

УДК 546+546.81

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО SnO_2 МЕТОДОМ ПРЯМОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИДА ОЛОВА(II)

© 2025 г. Н. А. Фисенко^{а, *}, И. А. Соломатов^{а, b}, Н. П. Симоненко^а, Ф. Ю. Горобцов^а,
Т. Л. Симоненко^а, Е. П. Симоненко^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, ул. Мясницкая, 21, Москва, 101000 Россия

*e-mail: fisenkonk@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2024 г.

После доработки 10.01.2025 г.

Принята к публикации 11.01.2025 г.

Процесс синтеза наноразмерного SnO_2 изучен методом прямого химического осаждения методом прямого химического осаждения с применением хлорида олова(II) и пероксида водорода. Термическое поведение полученных порошков исследовано с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК), методом ИК-спектроскопии показано влияние концентрации H_2O_2 в реакционной системе на набор функциональных групп в составе материалов, а рентгенофазовый анализ (РФА) был использован для изучения кристаллической структуры порошков, в том числе при термической трансформации оксигидроксида олова(II). С помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии показано влияние состава реакционной системы на размер первичных частиц и формирующихся на их основе агломератов. В частности, установлено, что с ростом концентрации H_2O_2 уменьшается как размер первичных частиц, так и агломератов. Методом атомно-силовой микроскопии изучена шероховатость пленок, сформированных из полученных нанопорошков. Кельвин-зондовая силовая микроскопия использована при построении карт распределения поверхностного потенциала для полученных материалов, а также при оценке работы выхода электрона с их поверхности.

Ключевые слова: диоксид олова, оксид олова(IV), оксигидроксид олова, хлорид олова(II), химическое осаждение, нанопорошок, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0044457X25040032, EDN: ASRURP

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид олова, являющийся широкозонным полупроводником *n*-типа, обладает рядом уникальных свойств (ширина запрещенной зоны 3.6–3.8 эВ, большая подвижность электронов 23–260 $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [1–4], высокая химическая и термическая устойчивость, низкое удельное электрическое сопротивление $1\cdot 10^{-3}$ –28 Ом·см [5–7]), благодаря которым он находит применение в таких областях, как катализ [8–10] и хемосенсорика [11–14], в качестве прозрачного электрода [15–17] и не только. Для перечисленных сфер крайне важны микроструктурные свойства наноразмерного диоксида олова, которые в том числе определяются выбранным методом синтеза, условиями протекания процесса формирования наночастиц, а также способом нанесения оксидной пленки на поверхность подложек различной природы.

На сегодняшний день существует множество методов синтеза наноразмерного SnO_2 : золь-гель метод [18–20], гидро- и сольвотермальный синтез [21–24], химическое осаждение [25–27] и др. Однако большинство этих подходов имеют ряд ограничений: широкое распределение частиц по размерам, необходимость применения дорогостоящего оборудования, использование токсичных органических соединений олова в качестве предшественников [28]. При этом метод химического осаждения позволяет избежать указанных ограничений. В качестве металлсодержащего соединения при синтезе SnO_2 , как правило, используют хлориды олова(II) и олова(IV), а в роли основания – водный раствор гидрата аммиака или гидроксида натрия [29, 30]. Сам же процесс протекает при относительно невысоких температурах (обычно до 100°C). Несмотря на относительно низкую температуру процесса синтеза, во многих работах полупродукт

подвергается дополнительной термообработке после его выделения из реакционной системы для более полного окисления материала (в частности, в качестве полупродукта может формироваться оксигидроксид олова(II) [31]) с образованием частиц SnO_2 со средним размером 20–70 нм. Зачастую температура дополнительной обработки варьируется в диапазоне от 300 до 700 °C с выдержкой в течение 1–4 ч [30, 32]. Термообработка при высоких температурах может приводить к образованию агломератов и увеличению размера частиц, что может отрицательно сказываться на седиментационной устойчивости соответствующих дисперсных систем, однородности формируемых пленок, а также хемосенсорных свойствах материала [33, 34]. Для решения данной проблемы некоторые авторы использовали пероксид водорода для окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} , в результате удалось получить наноразмерный диоксид олова без высокотемпературной термообработки [35]. Однако представленный метод синтеза занимает продолжительное время (от 12 ч), а образующиеся частицы имеют размер около 80 нм, что не всегда подходит для создания устойчивых дисперсных систем. Поэтому целью данной работы стало изучение процесса синтеза наноразмерного диоксида олова методом прямого химического осаждения с использованием хлорида олова(II) и пероксида водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника катионов олова использовали раствор хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте (концентрация катионов олова в растворе составляла $5 \cdot 10^{-5}$ моль/г), в роли основания применяли 5%-й водный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“ос.ч.”), с целью окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} был использован 6%-й водный раствор пероксида водорода (“ос.ч.”).

Синтез наноразмерного диоксида олова методом прямого химического осаждения осуществляли по следующей методике. Раствор хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте нагревали до 50 °C и при постоянном перемешивании добавляли 5%-й водный раствор гидрата аммиака до достижения pH реакционной смеси на уровне 8. Полученную таким образом суспензию перемешивали при 50 °C в течение 30 мин, после чего добавляли различное количество пероксида водорода таким образом, чтобы его концентрация в реакционной системе составляла 2, 4 или 6 моль/л (образцы **1**, **2** и **3**, соответственно), после чего дополнительно перемешивали систему при нагревании еще в течение 30 мин.

Образовавшуюся твердую фазу в каждом случае отделяли от маточного раствора при помощи центрифугирования и промывали дистиллированной водой. Выделенный материал подвергали сушке при 50 °C в течение 1 ч в сушильном шкафу в режиме конвекции. Порошок **1** после сушки также дополнительно подвергали термообработке при 300 °C в течение 3 ч для изучения ее влияния на изменение химического состава и кристаллической структуры материала.

Термическое поведение полученных в результате сушки порошков изучали с помощью термoанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США) в диапазоне температур 25–1000 °C в токе воздуха 250 мл/мин (скорость нагрева 10 град/мин).

Кристаллическую структуру нанопорошков изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, $E = 40 \text{ кэВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, время накопления сигнала 0.3 с/точка, шаг 0.02°).

ИК-спектры пропускания нанопорошков регистрировали в интервале волновых чисел 350–4000 см^{-1} (время накопления сигнала – 15 с, разрешение – 1 см^{-1}) на ИК-Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Люмэкс, Россия). С целью проведения спектрального анализа были приготовлены соответствующие суспензии в вазелиновом масле, которые далее в виде пленки помещали между стеклами из бромида калия.

Микроструктуру порошков изучали с помощью растровой (РЭМ, Tescan Amber, Tescan, Чехия) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-1011, JEOL Ltd., Япония, с цифровой фотокамерой ORIUS SC1000W). Для проведения ПЭМ порошки диспергировали в этиловом спирте, после чего полученные суспензии применяли для нанесения пленок на специализированные медные сетки.

Для изучения морфологии и локальных электрофизических свойств полученных материалов применяли атомно-силовую (АСМ) и Кельвин-зондовую силовую микроскопию (КЗСМ). Для этого с использованием суспензий на основе этилового спирта и полученных в ходе сушки порошков на поверхность алюминиевых подложек наносили соответствующие пленки. Анализ поверхности материала проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT, Россия) с использованием зонда с проводящим покрытием HA-HR/ $\text{W}_2\text{C}+$ серии ETALON (резонансная частота $\sim 230 \text{ кГц}$, радиус скругления $< 35 \text{ нм}$).

Все измерения выполняли в полуконтактном режиме. С использованием полученных в ходе сканирования в режиме КЗСМ карт распределения поверхностного потенциала были также рассчитаны значения работы выхода электрона с поверхности пленок по формуле:

$$\Phi_{\text{обр}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{срд}}, \quad (1)$$

где $\Phi_{\text{обр}}$ — работа выхода электрона с поверхности исследуемого материала, Φ_{tip} — работа выхода для используемого зонда, $\Phi_{\text{срд}}$ — средняя контактная разность потенциалов между участком поверхности образца и острием зонда. Для уточнения величины работы выхода зонда была выполнена его предварительная калибровка с использованием высокоориентированного пиролитического графита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено термическое поведение порошков, полученных при различной концентрации пероксида водорода в реакционной системе (рис. 1). Как видно из соответствующих кривых ТГА (рис. 1а), для всех порошков наблюдается схожее поведение — уменьшение массы при нагревании. В низкотемпературной области (25–200°C) величина потери массы для образцов **1**, **2** и **3** составляет 5.6, 5.4 и 5.8% соответственно, что связано с удалением остаточного растворителя, сорбированных атмосферных газов и паров воды. Эти ступени сопровождаются слабыми эндотермическими эффектами

(рис. 1б). На следующем этапе (200–500°C) продолжается потеря массы ($\Delta m = 2.6, 4.3$ и 6.0% для образцов **1**, **2** и **3** соответственно), которая сопровождается несколькими экзоэффектами (с максимумами около 233 и 313°C), связанными с окислением полупродуктов и кристаллизацией SnO_2 [36]. Примечательно, что для образца **1**, в отличие от других порошков, наблюдается экзоэффект с максимумом при 447°C, что может свидетельствовать о его отличии по химическому составу или кристаллической структуре. Дальнейшее нагревание порошков до 1000°C, как видно из результатов синхронного термического анализа, сопровождается медленным уменьшением массы. Суммарная величина Δm во всем исследуемом интервале температур составила 9.06, 11.48 и 12.31% для образцов **1**, **2** и **3** соответственно. Таким образом, показано, что данный параметр растет с увеличением концентрации пероксида водорода в составе реакционной системы.

Набор функциональных групп в составе полученных порошков был изучен с применением ИК-спектроскопии (рис. 2). Для всех порошков после сушки наблюдается широкая полоса поглощения в области 3000–3650 см^{-1} с максимумом около 3350 см^{-1} , а также полоса поглощения в интервале 1550–1750 см^{-1} с максимумом при 1620 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям ОН-групп и деформационным колебаниям связей Н–О–Н соответственно. В спектрах образцов **2** и **3** в интервале волновых

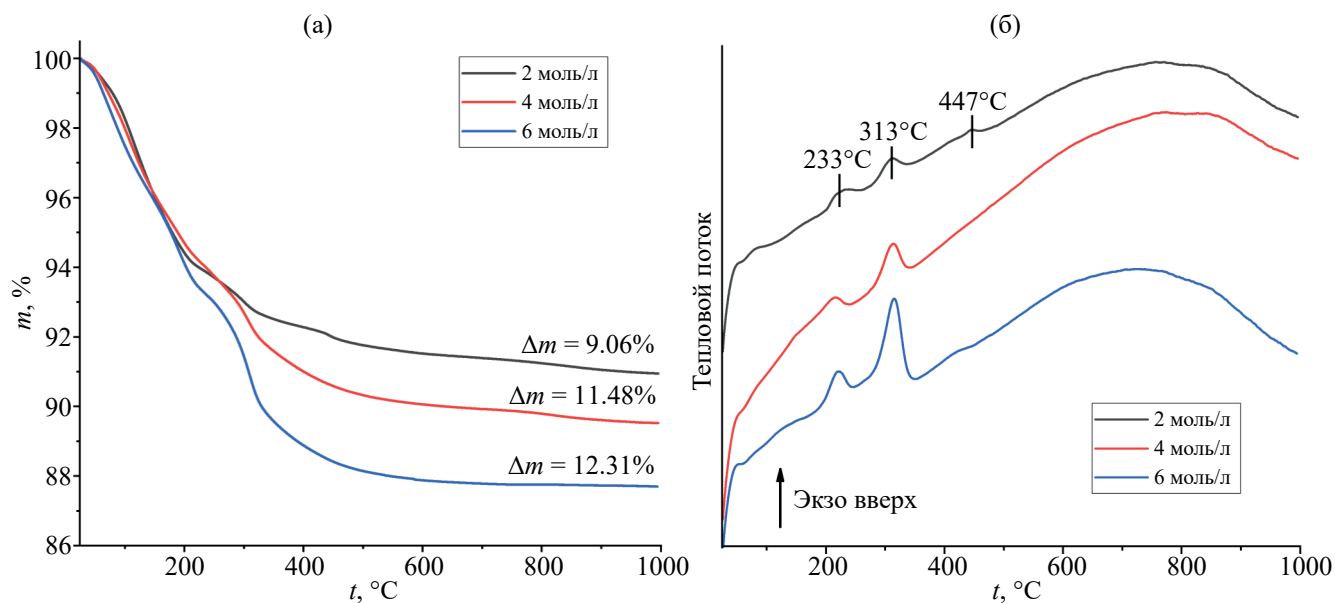


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) порошков, полученных при различных концентрациях пероксида водорода в реакционной системе.

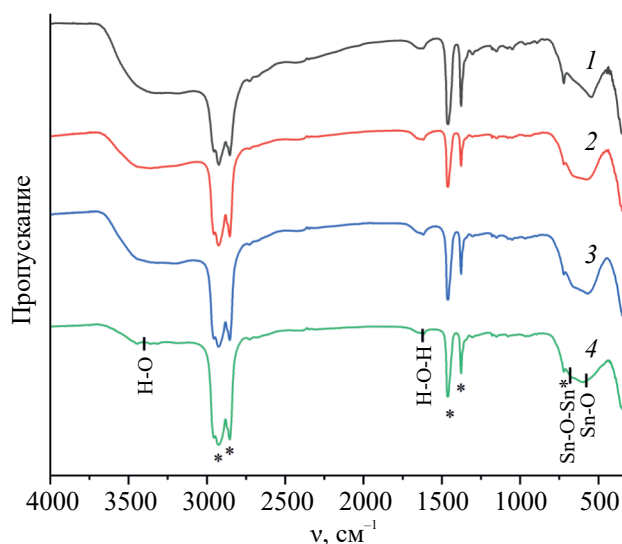


Рис. 2. ИК-спектры полученных порошков: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3, 4 – образец 1 после дополнительной термообработки при 300°C в течение 3 ч; звездочкой обозначены полосы поглощения от вазелинового масла.

чисел 620–690 см⁻¹ присутствует характеристическая для SnO₂ полоса поглощения с максимумом при 660 см⁻¹, обусловленная колебаниями связей Sn–O–Sn и отсутствующая в спектре образца 1, что согласуется с данными синхронного термического анализа. В спектрах всех образцов присутствует полоса поглощения в диапазоне 550–600 см⁻¹ с максимумом при 560 см⁻¹, которая отвечает колебаниям группы Sn–O [37–39]. Также было показано, что данная полоса поглощения появляется на спектре образца 1 после его дополнительной термообработки при 300°C. При этом существенно снижается интенсивность полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям OH-групп и деформационным колебаниям связей Н–О–Н. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии позволяют предположить, что в случае образцов 2 и 3 диоксид олова формируется уже на этапе сушки при 50°C, а образец 1 требуется подвергать высокотемпературной обработке с целью более полного разложения полупродукта и образования диоксида олова.

Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков (рис. 3) хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Установлено, что полученный в условиях сушки при 50°C образец 1 имеет кристаллическую структуру оксогидроксида олова(II) Sn₆O₄(OH)₄ (JCPDS №46-1486). При более высокой концентрации H₂O₂ в составе реакционной

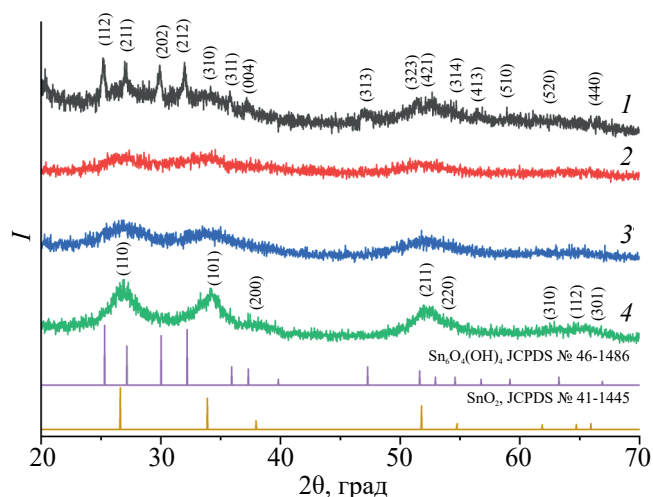


Рис. 3. Рентгенограммы полученных порошков: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3, 4 – образец 1 после дополнительной термообработки при 300°C в течение 3 ч.

системы (образцы 2 и 3) формируется типичная для диоксида олова тетрагональная кристаллическая структура (пр. гр. *P4₂/mnm*, JCPDS №41-1445). При этом низкая интенсивность и значительное уширение рефлексов свидетельствуют о получении высокодисперсных порошков SnO₂, а отсутствие каких-либо дополнительных сигналов подтверждает однофазное состояние материалов. С помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвелда были определены параметры кристаллической решетки полученных порошков SnO₂: *a* = 4.677, *c* = 3.259 Å, *V* = 70.98 Å³ для образца 2; *a* = 4.666, *c* = 3.229 Å, *V* = 70.29 Å³ для образца 3. Видно, что увеличение концентрации пероксида водорода в реакционной системе с 4 до 6 моль/л приводит к некоторому уменьшению соответствующих параметров. Для образца 1 после дополнительной термообработки наблюдается полное разложение оксогидроксида и формирование однофазного SnO₂, параметры кристаллической решетки которого составили: *a* = 4.677, *c* = 3.182 Å, *V* = 69.59 Å³.

Микроструктура полученных нанопорошков исследована с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4). Как видно из микрофотографий (рис. 4а–4в), все порошки являются однородными, а первичные наночастицы организованы в агломераты размером 40.3 ± 4.3, 37.6 ± 3.7 и 35.4 ± 3.6 нм для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Таким образом, прослеживается зависимость среднего размера агломератов от концентрации H₂O₂ в составе реакционной системы (рис. 4г). Выявленная зависимость микроструктурных характеристик нанопорошков

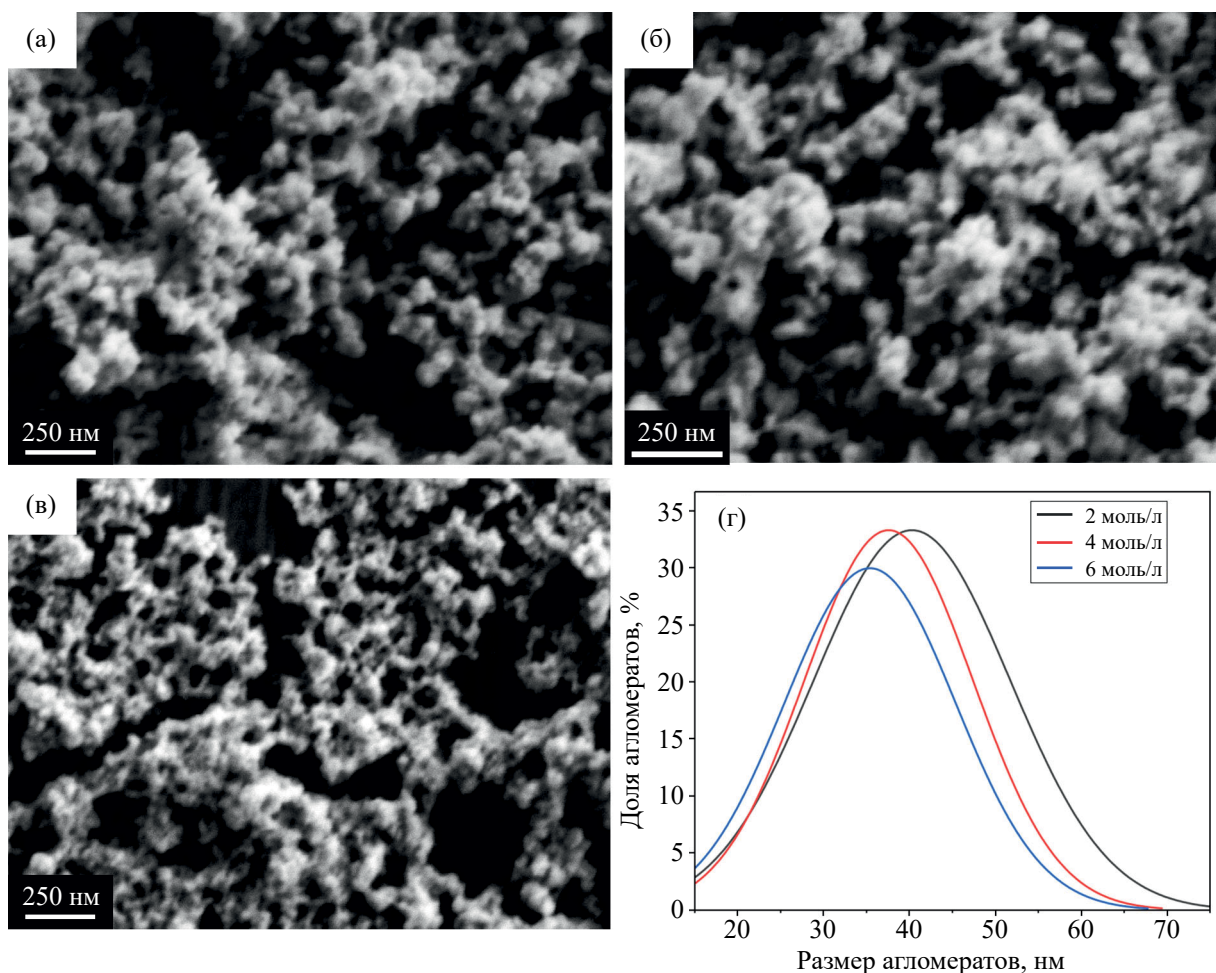


Рис. 4. Микроструктура полученных порошков: а — образец 1, б — образец 2, в — образец 3; г — распределение агломератов по размерам по данным РЭМ.

от условий синтеза может быть использована в процессах формирования устойчивых коллоидных растворов на основе наночастиц SnO_2 . Каких-либо примесей, отличающихся от основного материала по дисперсности или форме частиц, в составе порошков не обнаружено.

Для более точного определения размера первичных частиц микроструктура полученных нанопорошков изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). Полученные данные хорошо согласуются с результатами РЭМ — наблюдается уменьшение размера агломератов с увеличением концентрации H_2O_2 . Также установлено, что первичные частицы имеют сферическую форму, а их средний размер, как и в случае агломератов, уменьшается с ростом концентрации пероксида водорода в реакционной системе. Так, для образцов 1, 2 и 3 средний размер частиц составляет 3.0 ± 0.9 , 2.4 ± 0.7 и 2.2 ± 0.5 нм соответственно. При этом

для образца 3, полученного при наибольшей концентрации H_2O_2 , помимо минимального из всех образцов размера частиц имеет место существенно более узкое распределение частиц по размерам (рис. 5г). Кроме того, результаты ПЭМ дополнительно подтвердили однородность микроструктуры полученных нанопорошков и отсутствие каких-либо примесей, отличающихся по дисперсности и форме частиц.

Микроструктура и локальные электрофизические свойства полученных нанопорошков изучены также с помощью атомно-силовой и Кельвин-зондовой силовой микроскопии соответственно. Из топографических изображений (рис. 6а, 6в, 6д) видно, что исследуемые материалы являются однородными, наблюдаются округлые, но слегка вытянутые структуры длиной от 80 до 300 нм, которые с учетом результатов РЭМ и ПЭМ являются агломератами более мелких частиц. Для наиболее вытянутых образований

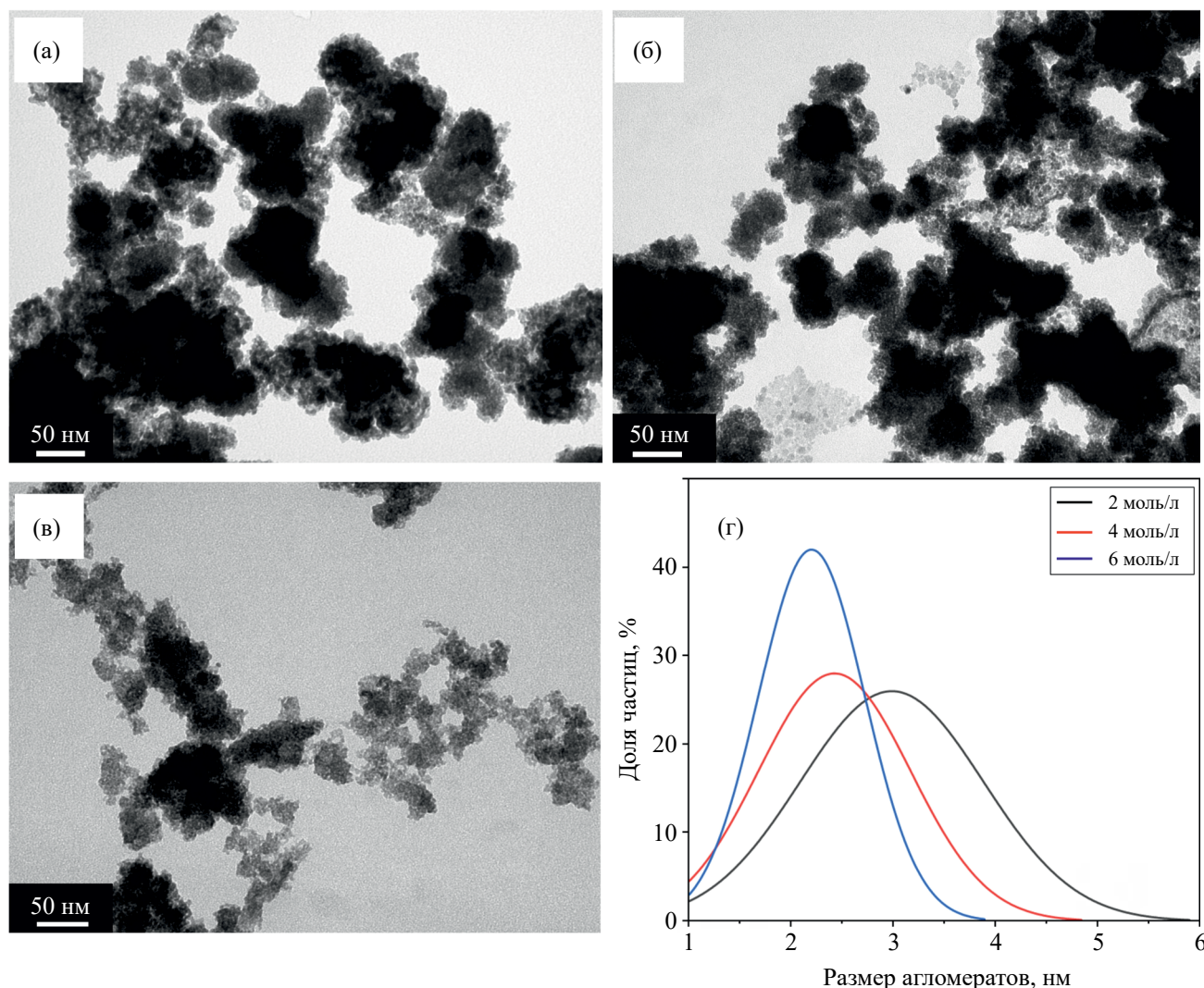


Рис. 5. Микроструктура полученных порошков: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3; г – распределение частиц по размерам по данным ПЭМ.

аспектное отношение не превышает 2. Максимальный перепад высот для пленок, полученных с использованием нанопорошков **1**, **2** и **3**, составляет 93, 95 и 100 нм соответственно. С помощью КЗСМ построены карты распределения поверхностного потенциала (рис. 6б, 6г, 6е). Хотя для всех образцов на исследуемых участках поверхности наблюдаются сопоставимые значения шероховатости, в случае оксигидроксида олова(II) (образец **1**, рис. 6б) имеет место значительно больший перепад в значениях поверхностного потенциала (200 мВ), чем для остальных образцов (60–100 мВ). Это указывает на более низкую электропроводность данного материала по сравнению с пленками на основе нанопорошков SnO_2 (образцы **2** и **3**). На поверхности образца **1** наблюдаются заряженные области, так как существуют затруднения для равномерного

распределения носителей заряда по поверхности пленки. Рассчитанная для данного материала величина работы выхода электрона также значительно ниже (4.32 эВ), чем для образцов **2** и **3**. В литературе не удалось обнаружить данных о работе выхода для оксигидроксида олова(II). В случае пленок, полученных с использованием нанопорошков SnO_2 , значения работы выхода составляют 4.82 эВ (образец **2**) и 4.85 эВ (образец **3**). Рассчитанные величины работы выхода попадают в диапазон значений для SnO_2 (4.7–5.2 эВ), встречающихся в литературе [40–42]. При этом работа выхода для полученных материалов на основе SnO_2 близка к нижней границе указанного диапазона, что может свидетельствовать о повышенной электропроводности и увеличенной концентрации кислородных вакансий.

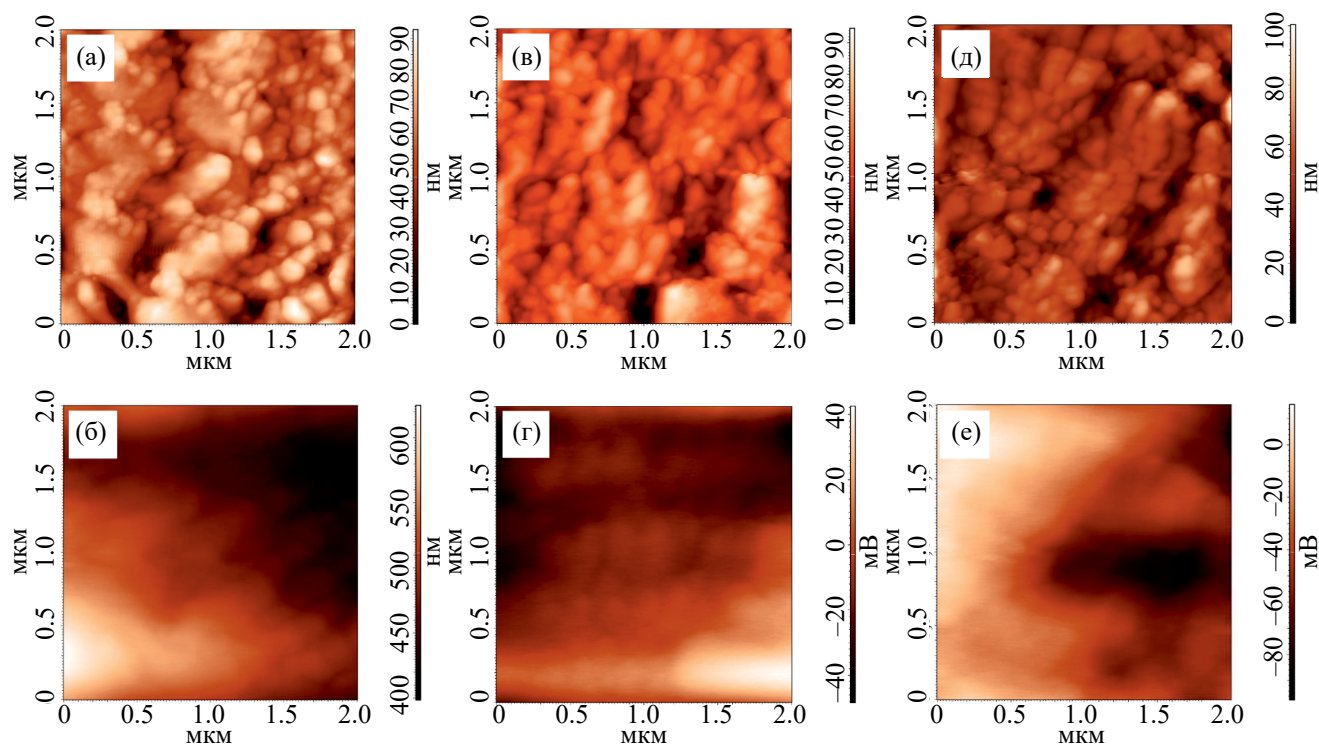


Рис. 6. Рельеф пленок, полученных с использованием порошков **1** (а), **2** (в) и **3** (д), и соответствующие им карты распределения поверхностного потенциала (б – **1**, г – **2**, е – **3**) по данным АСМ и КЗСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования изучен процесс синтеза наноразмерного SnO_2 методом прямого химического осаждения с применением хлорида олова(II) и пероксида водорода. С помощью синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показано, что при концентрации пероксида водорода в реакционной системе ~ 2 моль/л формируется оксигидроксид олова(II), а увеличение данного параметра до 4 моль/л приводит к образованию диоксида олова. Установлено, что термическое поведение образовавшегося оксигидроксида олова(II) отличается появлением на кривой ТГА дополнительной ступени потери массы в интервале температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$, которая сопровождается экзоэффектом с максимумом при 447°C . Выявлено также, что при увеличении концентрации пероксида водорода в реакционной системе с 2 до 6 моль/л для соответствующих порошков при их нагревании до 1000°C наблюдается рост суммарной потери массы с 9.06 до 12.31%. Набор функциональных групп в составе полученных порошков был изучен методом ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектре оксигидроксида олова(II), в отличие от полученных при повышенных концентрациях H_2O_2 порошков

SnO_2 , отсутствует полоса поглощения с максимумом около 660 см^{-1} , относящаяся к колебаниям связей $\text{Sn}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Sn}$. Показано, что данная полоса появляется в спектре указанного образца после его дополнительной термообработки при 300°C в течение 3 ч. Результаты РФА свидетельствуют о том, что в данных условиях происходит полное разложение оксигидроксида олова(II) и образование диоксида олова. Методами РЭМ и ПЭМ установлено, что увеличение концентрации H_2O_2 в реакционной системе с 2 до 4 и 6 моль/л приводит к уменьшению размера агломератов с 40.3 ± 4.3 до 37.6 ± 3.7 и 35.4 ± 3.6 нм соответственно. При этом размер первичных наночастиц, из которых состоят агломераты, также уменьшается с 3.0 ± 0.9 до 2.4 ± 0.7 и 2.2 ± 0.5 нм. С помощью АСМ проведена оценка шероховатости пленок, сформированных из полученных нанопорошков. Кроме того, методом КЗСМ установлено, что в случае оксигидроксида олова(II) имеет место значительно больший перепад в значениях поверхностного потенциала (200 мВ), чем для остальных образцов (60–100 мВ), что указывает на более низкую электропроводность данного материала по сравнению с пленками на основе нанопорошков SnO_2 . Данные КЗСМ также позволили оценить работу выхода электрона с поверхности полученных

материалов. В частности, для оксигидроксида олова(II) данный параметр составил 4.32 эВ, а для порошков SnO₂, полученных при более высокой концентрации пероксида водорода, — на уровне 4.82–4.85 эВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00254), <https://rscf.ru/project/24-13-00254/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White M.E., Bierwagen O., Tsai M.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 9. P. 93704. <https://doi.org/10.1063/1.3254241>
2. Li Z., Graziosi P., Neophytou N. // Crystals (Basel). 2022. V. 12. № 11. P. 1591. <https://doi.org/10.3390/cryst12111591>
3. Korotkov R.Y., Farran A.J.E., Culp T. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 11. P. 6445. <https://doi.org/10.1063/1.1805722>
4. Mun H., Yang H., Park J. et al. // APL Mater. 2015. V. 3. № 7. P. 76107. <https://doi.org/10.1063/1.4927470>
5. Göpel W., Schierbaum K.D. // Sens. Actuators, B: Chem. 1995. V. 26. № 1–3. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01546-T](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01546-T)
6. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. // Thin Solid Films. 1983. V. 102. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0)
7. Zhou D., Chekannikov A.A., Semenenko D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 9. P. 1488. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090029>
8. Bhattacharjee A., Ahmaruzzaman M., Sinha T. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2015. V. 136. P. 751. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.092>
9. Liu A., Zhu M., Dai B. // Appl. Catal., A: Gen. 2019. V. 583. P. 117134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117134>
10. Liu C., Xian H., Jiang Z. et al. // Appl. Catal., B. 2015. V. 176–177. P. 542. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.042>
11. Tonezzer M. // Chemosensors. 2020. V. 9. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9010002>
12. Zito C.A., Perfecto T.M., Volanti D.P. // Adv. Mater Interfaces. 2017. V. 4. № 22. P. 1700847. <https://doi.org/10.1002/admi.201700847>
13. Fisenko N.A., Solomatov I.A., Simonenko N.P. et al. // Sensors. 2022. V. 22. № 24. P. 9800. <https://doi.org/10.3390/s22249800>
14. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624601703>
15. Krašovec U.O., Orel B., Hočevár S. et al. // J. Electrochem Soc. 1997. V. 144. № 10. P. 3398. <https://doi.org/10.1149/1.1838025>
16. Olivi P., Pereira E.C., Longo E. et al. // J. Electrochem Soc. 1993. V. 140. № 5. P. L81. <https://doi.org/10.1149/1.2221591>
17. Orel B., Lavrenčič-Štangar U., Kalcher K. // J. Electrochem Soc. 1994. V. 141. № 9. P. L127. <https://doi.org/10.1149/1.2055177>
18. Köse H., Karaal Ş., Aydin A.O. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 38. P. 404. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.028>
19. Gu F., Wang S.F., Lü M.K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 24. P. 8119. <https://doi.org/10.1021/jp036741e>
20. Aziz M., Saber Abbas S., Wan Baharom W.R. // Mater. Lett. 2013. V. 91. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.079>
21. Kang S.-Z., Yang Y., Mu J. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 298. № 3. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.008>
22. Lupan O., Chow L., Chai G. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 2009. V. 157. № 1–3. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.035>
23. Chiu H.-C., Yeh C.-S. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 20. P. 7256. <https://doi.org/10.1021/jp0688355>
24. Das S., Kar S., Chaudhuri S. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 11. P. 114303. <https://doi.org/10.1063/1.2200449>
25. Liu Y., Koep E., Liu M. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 15. P. 3997. <https://doi.org/10.1021/cm050451o>
26. Lu Y.M., Jiang J., Becker M. et al. // Vacuum. 2015. V. 122. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.03.018>
27. Kim K.H., Park C.G. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 8. P. 2408. <https://doi.org/10.1149/1.2085986>
28. Drevet R., Legros C., Bérardan D. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 271. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.008>
29. Acarbaş Ö., Suvacı E., Doğan A. // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 4. P. 537. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.024>
30. Ibarguen C.A., Mosquera A., Parra R. et al. // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 101. № 2–3. P. 433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.08.003>
31. Jońica J., Ryzhikov A., Kahn M.L. et al. // Chem. A Eur. J. 2016. V. 22. № 29. P. 10127. <https://doi.org/10.1002/chem.201600650>
32. Nejati K. // Cryst. Res. Technol. 2012. V. 47. № 5. P. 567. <https://doi.org/10.1002/crat.201100633>

33. Kozlova L.O., Ioni Yu.V., Son A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1744.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623602374>
34. Kozlova L.O., Voroshilov I.L., Ioni Yu.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024.
<https://doi.org/10.1134/S0036023624601077>
35. Liu S., Xie M., Li Y. et al. // Chem. Lett. 2009. V. 38. № 6. P. 614.
<https://doi.org/10.1246/cl.2009.614>
36. Rajan R., Vizhi R.E. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. № 11. P. 3199.
<https://doi.org/10.1007/s10948-017-4118-1>
37. Campo C.M., Rodríguez J.E., Ramírez A.E. // Heliyon. 2016. V. 2. № 5. P. E00112.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2016.e00112>
38. Shahanshahi S.Z., Mosivand S. // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. № 9. P. 652.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2949-2>
39. Chandane W., Gajare S., Kagne R. et al. // Res. Chem. Intermed. 2022. V. 48. № 4. P. 1439.
<https://doi.org/10.1007/s11164-022-04670-4>
40. Wang Q., Peng C., Du L. et al. // Adv. Mater. Interfaces. 2020. V. 7. № 4.
<https://doi.org/10.1002/admi.201901866>
41. Gubbala S., Russell H.B., Shah H. et al. // Energy Environ Sci. 2009. V. 2. № 12. P. 1302.
<https://doi.org/10.1039/b910174h>
42. Fang X., Yan J., Hu L. et al. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. № 8. P. 1613.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201102196>

SYNTHESIS OF NANO-SIZED SnO₂ BY DIRECT CHEMICAL PRECIPITATION USING TIN(II) CHLORIDE

N. A. Fisenko^{a,*}, I. A. Solomatov^{a,b}, N. P. Simonenko^a, Ph. Yu. Gorobtsov^a,
T. L. Simonenko^a, E. P. Simonenko^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Leninsky pr., 31, Moscow, 119991 Russia

^bNational Research University "Higher School of Economics", st. Myasnitskaya, 21, Moscow, 101000 Russia

*e-mail: fisenkonk@yandex.ru

The process of synthesizing nano-sized SnO₂ by direct chemical precipitation using tin(II) chloride and hydrogen peroxide has been investigated. The thermal behavior of the obtained powders was studied using simultaneous thermal analysis (TGA/DSC). The impact of H₂O₂ concentration in the reaction system on the set of functional groups in the materials was demonstrated using infrared spectroscopy, while X-ray diffraction analysis (XRD) was utilized to examine the crystalline structure of the powders, including the thermal transformation of tin(II) oxyhydroxide. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to show the effect of the reaction system composition on the size of primary particles and the agglomerates formed. In particular, it was established that with an increase of H₂O₂ concentration, both the size of the primary particles and the agglomerates decrease. The roughness of the films formed from the obtained nanopowders was studied using atomic force microscopy (AFM). Kelvin probe force microscopy (KPFM) was used to construct surface potential distribution maps for the obtained materials and to evaluate the electron work function from their surface.

Keywords: tin dioxide, tin(IV) oxide, tin oxyhydroxide, tin(II) chloride, chemical precipitation, nanopowder, hydrogen peroxide