; ▲ -Ест) и Ti (— ▼) электродов в $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$, $\nu = 10\text{mV/s}$.



Зависимость потенциалов пика восстановления E_{pc} от логарифма скорости развертки потенциала $\ln v$.

Значение кинетических параметров для электрода из допированного диоксида олова

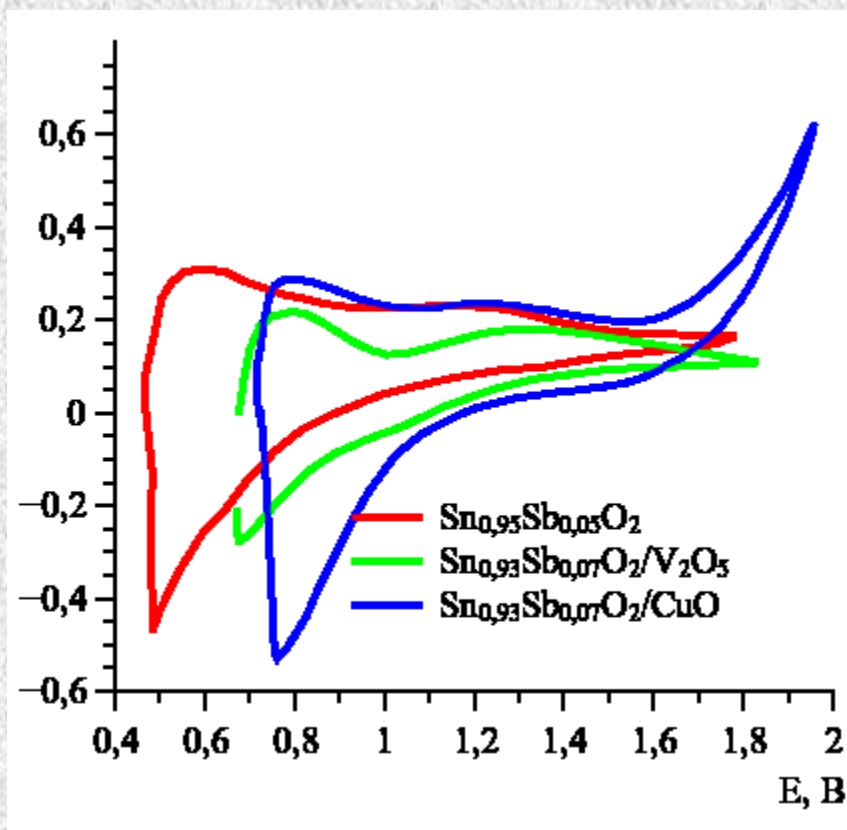
α	$k^0, \text{cm}^2/\text{s}$	$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	$E_{\text{ривнов.}}, \text{V}$	D
0,45	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$	0,278	$1,56 \cdot 10^{-7}$
0.49*	$6,6 \cdot 10^{-2} *$	$3,0 \cdot 10^{-2} *$	0,253 *	$0,76 \cdot 10^{-5} *$

*- лит. данные приведенные для Pt-электрода (vs. Ag/AgCl в 1M KCl)[3,6].

I-E кривые электрода SnO_2 (Cu, Sb) в растворе 1M KCl + $10^{-2}\text{M} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ v (В/с): 0,005 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,05 (4).

Окисление фенола на электроде из d-SnO₂

26



ЦВА селективных SnO₂ электродов, 0,5М КNO₃ + 1·10⁻³ моль/л С₆Н₅ОН;
ν = 10 мВ/с. Электрод сравнения Ag/AgCl

- В расплавленных солях синтезированы нанокристаллические (5-10 нм) фазы $\text{SnO}_2: \text{M}$ (M =оксиды Sb , Bi , Pb , Cu , Fe , Co , Mo и др. и Pt , Pd).
- Состав, структуру и свойства поверхности SnO_2 (функц. группы, фазов. состав, дефектность, пористость, электропроводность) можно направленно изменять в процессе синтеза электродного материала в солевом расплаве..
- Условия синтеза $\text{SnO}_2: \text{M}$, размер частиц, тип допанта определяют соотношение электронной (доминирует) и ионной проводимости электродного материала.
- Указанные факторы, влияющие на состав и структуру поверхности SnO_2 , формируют строение межфазной границы SnO_2 /электролит и, соответственно, межфазную ёмкость.
- Показана работоспособность электрода на основе допированного нано- SnO_2 , полученного по пленочной и керамической технологиям.
- Электрофизические свойства поверхности $\text{SnO}_2: \text{M}$, ответственны за время, селективность и величину отклика сенсора (на основе модифицированных плёнок $\text{SnO}_2: \text{M}$) на пары простых спиртов и кетонов.