



SnO_2 , синтезированный пероксидным методом: морфология, свойства поверхности и процессы, формирующие сенсорный отклик при детектировании CO

Добровольский А.А.,^{1,2} Платонов В.Б.,¹ Михайлов А.А.,²

Румянцева М.Н.,¹ Приходченко П.В.²

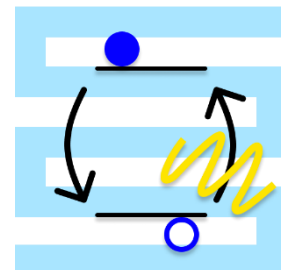
¹ Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов,

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

² Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

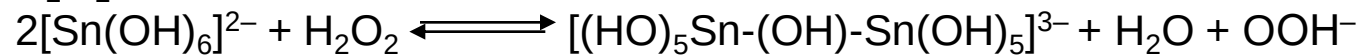
Москва, 2024



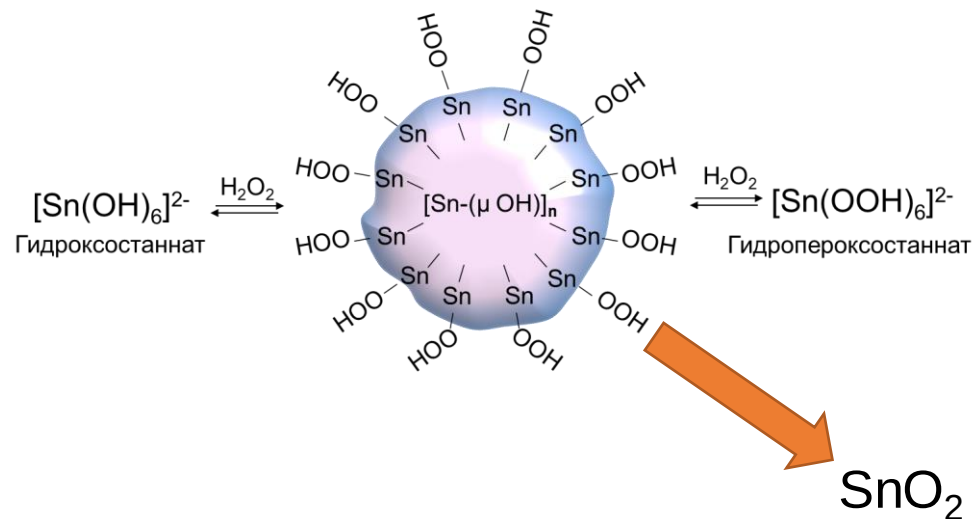
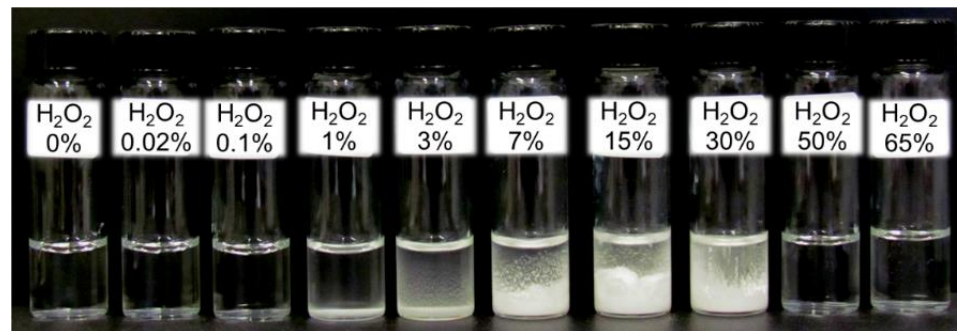
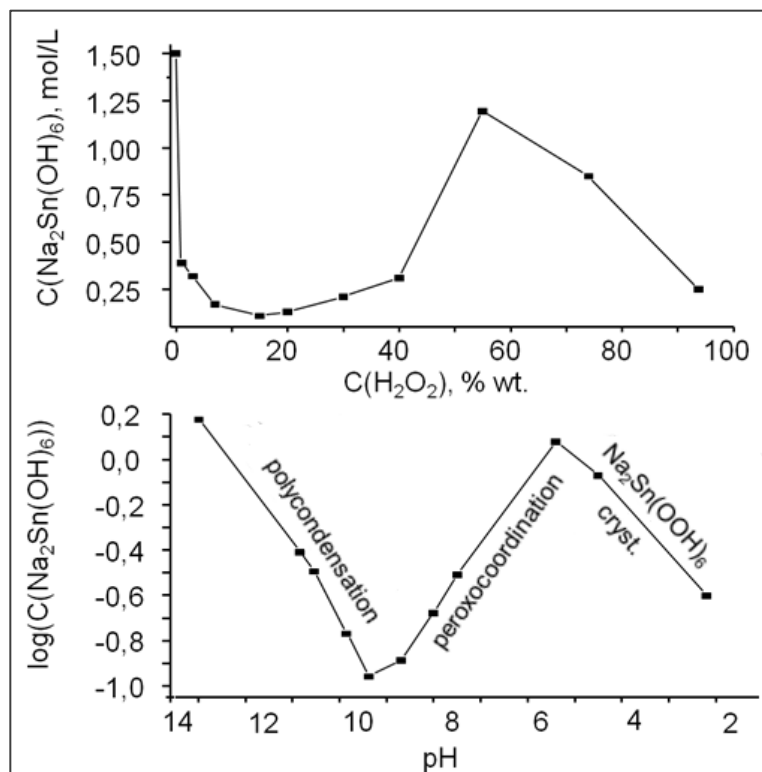
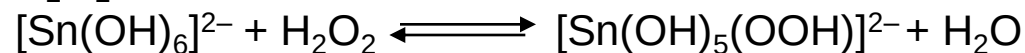
Пероксидный метод синтеза SnO₂



H₂O₂ как кислота:

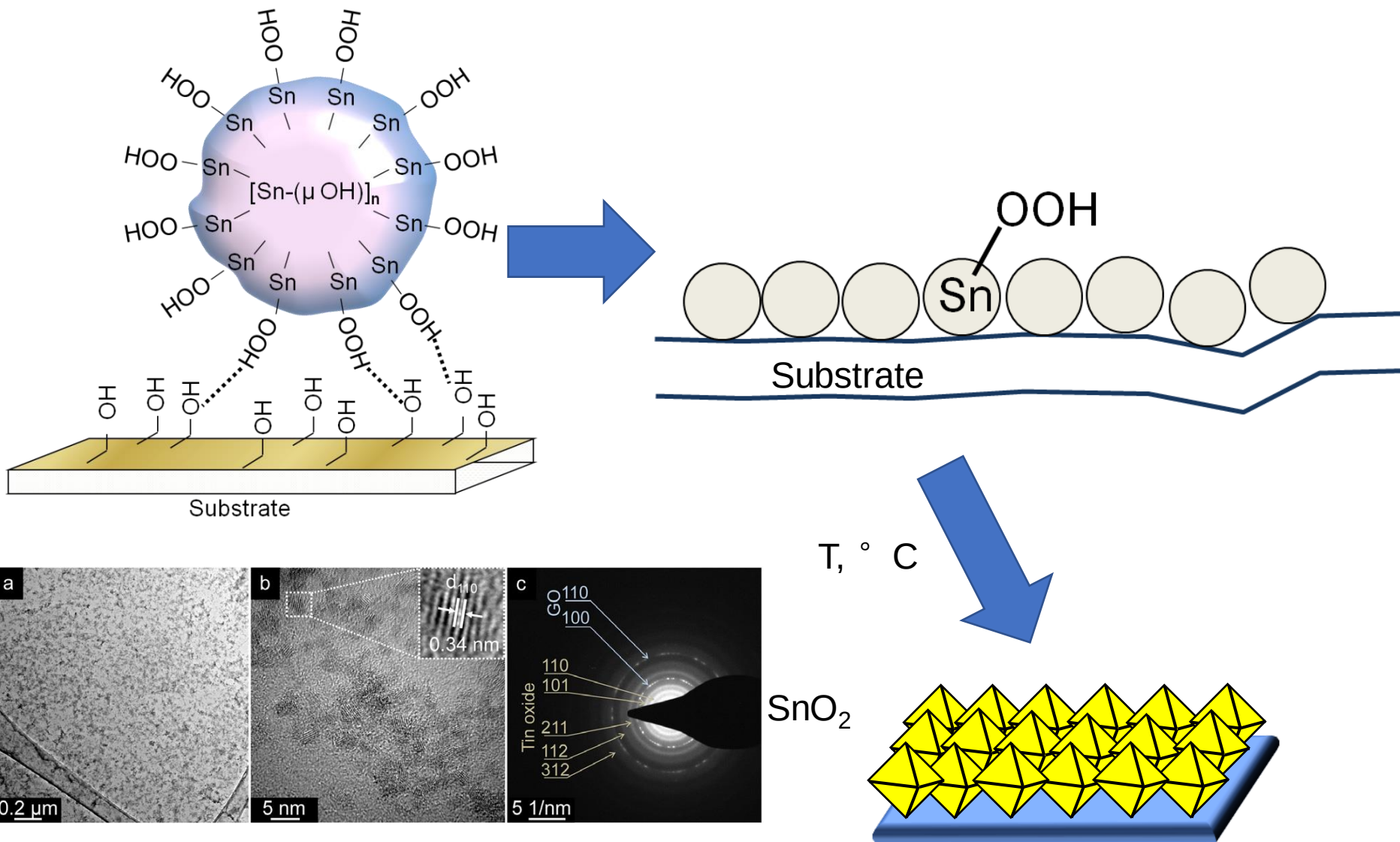


H₂O₂ как лиганд:



Mikhaylov A.A. et al., *Dalt. Trans.*, **2017**, 46, 16171-16179

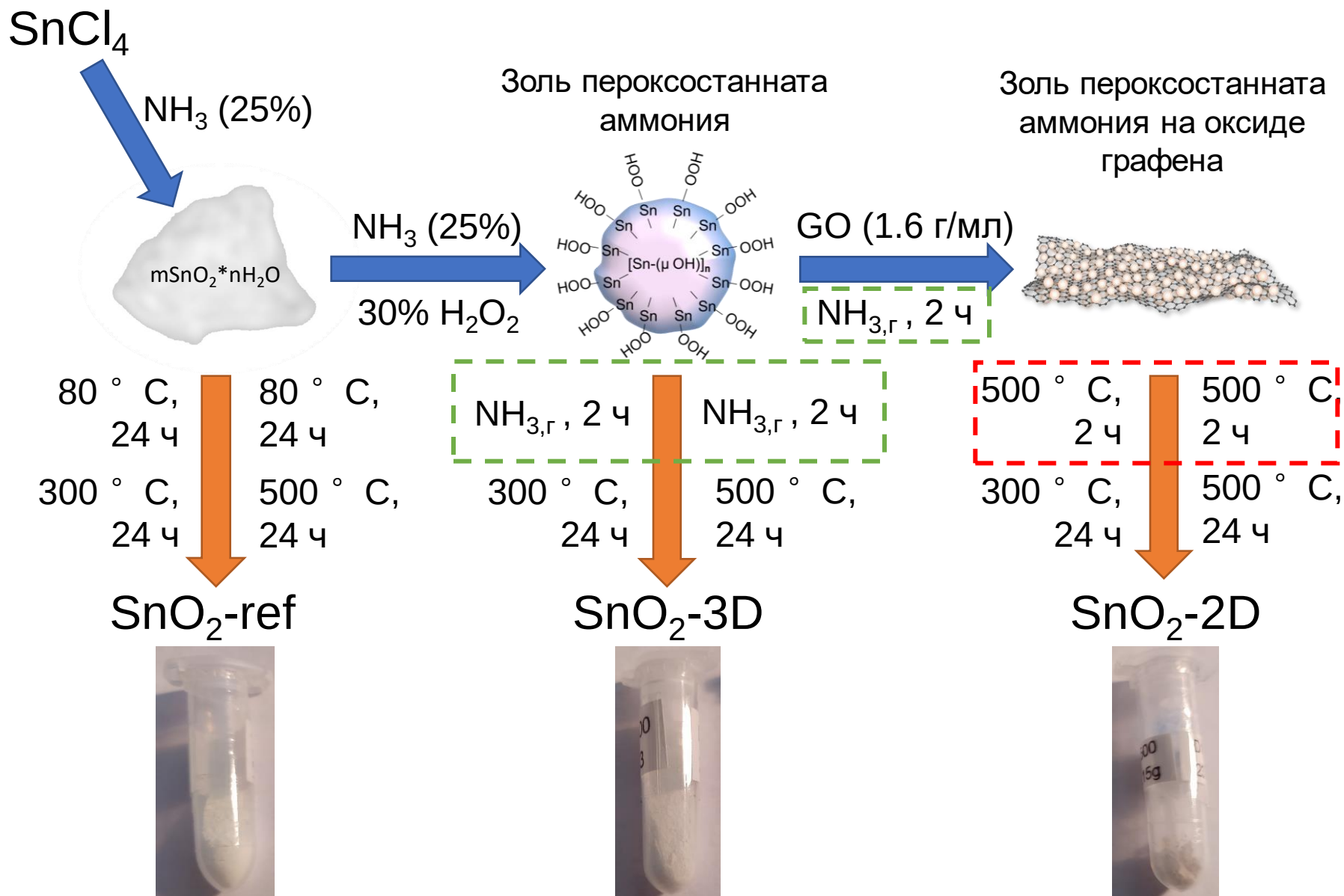
Пероксидный метод синтеза SnO_2 : темплатный вариант



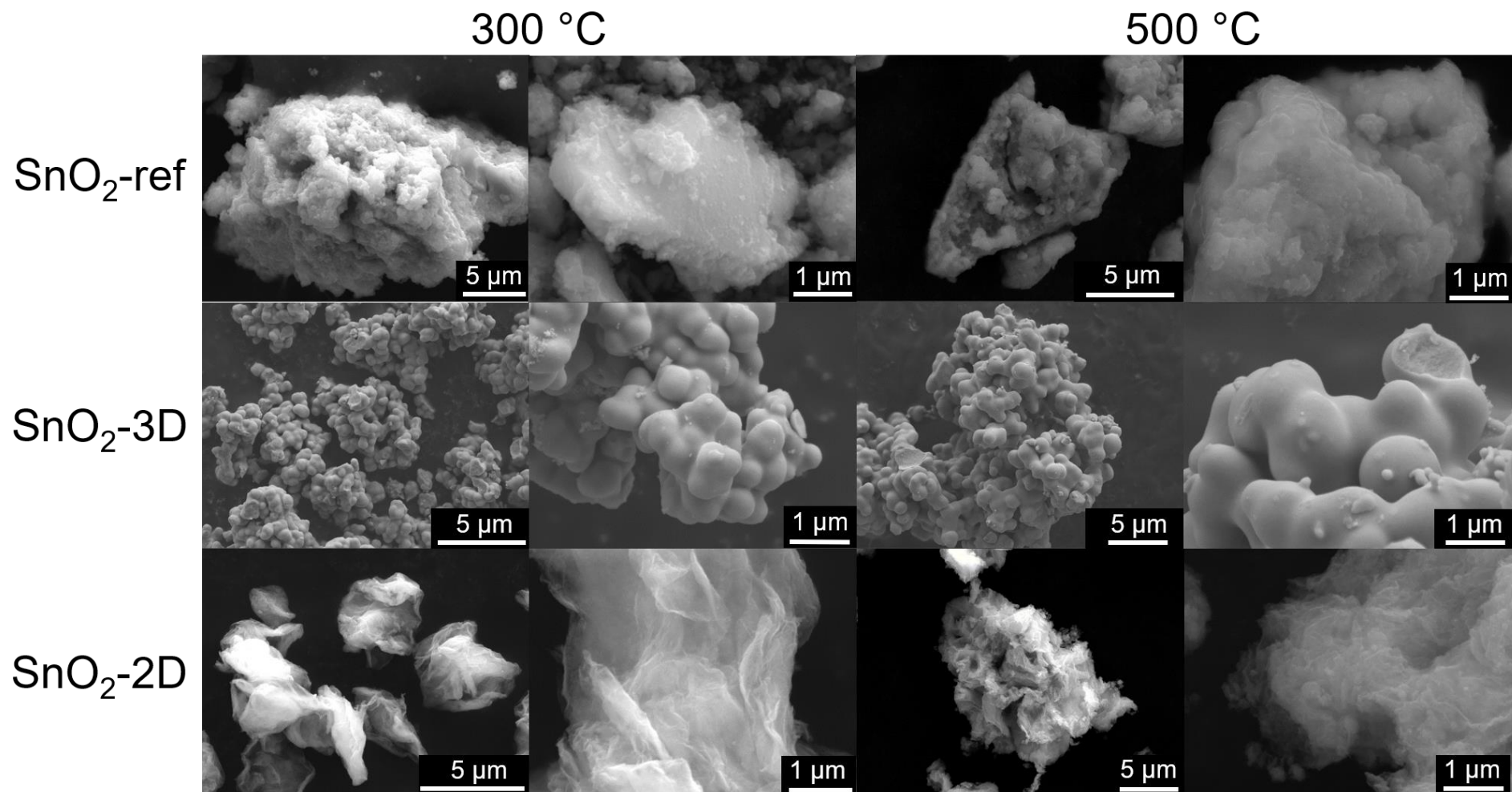
Sladkevich S. et al., *Nanotechnology*, **2012**, 23, 485601

Sladkevich S. et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9110-9112

Схема синтеза

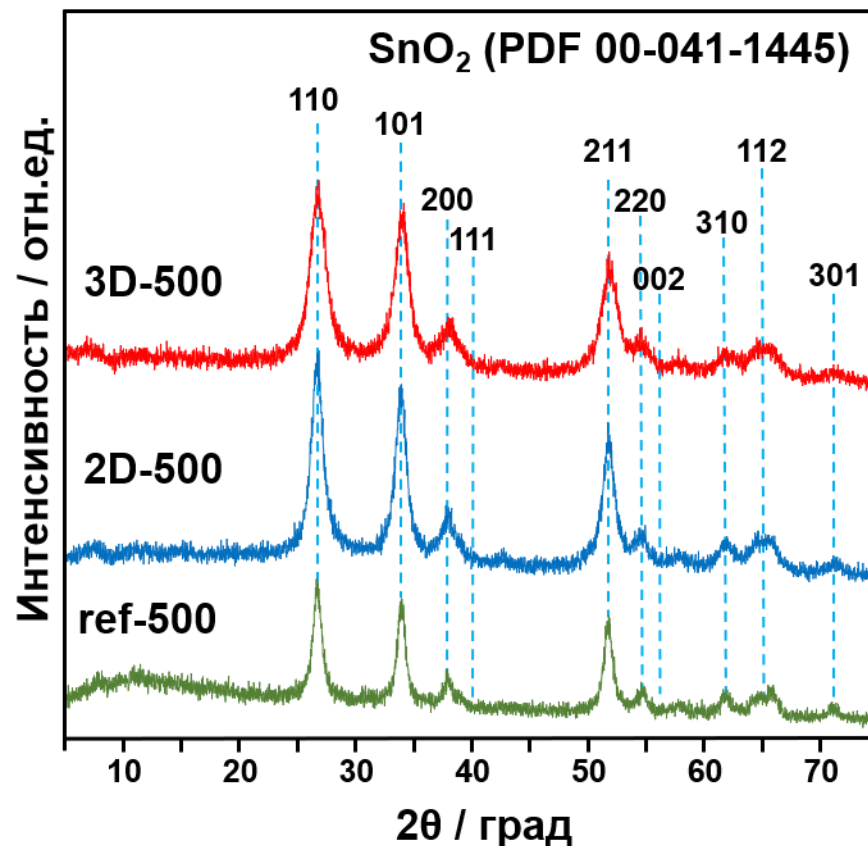
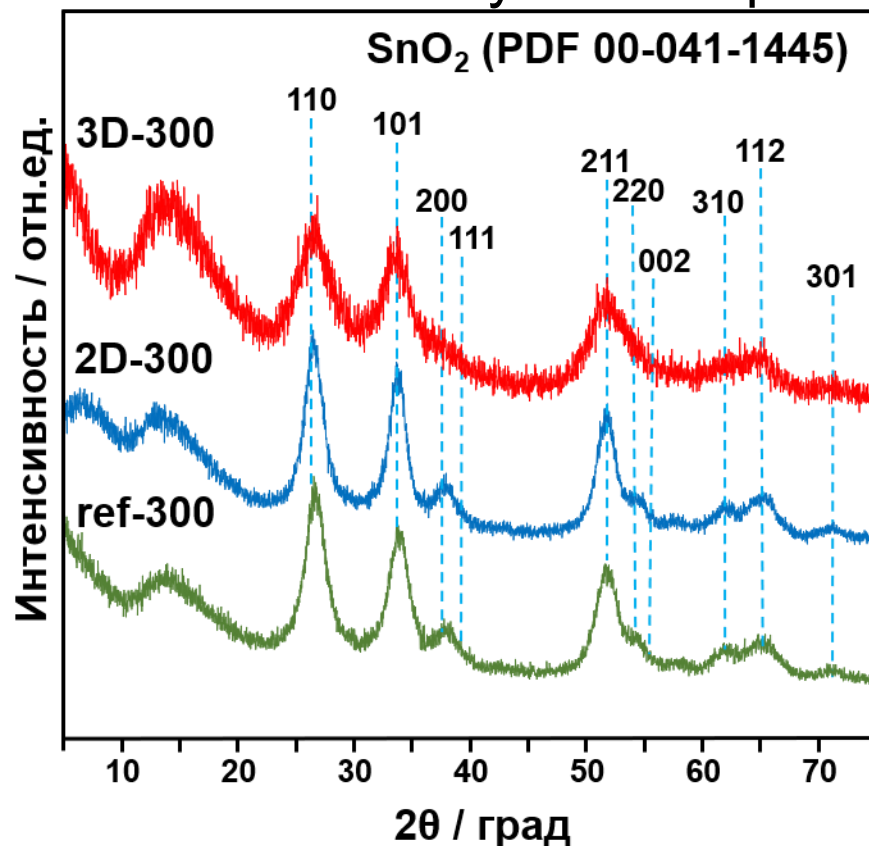


Морфология SnO_2 , полученного различными способами



Изображения СЭМ образцов SnO_2

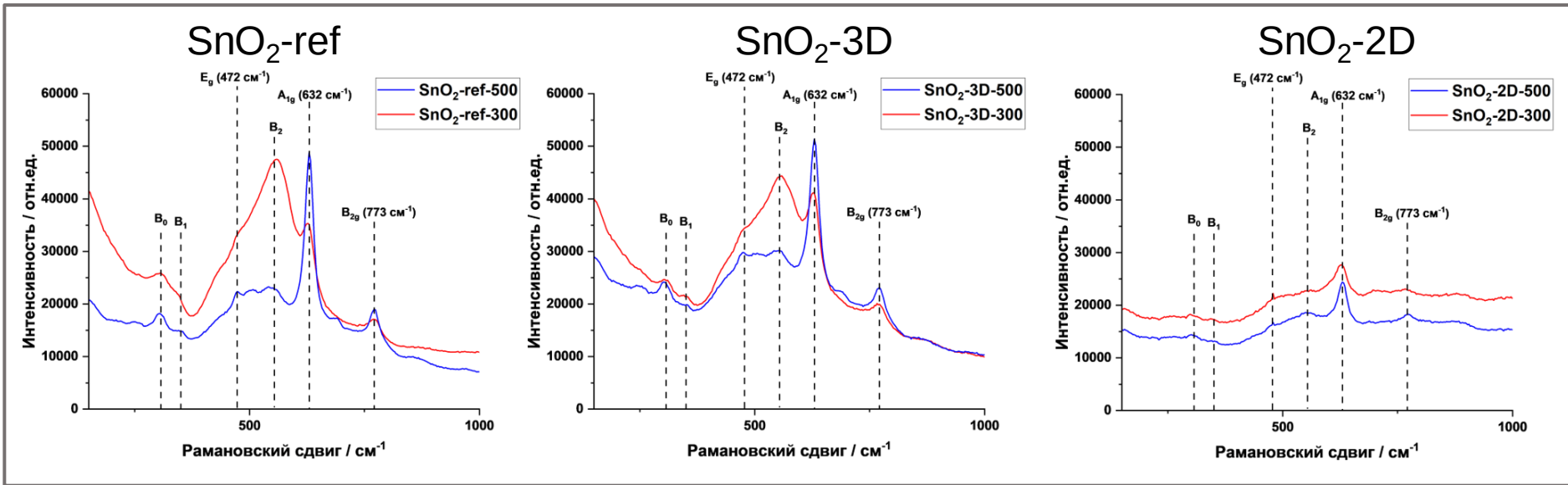
Фазовый состав и параметры микроструктуры SnO₂, полученного различными способами



T, °C	300 °C		500 °C	
Образец	$d_{\text{XRD}}, \pm 1 \text{ нм}$	SSA, $\pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{XRD}}, \pm 1 \text{ нм}$	SSA, $\pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$
[1]	4	110	14	22
SnO ₂ -ref	5	130	9	16
SnO ₂ -3D	4	70	7	18
SnO ₂ -2D	5	79	5	68

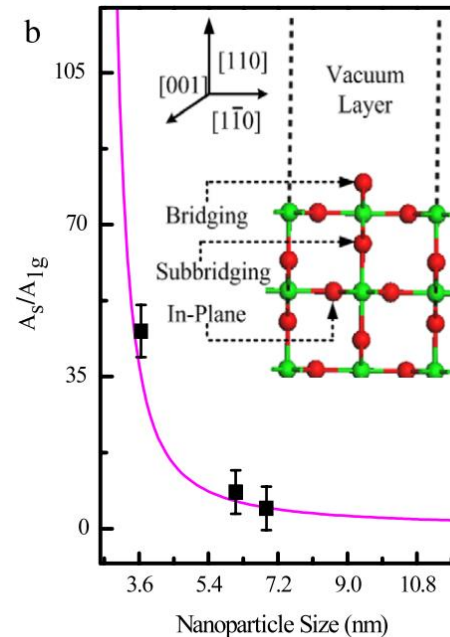
Результаты исследований методом спектроскопии КР

Спектры КР исследованных образцов SnO_2



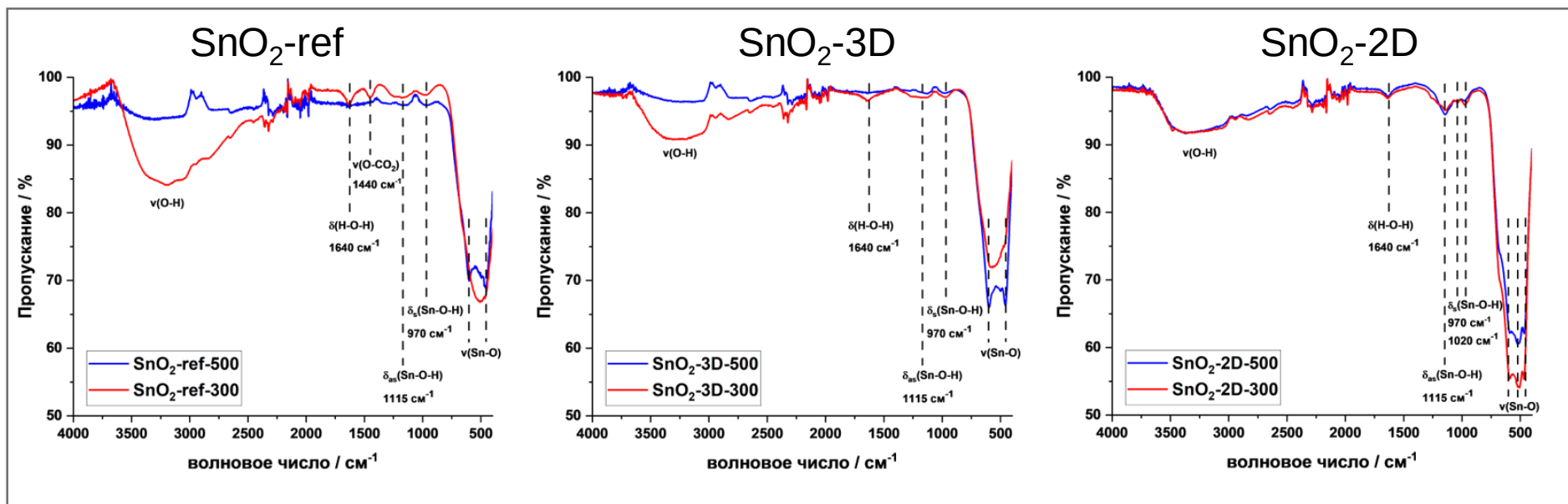
Отношение площадей суммы мод
поверхностных фононов и фундаментальной
(A_{1g}) рамановских мод

T, °C	300 °C	500 °C
Образец	B_2/A_{1g}	B_2/A_{1g}
SnO_2 -ref	13.9	4.4
SnO_2 -3D	11.9	6.1
SnO_2 -2D	11.6	7.8



Liu et al.,
Solid State Commun.
2011, 151,
811–814

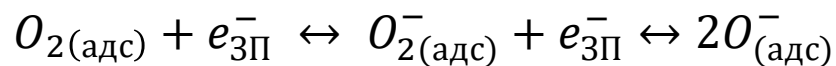
Группы на поверхности SnO₂



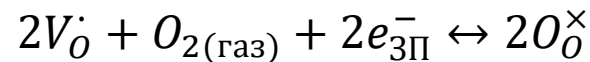
ИК-НПВО спектры образцов SnO₂

Формирование сенсорного отклика к СО

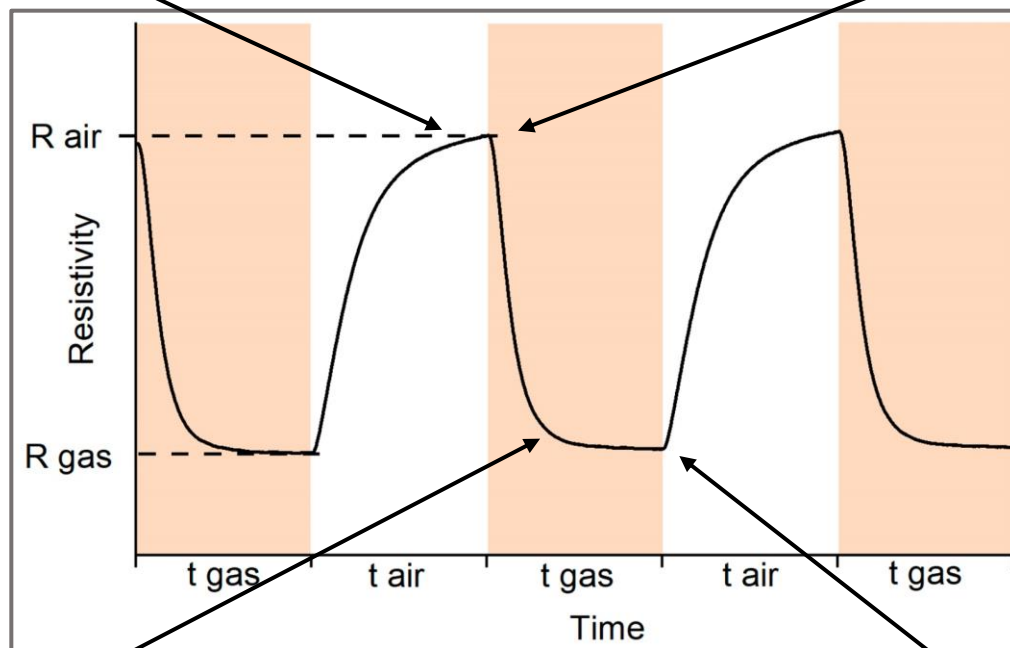
Модель ионсорбции



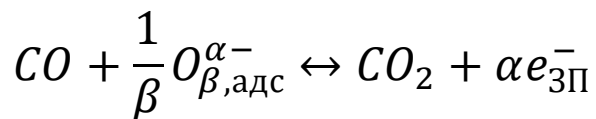
Модель кислородных вакансий



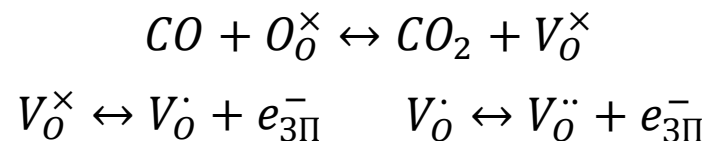
$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} - 1$$



Модель ионсорбции

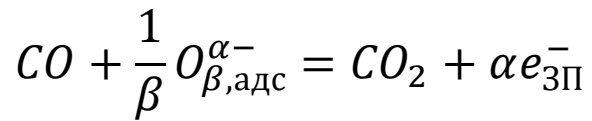


Модель кислородных вакансий

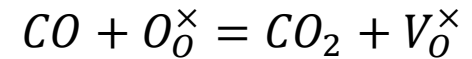


Сенсорные свойства по отношению к СО

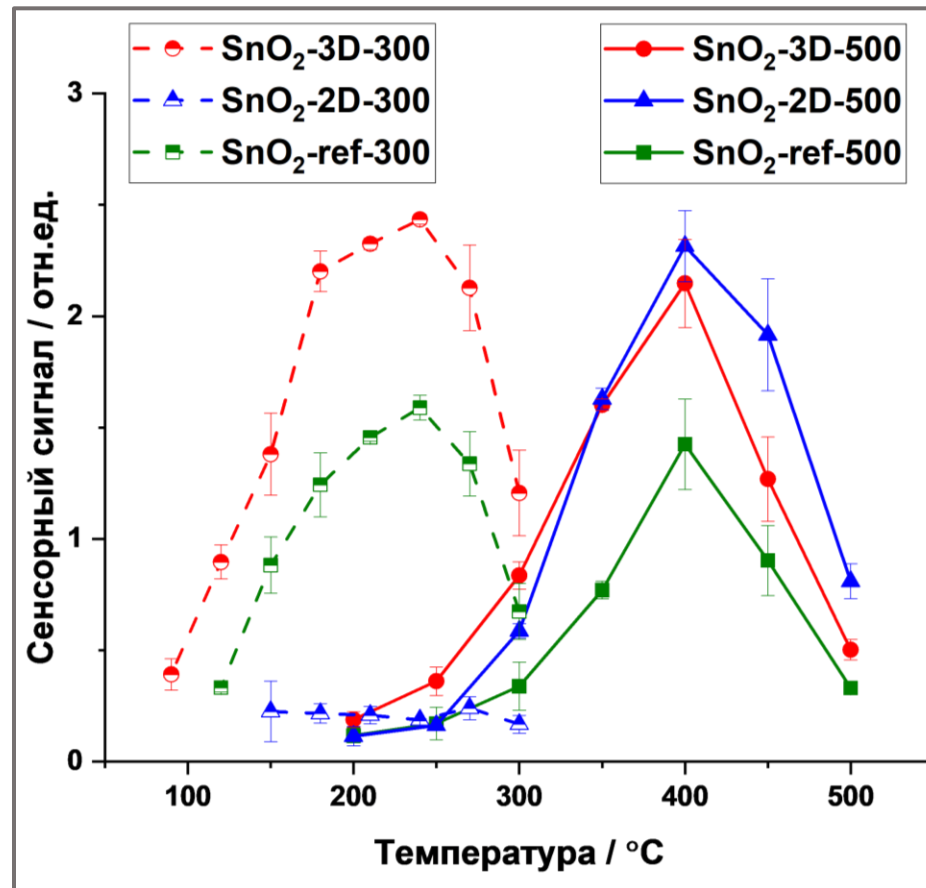
Модель хемосорбированного кислорода



Модель кислородных вакансий



$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} - 1$$



Температурные зависимости величины сенсорного отклика к СО для полученных образцов SnO₂

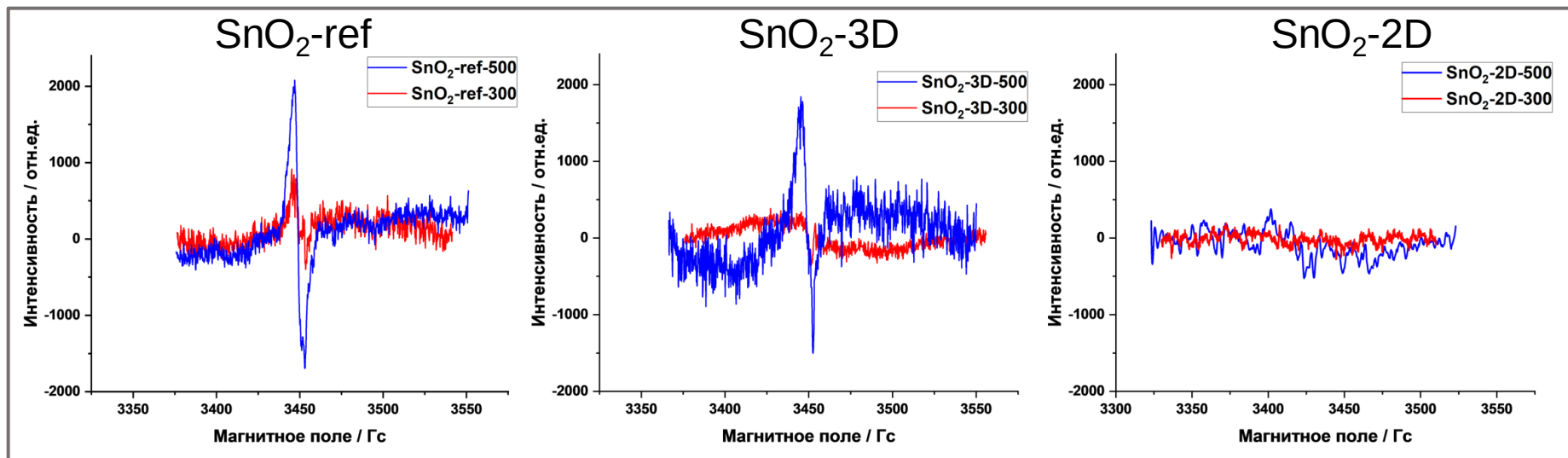
Выводы

1. Нанокристаллические материалы на основе SnO_2 , синтезируемые с использованием пероксидного метода, обладают морфологией и свойствами, отличными от свойств SnO_2 , получаемого прокаливанием гидроксида олова.
2. 3D SnO_2 , синтезированный пероксидным методом с отжигом при 300°C , характеризуется высоким несовершенством структуры. Для 2D SnO_2 не наблюдается значительного числа дефектов, данный материал характеризуется высоким структурным совершенством.
3. Для материалов, характеризующихся высоким несовершенством поверхности, наблюдается максимум величины сенсорного отклика к CO при 240°C , по-видимому, связанный с окислением газа-аналита за счет хемосорбированного кислорода. Для образцов SnO_2 без выраженного дефицита кислорода максимум сенсорного отклика наблюдался при 400°C , что скорее всего связано с реализацией окисления CO кислородом кристаллической структуры SnO_2 и дальнейшей ионизацией образующихся при этом кислородных вакансий.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Результаты исследований методом ЭПР



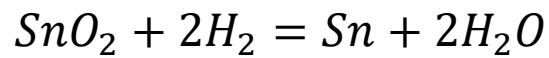
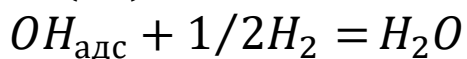
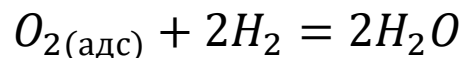
Спектры ЭПР синтезированных образцов SnO_2

Количество радикалов $\text{OH}\cdot$ в полученных образцах SnO_2

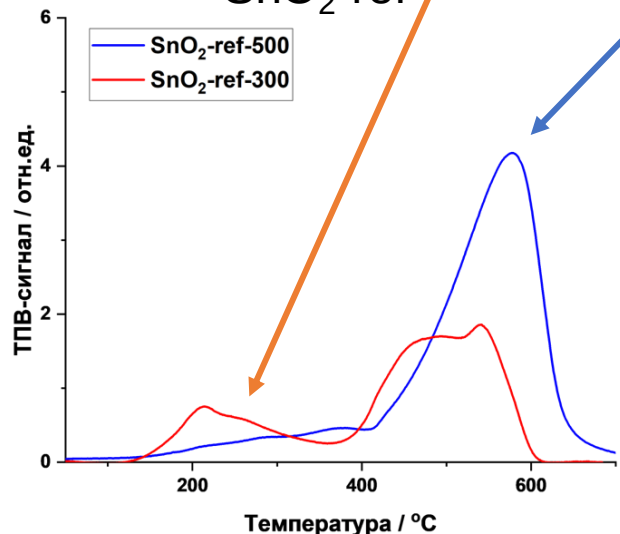
Т, °C	300 °C	500 °C
Образец	Ед., 1/г	Ед., 1/г
$\text{SnO}_2\text{-ref}$	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$
$\text{SnO}_2\text{-3D}$	$3 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16}$
$\text{SnO}_2\text{-2D}$	-	$3 \cdot 10^{15}$

Исследования методом ЭПР проведены д.ф.-м.н., проф. Е.А. Константиновой
(физический факультет МГУ)

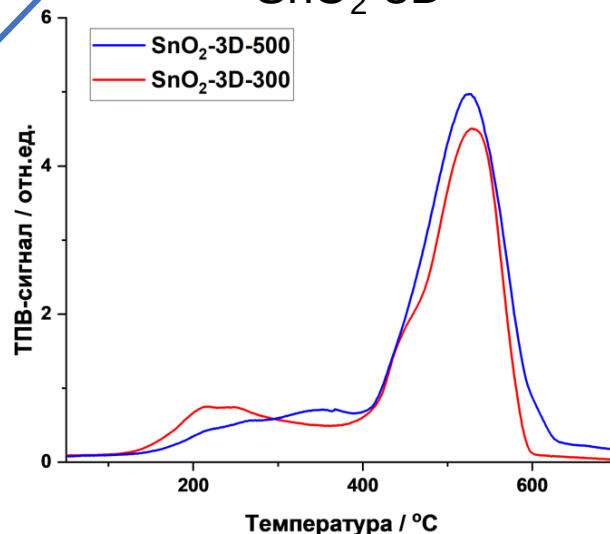
Термопрограммируемое восстановление водородом



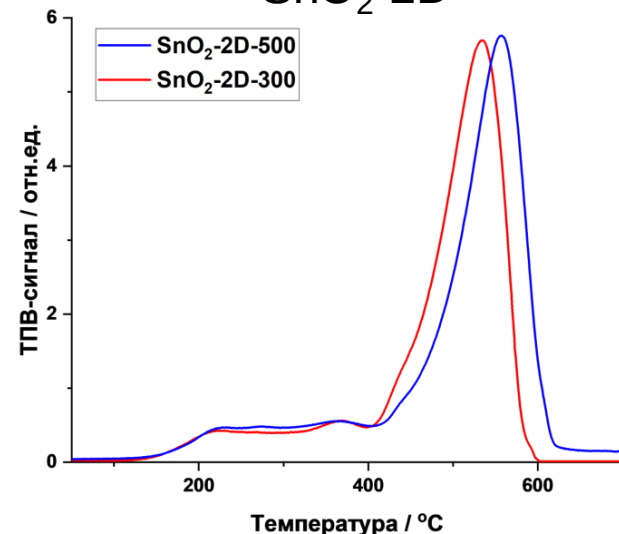
SnO₂-ref



SnO₂-3D



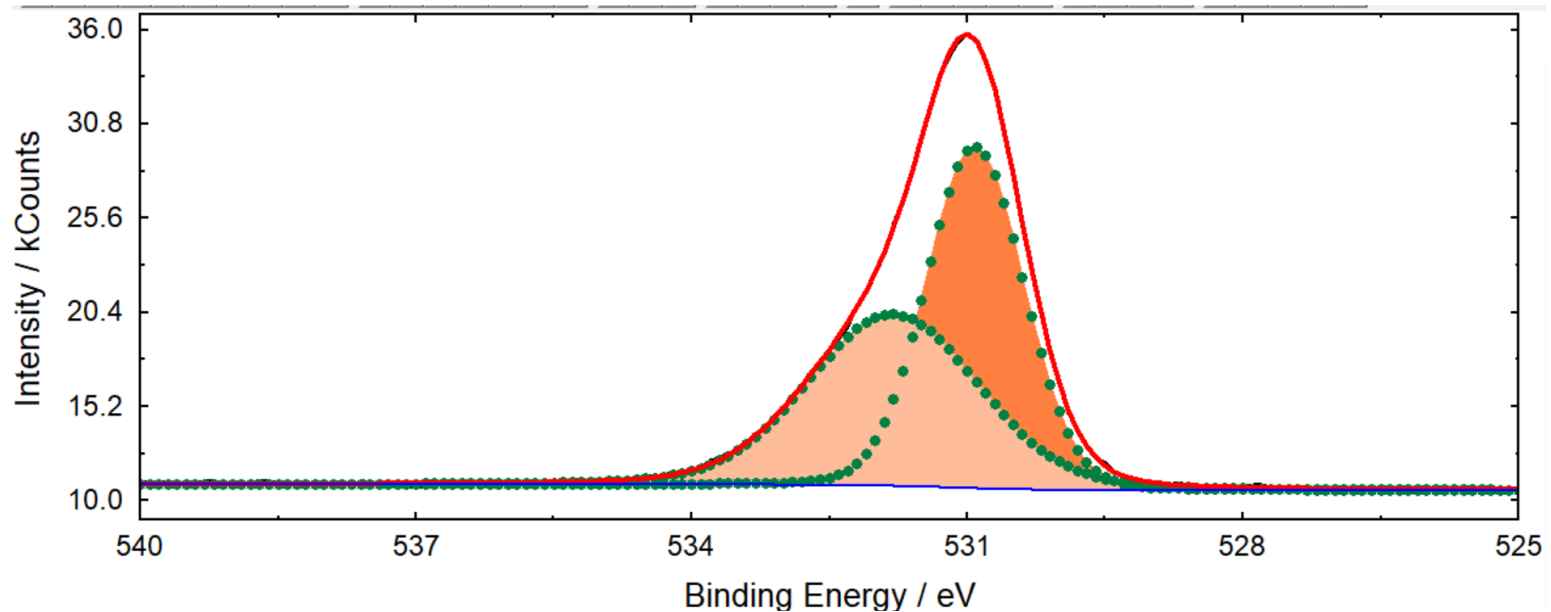
SnO₂-2D



Температура отжига	300 °C			500 °C		
Образец	моль H ₂ / O _{хемосорб.}	моль H ₂ / O _{крист.струк.}	O _{хемосорб.} / O _{крист.струк.}	моль H ₂ / O _{хемосорб.}	моль H ₂ / O _{крист.струк.}	O _{хемосорб.} / O _{крист.струк.}
SnO ₂ -ref	0.39	1.12	0.35	0.32	2.14	0.15
SnO ₂ -3D	0.41	1.89	0.22	0.33	2.11	0.16
SnO ₂ -2D	0.35	2.06	0.19	0.34	2.02	0.17

Результаты исследований методом РФЭС

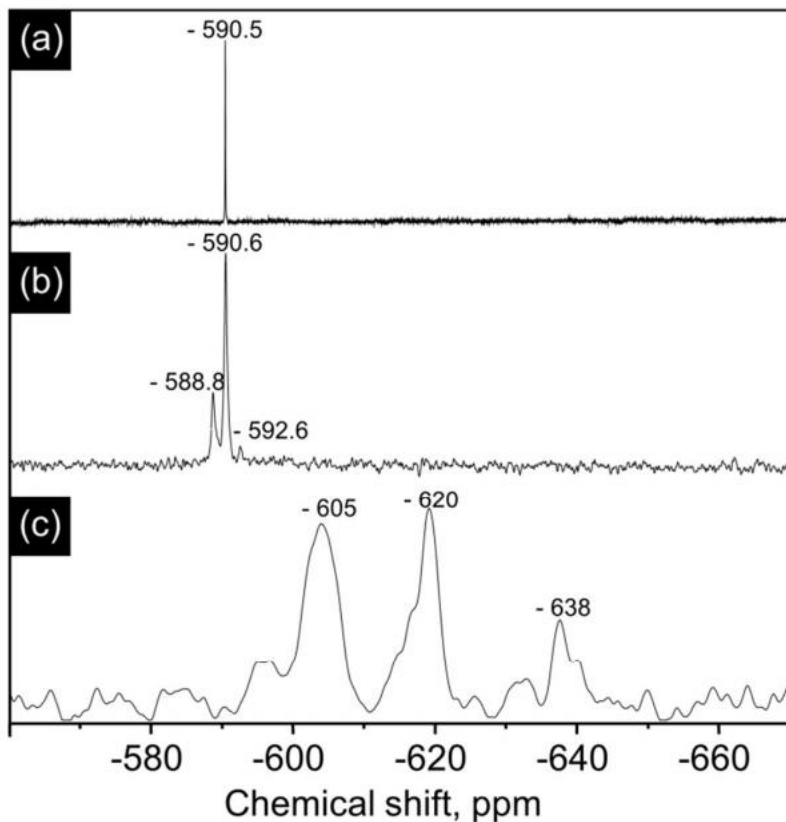
Спектр O_{1s} образца SnO_2 -2D-500



Sample	S_1	S_2	S_2/S_1
SnO_2 -ref-300	9758	16093	1.6492
SnO_2 -ref-500	12653	6404	0.5061
SnO_2 -3D-300	22118	27609	1.2483
SnO_2 -3D-500	10045	5091	0.5068
SnO_2 -2D-300	17854	16470	0.9225
SnO_2 -2D-500	25760	23106	0.8970

Исследования методом РФЭС проведены к.х.н., н.с.. Ю.О. Графовым
(ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН)

Исследования методом спектроскопии ЯМР

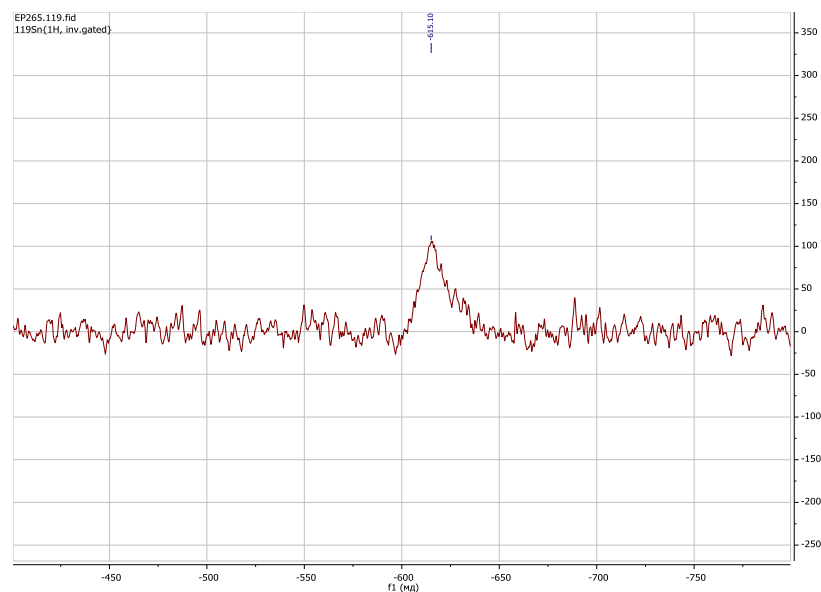


Спектры ЯМР $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ в растворах с разной концентрацией H_2O_2

Mikhaylov A.A. et al., *Dalt. Trans.*, **2017**, 46, 16171-16179

Anion	Calculated chemical shift [10a] ^a (ppm)	Observed chemical shift in this work (ppm)	Label in Fig. 7
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} *$	-590.5	-590.5 ^b	a
$[\text{Sn}(\text{OOH})(\text{OH})_5]^{2-}$	-591.3	-588.5 ^b	b
<i>trans</i> - $[\text{Sn}(\text{OOH})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	-592.0	-594.4 ^b	c
<i>cis</i> - $[\text{Sn}(\text{OOH})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	-597.5		
<i>mer</i> - $[\text{Sn}(\text{OOH})_3(\text{OH})_3]^{2-}$	-603.8	-604.6 ^c	d
<i>fac</i> - $[\text{Sn}(\text{OOH})_3(\text{OH})_3]^{2-}$	-609.3		
<i>trans</i> - $[\text{Sn}(\text{OOH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$	-615.5	-617.2 ^c	e
<i>cis</i> - $[\text{Sn}(\text{OOH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$	-621.0	-621.0 ^c	
$[\text{Sn}(\text{OOH})_5(\text{OH})]^{2-} *$	-638.2	-638.2 ^c	f
$[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-} *$	-660.9	-660.9 ^c	g

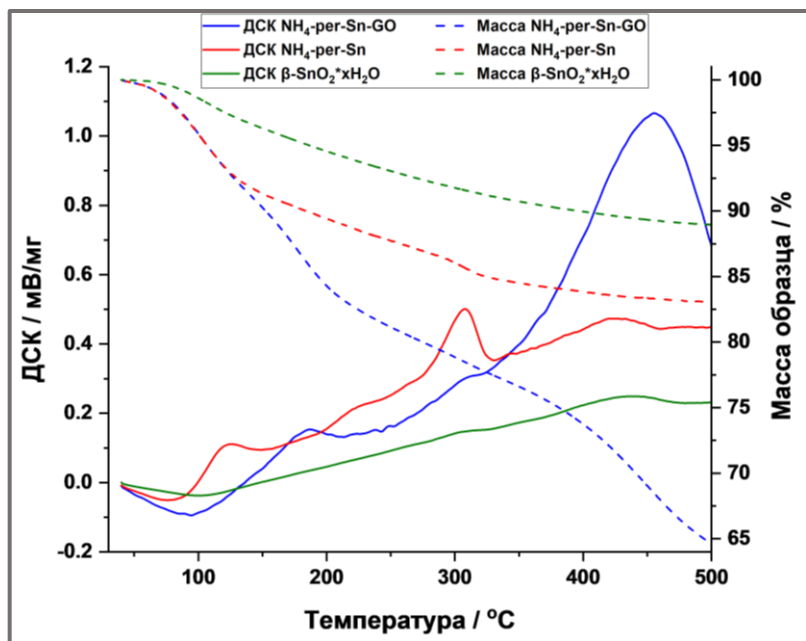
Sladkevich S. et al., *J Sol-Gel Sci Technol*, **2009**, 50, 229-240



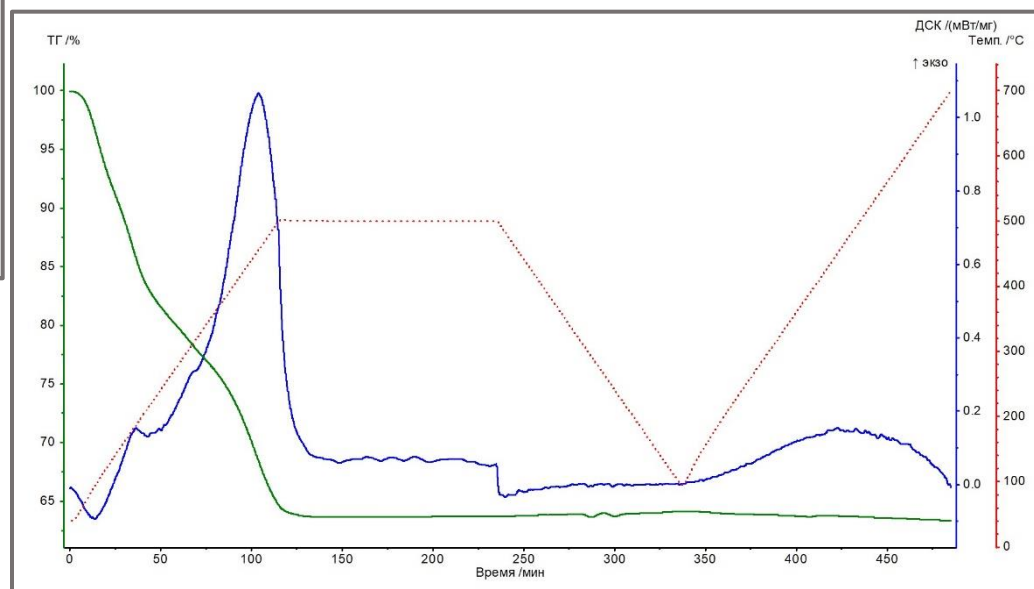
Спектр ЯМР золя пероксостанната $\text{NH}_4\text{-per-Sn}$

Спектры ЯМР получены в ЦКП ИОНХ РАН

ТГ анализ прекурсоров SnO₂



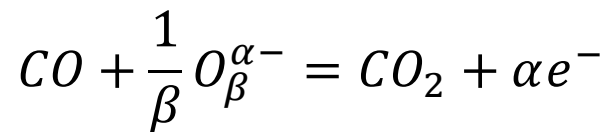
Спектр ТГА-ДСК прекурсоров образцов SnO₂



Спектр ТГА-ДСК прекурсора 2D SnO₂, воспроизводящий условия предварительного отжига

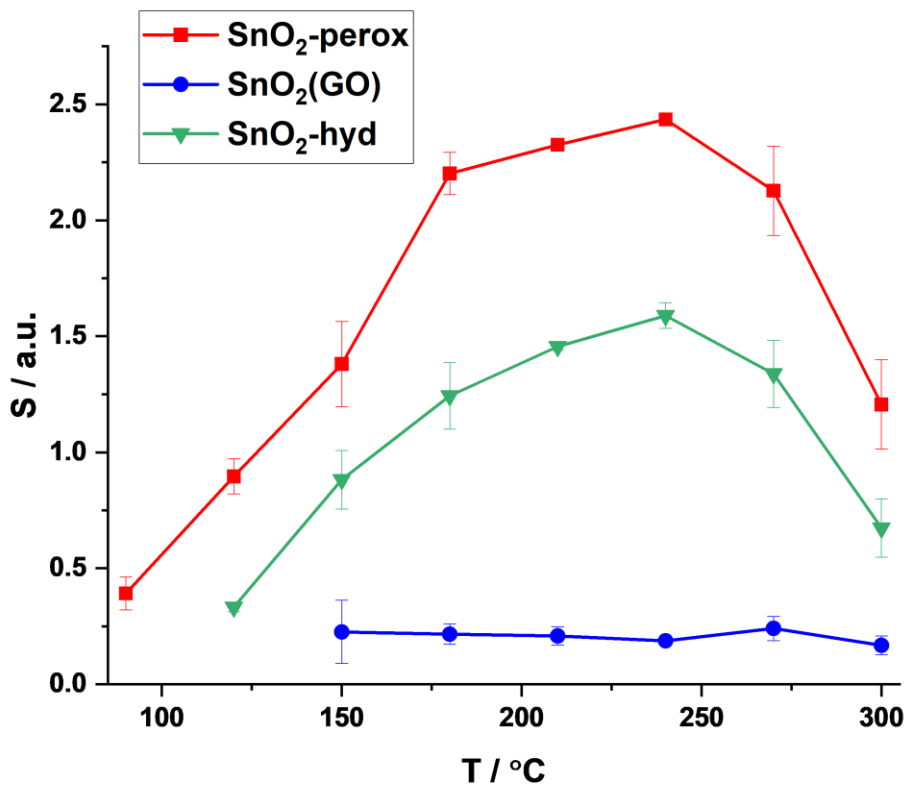
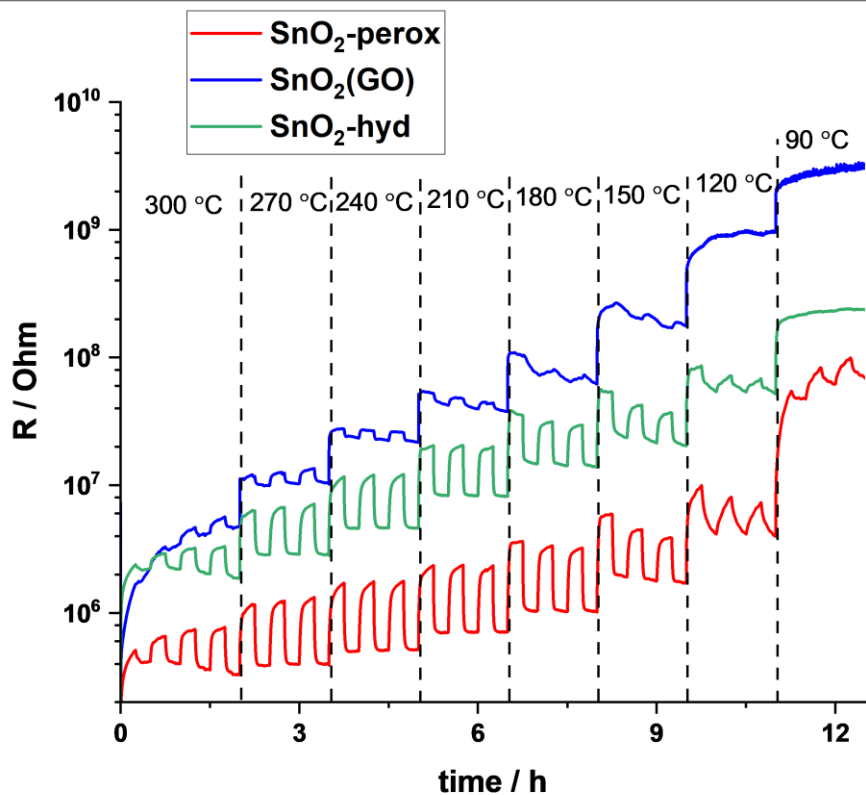
Измерения ТГА-ДСК проведены к.х.н., доц. Т.Б. Шаталовой
(химический факультет МГУ)

Исследование сенсорных свойств при детектировании CO (20 ppm) для образцов SnO₂-300

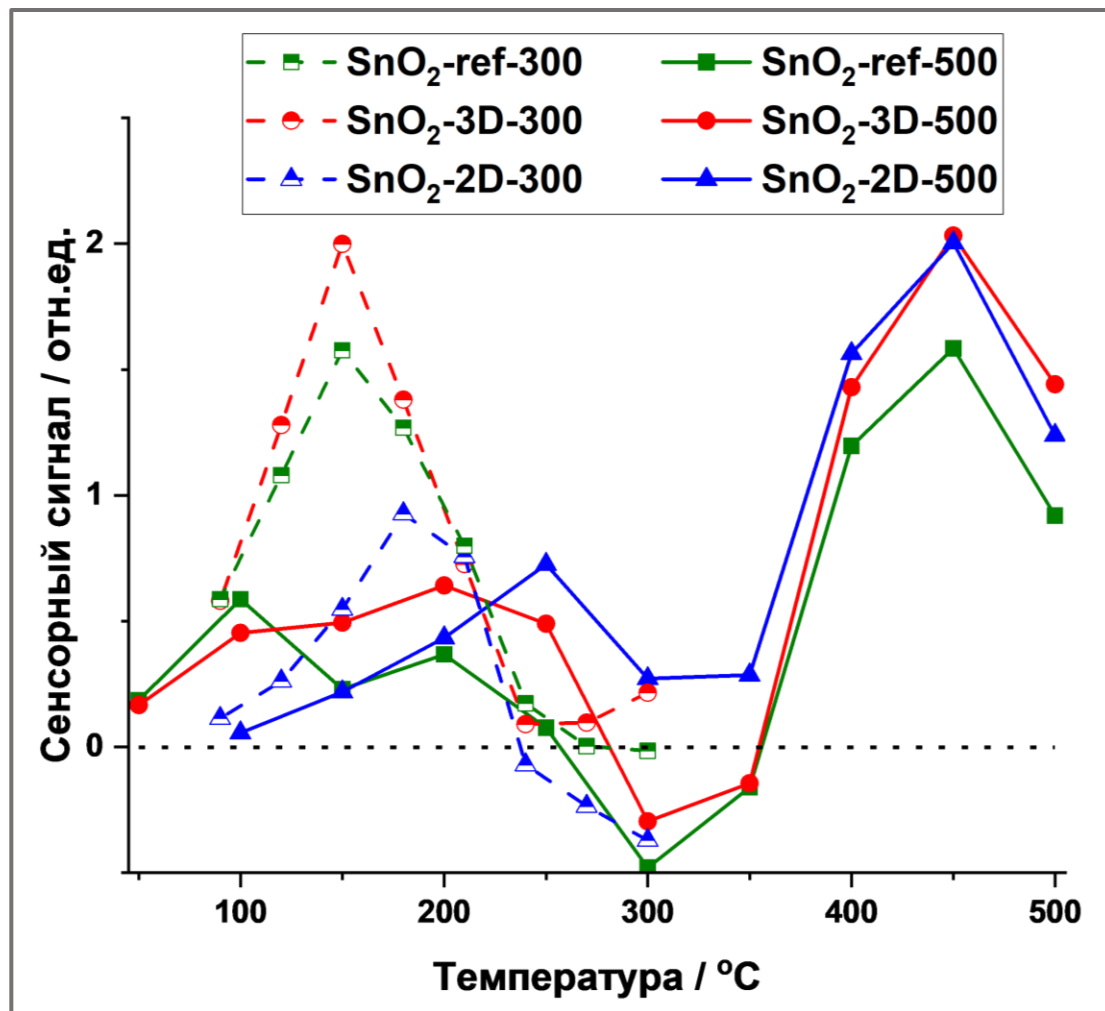
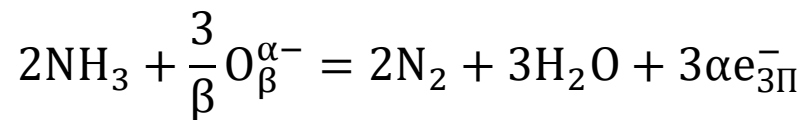


$T_{\max} = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$

$S_{\max} = 2.43$ (perox); 1.59 (hyd)

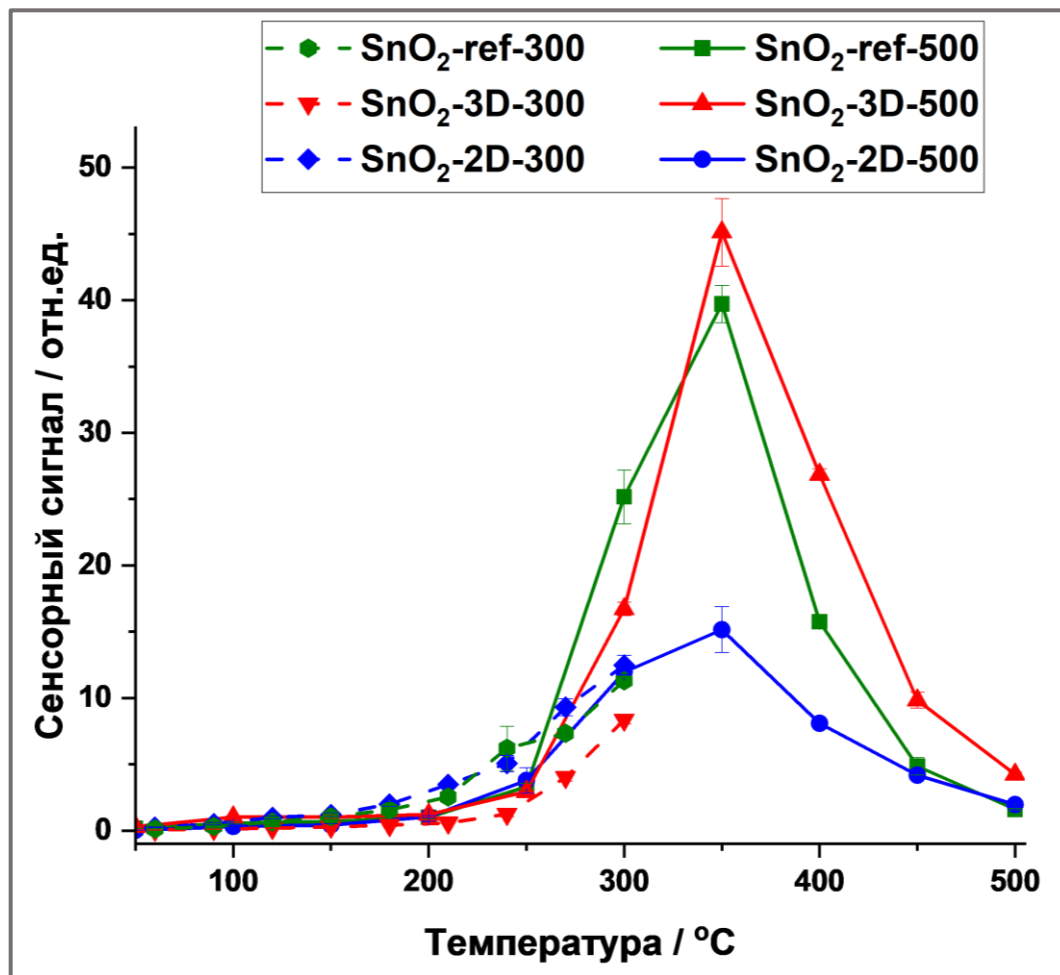
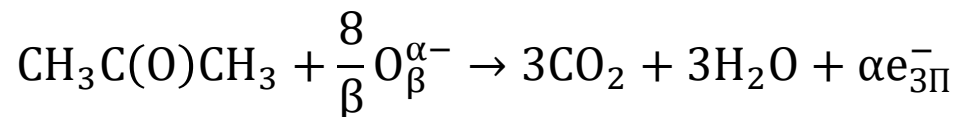


Сенсорные свойства по отношению к NH_3



Температурные зависимости величины сенсорного отклика к NH_3 для полученных образцов SnO_2

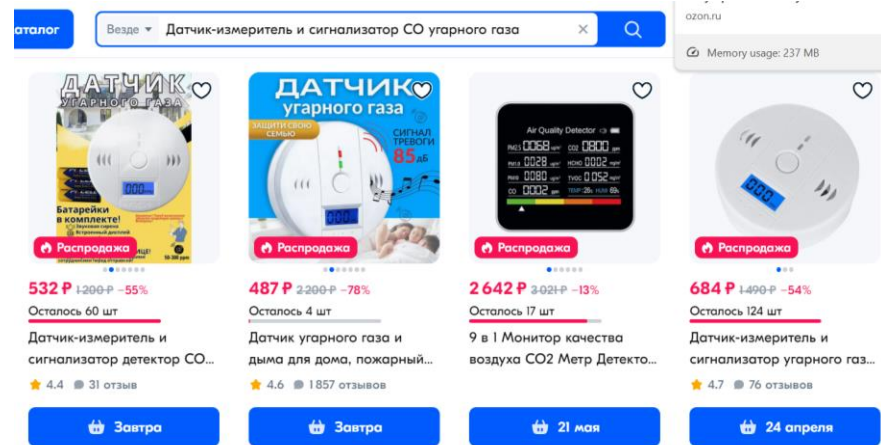
Сенсорные свойства по отношению к ацетону



Температурные зависимости величины сенсорного отклика к ацетону для полученных образцов SnO₂

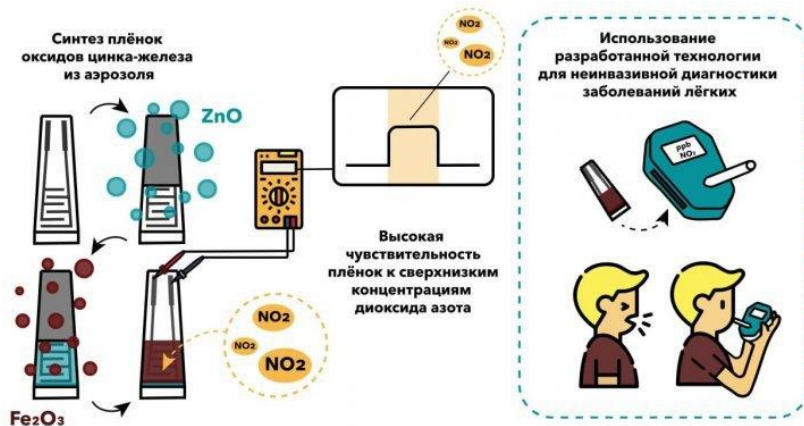
Области применения газовых сенсоров

Промышленная и бытовая безопасность



Мониторинг качества воздуха

Медицинская диагностика



Источник: пресс-служба ИОНХ РАН