

УДК 621.762.214:546.814-31

## Получение порошков SnO<sub>2</sub> разложением термически нестабильных соединений

**В.В. Иванов\***, **И.А. Сидорак**,  
**А.А. Шубин**, **Л.Т. Денисова**

*Сибирский федеральный университет,  
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>*

Received 7.05.2010, received in revised form 28.05.2010, accepted 8.06.2010

*Дан обзор работ, посвященных использованию и изучению процессов получения SnO<sub>2</sub> разложением термически нестабильных соединений – гидроксидов и солей. Представлены также результаты исследований авторов статьи в области указанных процессов при термическом разложении сульфата олова (II) методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.*

*Ключевые слова: диоксид олова, порошки, термическое разложение, гидроксиды олова, соли олова, контактный материал.*

### Введение

Диоксид олова – соединение, имеющее весьма обширную область практического использования: прозрачные и электропроводящие пленки различного назначения, газовые сенсоры, катализаторы, электроды, функциональные композиционные материалы и др. [1-6]. В соответствии с назначением применяют разнообразные технологии изготовления таких материалов в виде нанодисперсных форм, порошков, компактной керамики, свойства которых в значительной степени зависят от способа получения оксида [7-12]. В ряде случаев традиционного применения компактной керамики целесообразно пользоваться промышленными микропорошками SnO<sub>2</sub>. Современные же области использования SnO<sub>2</sub> связаны с высокодисперсными продуктами в виде нанопорошков, а также тонких пленок, и здесь наиболее распространенными методами получения являются жидкофазные методы мягкой химии: химическое осаждение, золь-гель-метод с различными вариациями и т.п. [13-20], имеющие в своей схеме, как правило, стадии разложения термически нестабильных соединений олова.

Олово в большинстве случаев принимает две возможные степени окисления: (II) и (IV). С учетом очевидных требований к свойствам прекурсора для синтеза оксида путем термического разложения (низкие скорости сублимации и испарения, адекватная целевому процессу температура разложения и отсутствие нежелательных продуктов, доступность и приемлемая

\* Corresponding author E-mail address: electrocontacts@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

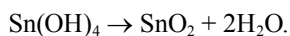
стоимость) удобные для использования соединения олова весьма немногочисленны. Особенно это справедливо в отношении соединений олова (IV). Наибольшее применение в рассматриваемом направлении нашли, по-видимому, гидроксиды олова и соли некоторых органических кислот, а также сульфаты. Гидроксиды являются, как правило, промежуточными продуктами в указанных выше методах мягкой химии, которые далее подвергаются термолузу с целью превращения в SnO<sub>2</sub>. Распылительный пиролиз – также один из самых распространенных способов синтеза SnO<sub>2</sub>, вследствие своей простоты и технологичности [21-28]. Прокаливание гидроксидов и оксалата – традиционный способ получения диоксида олова [29].

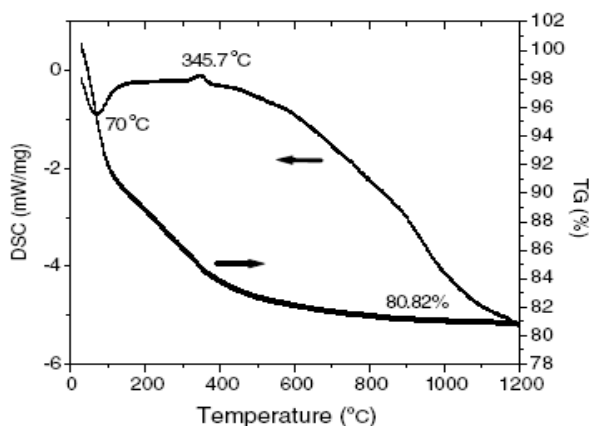
Таким образом, в основе многих методов синтеза этого оксида лежат процессы разложения термически нестабильных соединений. В то же время литературные данные по разложению соединений олова ограничены и часто противоречивы. Особенно это касается применения соединений олова (II), где проблемы могут быть связаны с высоким восстановительным потенциалом в растворах и возможностью образования монооксида SnO при термолузе соответствующих соединений, особенно в инертной среде. Эти вопросы требуют специального рассмотрения и анализа, как с общих позиций, так и в каждом конкретном применении. Большое число работ посвящено изучению процессов получения тонких пленок SnO<sub>2</sub>. Мы ограничимся, в основном, рассмотрением получения порошковых форм, которые могут быть применены в процессах синтеза композиционных материалов, например, для разрывных электрических контактов.

### Получение порошковых форм SnO<sub>2</sub> из гидроксидов

Допированный железом наноразмерный порошок диоксида олова получали методом химического соосаждения [17] в приложении к задаче синтеза электроконтактного материала Ag/SnO<sub>2</sub>. Это простой, дешевый и широко используемый в промышленности метод для сложных оксидных порошков. Допирование рассматривали как способ предотвращения роста кристаллитов во время синтеза. Химическое осаждение сложного гидроксида SnFe(OH)<sub>x</sub> проводили из водного раствора тетраоксида олова SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и хлорного железа (в мольном соотношении 14:5 и 4:5) гидратом аммиака при pH=8. Осадок промывали, сушили при 373 К и растирали в порошок. Чистые гидроксиды Sn(OH)<sub>4</sub> и Fe(OH)<sub>3</sub> также готовили для сравнения. Продукты осаждения тестировали методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазовым анализом и просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ).

На рис. 1 показаны соответствующие ТГ- и ДСК-кривые для Sn(OH)<sub>4</sub>. Первый эндотермический пик на ДСК-кривой авторы связывают с удалением несвязанной адсорбированной воды, второй 618,5 К [345,7 + 273,15 ≈ 618,9 К] (345,7 °С) – с разложением гидроксида. Литературных данных для сравнения в работе не приведено. Известно, однако [30], что связанная вода трудно удаляется из SnO<sub>2</sub>, являющегося продуктом термолуза оловянных кислот. Результаты ТГ-анализа показывают, что стабилизация массы образца на уровне 80,82 % от исходной наблюдается лишь к температуре около 1270 К. Приведенное значение убыли массы очень близко к величине 80,71 %, рассчитанной по уравнению



Рис. 1. ТГ- и ДСК-кривые для Sn(OH)<sub>4</sub> [17]

Поэтому объяснение результатов термического анализа, приводимое авторами, следует признать недостаточным. Реальный процесс сложнее и, по-видимому, может быть объяснен первичным разложением гидроксида при температуре около 343 К с образованием  $\alpha$ -оловянной кислоты SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (1 < x ≤ 2). Последующее нагревание приводит к постепенному удалению воды, образованию  $\beta$ -оловянной кислоты (x < 1) и дальнейшему ее постепенному обезвоживанию. Обе оловянные кислоты имеют переменное содержание воды SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O и теряют воду непрерывно [30].

Отжиг Sn(OH)<sub>4</sub> в течение часа (рис. 2а) показывает, что кристаллизация начинается ниже 670 К, а типичные кристаллиты SnO<sub>2</sub> с тетрагональной структурой могут быть получены при температуре 823 К. Сложный гидроксид (рис. 2б) кристаллизуется при более высокой температуре 923 К. Выше 1023 К начинает выделяться фаза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При температуре выше 823 К для Sn(OH)<sub>4</sub> и 1023 К для SnFe(OH)<sub>x</sub>, ширина дифракционных пиков на половине максимума интенсивности становится меньше, что свидетельствует о росте кристаллитов. Средний размер оксидных кристаллитов, вычисленный по уравнению Дебая-Шерера, растет как с увеличением температуры отжига, так и продолжительности (рис. 3). Допирование железом существенно подавляет рост кристаллитов: размер чистых порошков после отжига при 923 К – около 25 нм, в то время как допированных – около 5 нм, что подтверждают также результаты ПЭМ.

В ряде работ подчеркивается стабильность размеров кристаллитов SnO<sub>2</sub>, полученных методом совместного осаждения солей [31]. Размеры кристаллитов обычно находятся в диапазоне 3-50 нм и слабо изменяются во время термообработки. Методом соосаждения  $\alpha$ -оловянной кислоты и гидроксидов металлов раствором аммиака с последующим термическим разложением возможно получение высокооднородных сложных оксидных систем SnO<sub>2</sub>-M<sub>n</sub>O<sub>m</sub> (M=V, Fe, Mo, W) [34].

Нанопорошок SnO<sub>2</sub>, допированный титаном, готовили золь-гель-методом, также используя тетрахлорид олова в качестве исходной соли [32]. SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O растворяли в смеси этанола и воды (1:1), добавляли тетрахлорид титана (Ti:Sn=5:95) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) в качестве диспергирующего агента и перемешивали 30 мин при 353 К. После этого добавляли гидрат аммония до pH=7, выдерживали 48 ч, осадок отделяли центрифугированием, промывали, сушили, отжигали 2 ч при 623, 773 и 973 К. В результате получили нанопорошок с размерами

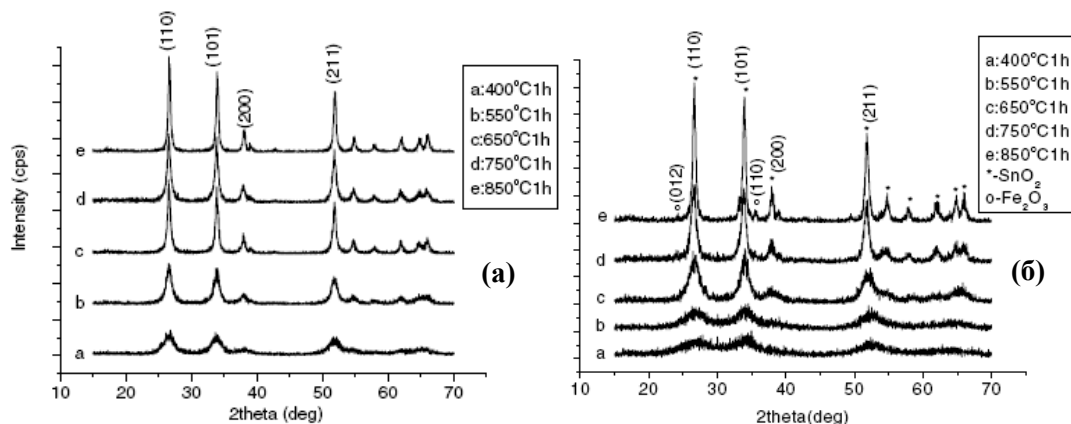


Рис. 2. Влияние температуры отжига на вид рентгенограмм: (а) – Sn(OH)<sub>4</sub>; (б) – SnFe(OH)<sub>x</sub>, (Sn:Fe = 14:5) [17]

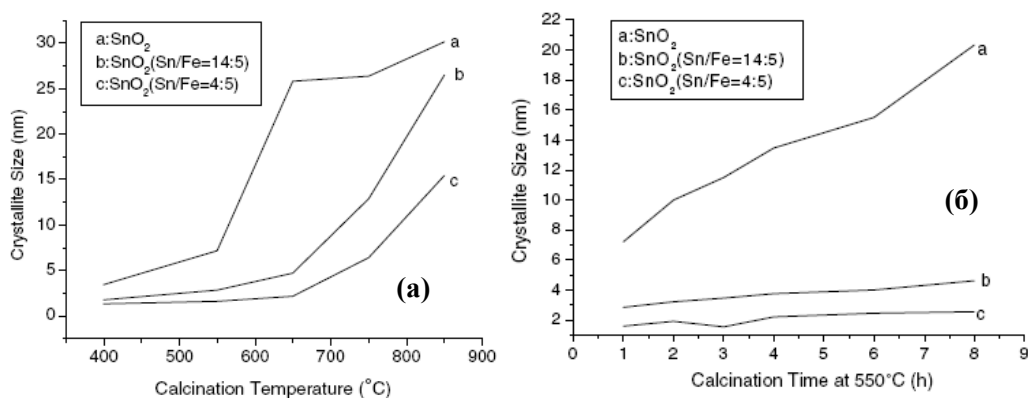


Рис. 3. Влияние температуры (а) и времени отжига (б) на размер кристаллитов в изученных системах [17]

частиц соответственно около 10-20, 30-50 и 70-90 нм, причем присутствие ПЭГ предотвращало агломерацию частиц.

Полученные порошки прессовали, спекали при температуре от 873 до 1473 К и измеряли плотность и электропроводность. Максимальные значения плотности и электропроводности получили при 1273 К: около 6,5 г/см<sup>3</sup> и 0,016 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> соответственно. Для сравнения аналогичным путем получали материал из недопированного SnO<sub>2</sub>. Его плотность и проводимость были значительно ниже: 6,053 г/см<sup>3</sup> и 1,84·10<sup>-6</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Сравнивая результаты работ [17] и [32], использующих один и тот же прекурсор, но разные методы синтеза гидроксида олова, следует признать метод соосаждения [17] более эффективным как по продолжительности процесса, так и по дисперсности продукта. Кроме того, использование ПЭГ может создать в ряде случаев проблемы применения такого порошка из-за возможности образования коксового остатка при термообработке образцов в инертной среде.

Такое заключение подтверждается данными работы [33], где методом соосаждения из растворов хлоридов SnCl<sub>4</sub> и VCl<sub>3</sub> синтезировали нанопорошки SnO<sub>2</sub>, допированные ванадием (0,1-0,5 масс. %). Осаждение проводили при 333 К раствором гидроксида натрия. С ростом добавки ванадия средний размер кристаллитов несколько снижается (7,7-5,4 нм). После отжига в воз-

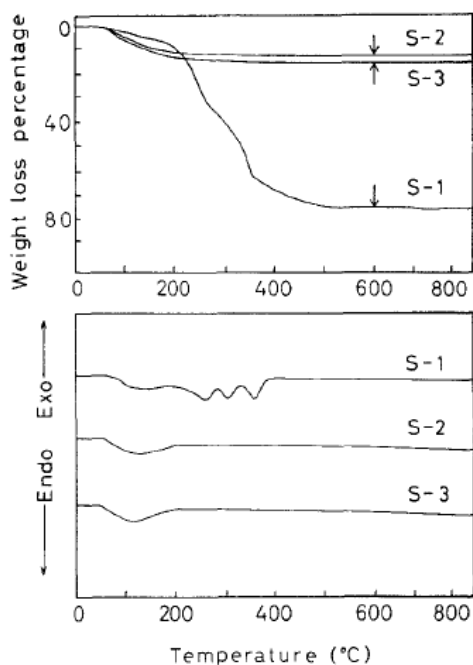


Рис. 4. ТГ-ДТА кривые гидратированных порошков диоксида олова [34] на воздухе, скорость нагрева 2 К/мин

духе при 873 К в течение 2 ч наночастицы имели сферическую форму и узкое распределение по размерам (в основном, менее 20 нм).

Интересные экспериментальные результаты сообщены авторами [34, 35]. Синтез гидратированного SnO<sub>2</sub> производили из водного раствора 0,01 М SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и 1 М мочевины при исходном pH=0,5 (добавлена HCl) при температуре 358 К в течение 4 ч (образец S-1). Другие эксперименты были проведены в присутствии ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (добавляли 0,015М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,008М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, образец S-2), а также SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и SbCl<sub>3</sub> (добавляли 0,015М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,008М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,001М SbCl<sub>3</sub>, образец S-3). Результаты термического анализа образцов существенно различались (рис. 4): образец S-1 имел потерю массы при нагревании в виде воды в интервале температур 473-673 К около 75 %, у S-2 и S-3 – 13,4-15 %, наблюдающуюся в интервале 333-473 К, то есть гидратированный осадок SnO<sub>2</sub>, полученный без добавления сульфат-ионов был обводнен значительно сильнее, а ДТА-кривая показывала поэтапную дегидратацию связанной воды, в то время как на других осадках связанная вода отсутствовала. Авторы это явление не объясняют. Результаты рентгено-дифракционных измерений практически одинаковы.

Сферические частицы гидратированного SnO<sub>2</sub> и частицы в виде стержней в узком диапазоне распределения по размерам получали нагреванием подкисленного раствора SnCl<sub>4</sub> при 373 К в присутствии формамида [36]. Форма частиц зависела от pH суспензии. Гидрогель SnO<sub>2</sub> получали также добавлением концентрированного NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O к водному раствору SnCl<sub>4</sub> при pH=1,5 или pH=11 [37]. Количество остаточных ионов Cl<sup>-</sup> оказывало влияние на равновесие золь-гель в этой коллоидной системе: при повышенных концентрациях гелеобразование затормаживалось.

В последние десятилетия золь-гель-метод привлекает внимание исследователей синтеза оксидов вследствие ряда достоинств: (1) температура синтеза относительно низкая; (2) оксид-

продукт свободен от посторонних ионов; (3) возможность точного контроля уровня допирования оксида; (4) возможность управления дисперсионным составом в широком диапазоне размеров вплоть до единиц нанометров, а также и морфологией частиц.

Диоксид олова, допированный медью, синтезирован с использованием золь-гель-процесса [38]. Для приготовления растворов водного коллоида в диапазоне концентрации меди 0,7-5,0 М исходными реагентами служили SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O и CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>. Осадитель – гидрат аммиака (рН=11). Смесь помещали в тефлоновый контейнер, содержащий жидкий парафин и хлороформ. Ввиду низкой плотности гидрозоль находился на поверхности жидкости. Золь-гель-переход наблюдается при критической концентрации SnO<sub>2</sub>, равной 0,42 моль/л, и величине парциального давления пара воды, соответствующей температуре 318 К. В итоге термообработки в течение 30 мин при температурах 383, 573 и 873 К получен прозрачный, однородный, хрупкий и микропористый ксерогель. По результатам ТГА отмечается, что количество адсорбированной воды растет с концентрацией меди.

Частицы гидроксида олова размером 3-5 нм синтезировали золь-гель-методом из изопророксида олова (IV) Sn[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>: в раствор изопророксида в изопропанол добавляли воду и нагревали при 373 К и рН=5,5 в течение 3 ч [39].

В этой же работе изучили золи и ксерозоли, полученные гидролизом 0,384 М раствора SnCl<sub>4</sub> при комнатной температуре в течение 10 лет, а также гидролизом раствора в автоклаве при 433 К в течение 2-24 ч.

Целью работы было выявление различий примененных методов гидролиза Sn<sup>4+</sup>. Особое внимание было уделено определению размеров частиц методом низкочастотного комбинационного рассеяния. Размер кристаллитов определяли также методом Шерера. Отожженный при 673 К осадок представлял собой частицы, состоящие из нескольких кристаллитов.

Модифицированный золь-гель-метод синтеза SnO<sub>2</sub> с использованием смеси нормального пропанола и изопроропанола применен авторами [18]: тетрахлорид олова растворяли в пропаноле (мольное соотношение 1:12) и одновременно готовили раствор изопроропанола и воды (мольное соотношение 2:3). Далее второй раствор медленно добавляли к первому (смеси указанных спиртов находились в соотношении 1:2 и 2:1). Полученный осадок гидроксида отжигали при 873 и 1473 К и исследовали рентгеновской дифракцией, ПЭМ, ИК-спектроскопией, а также методом БЭТ определяли удельную поверхность. Изменяя содержание спиртов в растворе, можно в некоторой степени регулировать величину кристаллитов осадка (6 и 10 нм для указанных соотношений и, соответственно, 33 и 23 м<sup>2</sup>/г), размер которых увеличивается до ~ 80 нм (удельная поверхность 3 м<sup>2</sup>/г) при температуре отжига 1473 К.

Синтез нанопорошков SnO<sub>2</sub> путем гидролиза хлорида олова (II) в водном растворе при взаимодействии с гидратом аммиака подробно исследовали в работе [15]. Результаты потенциометрического и кондуктометрического титрования позволили рассмотреть механизм процесса и в совокупности с РФА определить оптимальные значения рН=4,6-6,25 (концентрация SnCl<sub>2</sub>=0,3 моль/л), при которых осадок представляет собой простую фазу – касситерит, хотя и не очень хорошо окристаллизованный. Поэтому авторы полагают, что полностью исключать присутствие хлоридов или основных оксихлоридов олова в аморфном состоянии в составе осадка нельзя. Осаждение при рН=10,6 дает четкую дифрактограмму осадка в виде Sn<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>. Данные СЭМ и ПЭМ показывают, что после отжига при температурах до 873 К продукт осаж-

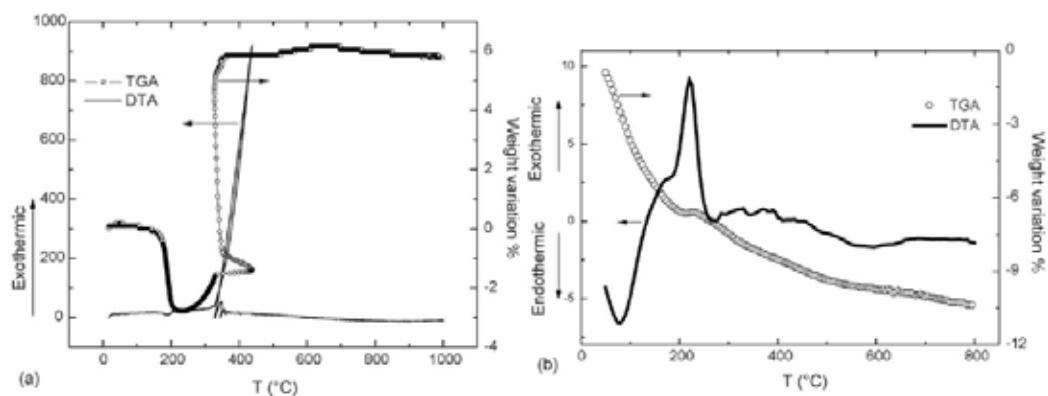


Рис. 5. Термический анализ осадка, полученного из 0,3 моль/л раствора SnCl<sub>2</sub> при pH=6,25: (а) – осадок до отмывки, (б) – отмывтый (условия: поток воздуха, скорость 5 град/мин) [15]

дения представляет собой губчатые частицы размером около 5 мкм, состоящие из кристаллитов 20-60 нм, с удельной поверхностью около 19,5 м<sup>2</sup>/г.

Интересны данные термического анализа (ТГ и ДТА) в этой системе, существенно зависящие от присутствия Cl-ионов: кривые на рис. 5а принадлежат осадку до отмывки его от Cl<sup>-</sup>, на рис. 5б – отмывтому с помощью раствора диэтиламина продукту. Резкий прирост массы образца и соответствующий значительный тепловой эффект при температуре около 573-623 К (300-350 °С) (рис. 5а) вызваны, по мнению авторов, окислением Sn<sup>+2</sup>, присутствующим в образце в виде аморфного SnO. Кристаллизация касситерита и фазовые переходы соединений в SnO<sub>2</sub> также дают вклад в этот экзотермический пик около 623 К (350 °С). Все процессы заканчиваются при температуре всего около 653 К (380 °С), и далее изменения массы практически не наблюдается. Этот нетривиальный факт авторы не обсуждают, он нуждается в дополнительном изучении и объяснении. Вызывает также вопросы значительный прирост массы (около 9 %), что могло бы наблюдаться при окислении образца, состоящего практически из чистого монооксида SnO. В таком случае было бы более понятно и постоянство массы в интервале 653-1273 К (380-1000 °С).

Кривые отмывтого осадка (рис. 5б) имеют обычный вид: медленная потеря массы вплоть до максимальной температуры эксперимента 1073 К, что характерно и для других аналогичных систем, в соответствии с данными ряда авторов. Эндозэффект обусловлен выделением воды, а экзоэффект (около 493 К) – кристаллизационными процессами.

Простой в реализации метод синтеза наносферического порошка SnO<sub>2</sub> предложили авторы работы [40]: порошок металлического олова окисляли в растворе пероксида водорода в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) и этилендиамина (ЭДА). Полученную суспензию промывали водой и сушили на воздухе. Рентгенограммы такого осадка показывали структуру рутила и средний размер кристаллитов от 2,8 до 9,5 нм в зависимости от содержания ПВП. ПЭМ и СЭМ-микроскопия показали практически монодисперсную сферическую морфологию осадка с размером частиц около 30 нм, которые, в свою очередь, состояли из кристаллов величиной порядка 4 нм.

Вторичные сферические частицы образуются только в присутствии ПВП, а их размер зависит от концентрации ПВП в растворе: с ростом концентрации он уменьшается. В отсутствие ПВП формируются агрегаты нерегулярной формы из кристаллитов величиной около 2,5 нм.

Отжиг в течение 4 ч при 573 К укрупнил наносферы до 40-80 нм и вызвал появление агрегатов (порядка 200 нм), т.е. ПВП при этой температуре уже теряет защитные свойства от агрегации и спекания частиц. ЭДА действует в рассматриваемом процессе как катализатор, радикально ускоряя окисление олова. Такой же эффект наблюдали и при синтезе наночастиц Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из металлической сурьмы [34].

Допированный сурьмой диоксид олова используют для органических светоизлучающих диодов. Проводящие пленки, толщина которых около 100 нм [41], наносят на прозрачную непроводящую подложку, используя золь-гель-метод. Технология предполагает 4 стадии: гидролиз, поликонденсацию, сушку и уплотнение. После осаждения пленку просушивают 40 мин при температуре 423 К и затем отжигают при 773 К. Данный метод в измененной форме может быть использован для получения осадков, состоящих из смеси оксидов сложной структуры, если вместо подложки использовать, например, ионы металла или молекулы оксида металла и на них из раствора осаждать гидроксиды другого металла.

В работе [20] проведены исследования по получению осадков в системе «Sn(II)-Sb(III)-H<sub>2</sub>O» из водных растворов SnCl<sub>2</sub> и SbCl<sub>3</sub> с целью изучения процессов фазообразования, протекающих при совместном осаждении и последующей термообработке. В качестве осадителя использовали гексаметиленetetрамин (ГМТА). Полученные осадки исследованы с привлечением ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа. На пленках изучены электропроводящие свойства. С целью контроля процесса осаждения в систему вводили ионы фтора для образования устойчивых комплексов. Согласно исследованиям авторов, присутствие иона фтора значительно влияет на процесс осаждения. Графические зависимости представлены на рис. 6.

Растворы хлорида олова и хлорида сурьмы устойчивы только при добавлении в систему соляной кислоты. Этот факт также отмечается и в других работах [42, 43]. Осадок такого же состава «Sn(II)-Sb(III)-H<sub>2</sub>O» получали методом термического разложения смеси гидроксидов при температуре 1270 К в течение 2 ч [42]. Другие авторы [43] целевой продукт состава SnO<sub>2</sub>-Sb получали методом совместного осаждения солей. Осажденную смесь подвергали сушке при 318 К (48 ч) и последующему отжигу при температуре 1473 К (7 ч).

Методом соосаждения из растворов солей SnCl<sub>4</sub> и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в этаноле в присутствии ПАВ (бромид цетилтриметиламмония) при pH=7 получали осадок гидроксидов добавлением гидрата аммония [44]. Осадок затем подвергали старению при 300 К в течение 24 ч для получения допированного SnO<sub>2</sub> и далее отжигали 2 ч на воздухе при 773, 873, 973 и 1073 К. Ограниченные кристаллы SnO<sub>2</sub> размером 10-16 нм наблюдаются на ПЭМ-снимках, что свидетельствует об эффективности примененного ПАВ, предотвращающего агрегацию даже после отжига при 773 К. После отжига 973 и 1073 К частицы увеличиваются до 25-27 нм, в то время как удельная поверхность уменьшается от максимального значения 60 до 34 м<sup>2</sup>/г.

В работе [45] применили следующую методику осаждения. Раствор SnCl<sub>2</sub> (0,1 моль/л) предварительно гидролизировали в течение 144 ч с обратным холодильником и затем нейтрализовали гидратом аммония. Осадок промыли, высушили и отожгли при 873 и 1173 К. ПЭМ-снимки показали, что продукт представляет собой рыхлые частицы-агломераты нерегулярной формы, состоящие из кристаллитов размером до 20 нм.

Подробное сравнительное изучение двух экспериментальных методов синтеза диоксида олова проведено авторами [46]: окислением порошка олова в HNO<sub>3</sub> (с целью исключения хлора



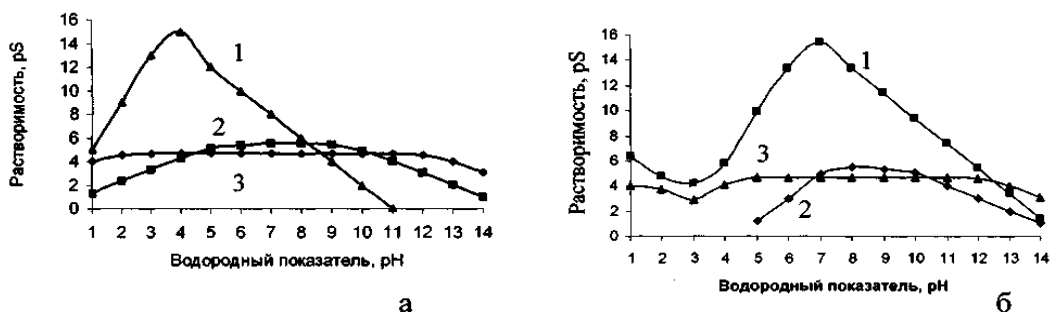


Рис. 6. Зависимости растворимости гидратированных оксидов металлов в водных (а) и фторидных растворах, при  $c_f=0,1$  мол/л: 1 – Sn(IV), 2 – Sn(II), 3 – Sb(III) [20]

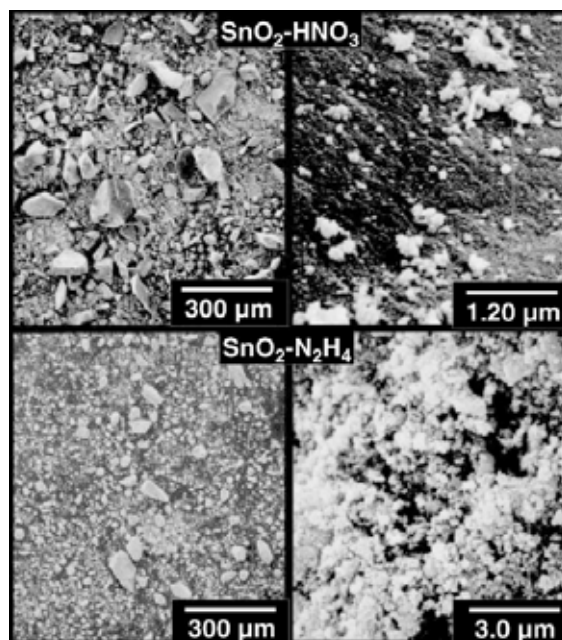


Рис. 7. СЭМ-снимки отожженных осадков [46]

из процесса синтеза и твердого продукта) и осаждением из раствора тетрахлорида олова при помощи гидразина. Окисление порошка олова проводили в растворе азотной кислоты концентрацией 34 об. %. Во втором методе 0,6 М водный раствор SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (pH = 1,0) медленно добавляли к перемешиваемому раствору гидразина (26 об. %, pH = 11,0) при комнатной температуре и выдерживали, перемешивая, в течение 10 дней. Уменьшение этого времени созревания вело к уменьшению удельной площади отожженного при 873 К осадка. В обоих методах осадок центрифугировали, несколько раз промывали водой, сушили, отжигали. Выход в первом методе составил 85 %, во втором – 75 %. Несмотря на тщательную отмывку, отожженный при 873 К ксерогель, полученный из хлорида, содержал 400 ppm хлора. На всех этапах обработки, от свежесаженных образцов до отожженных, ксерогели показывали структуру касситерита с постепенным сужением основных дифракционных пиков при повышении температуры термообработки. Морфология частиц существенно различалась (рис. 7), хотя оба отожженных осадка имели весьма широкое распределение по размерам.

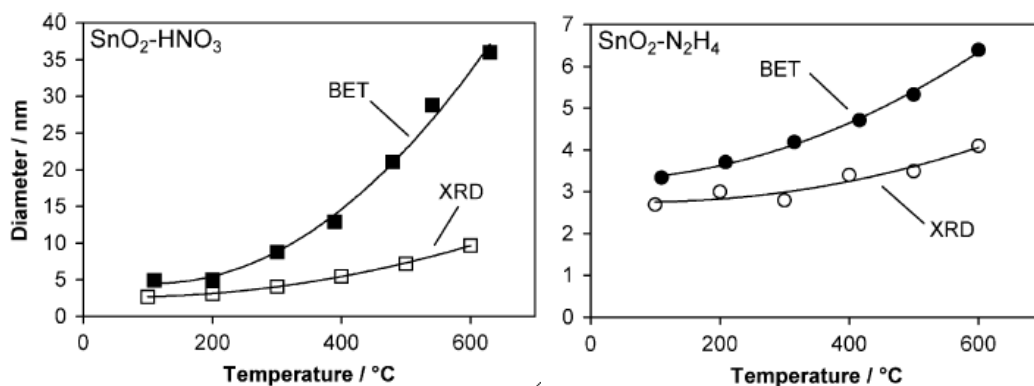


Рис. 8. Изменение размеров кристаллитов (рентгеновская дифракция) и размеров частиц (метод БЭТ) в зависимости от температуры обработки [46]

Крупные частицы представляли собой агрегаты из более мелких частиц диаметром в несколько десятков нанометров, пронизанных порами размером от единиц до десятков нм. В соответствии с этим осадки имели высокую удельную поверхность около 100-250 м<sup>2</sup>/г (определено методом БЭТ).

Диаметр кристаллитов, определенный из рентгеновской дифракции и рассчитанный из БЭТ-измерений в предположении сферической формы частиц, зависел от температуры термообработки (рис. 8).

Эти же осадки подробно изучены ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопией с целью исследования нарушений кислородной стехиометрии и выявления процессов дегидроксилирования поверхности. Показано, что метод получения влияет не только на морфологию осадка, но и на его полупроводниковые свойства: например, с повышением температуры обработки заметно снижается кажущаяся величина запрещенной зоны.

При работе с гидроксидами олова, как правило, возникает проблема присутствия нежелательных ионов в растворе. Аморфные осадки  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, полученные из хлорсодержащих прекурсоров, требуют обычно дальнейшей тщательной отмывки от Cl<sup>-</sup>, а кроме того, от ионов щелочных металлов, например Na<sup>+</sup>. Присутствие посторонних ионов влияет не только на свойства конечного продукта, но и на сам процесс осаждения [15, 20]. Водные растворы H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] можно нейтрализовать любыми щелочными реагентами, однако с учетом высокой сорбционной способности продукта предпочтительным осадителем является раствор аммиака, что подтверждается использованием его в ряде работ [15, 17, 31, 37, 38, 44, 45].

Метод соосаждения солей металлов и оксидных смесей находит, по-видимому, наибольшее применение. Его основное преимущество заключается в возможности широкого варьирования параметров процесса, в частности, pH раствора. С ростом величины pH раствора степень гидролиза растворенных форм увеличивается, протекают процессы поликонденсации, приводящие к образованию золь и гелей гидроксидов (золь-гель-метод). Эти частицы способны сорбировать из раствора ионы за счёт поверхностных гидроксогрупп. В процессе нейтрализации кислых растворов соединений Sn(IV) (независимо от способа нейтрализации) образуется не только SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, но и полимерные основные соли. При этом pH осаждения гидроксида олова (IV) может изменяться в широких пределах (от 1,2 до 5,1) в зависимости от природы пре-

курсора, его концентрации в растворе, температуры, природы растворителя, концентрации и природы примесей. Изменение условий осаждения фазы влечет изменение её состава и строения. Если гидролиз соединений олова (IV) проводится при температурах не выше 290 К, то осаждается гидроксид  $\alpha$ -SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, растворяющийся в кислотах и щелочах. При повышенной температуре из растворов осаждается  $\beta$ -форма SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, которая химически инертна [47-49].

Наряду с использованием неорганических прекурсоров широко применяется синтез SnO<sub>2</sub> из солей органических кислот: изопропоксид олова (IV) Sn[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [39, 50], тартрат олова (виннокислое олово) [51], оксалат олова SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др. Рассмотрение методов с использованием этих и некоторых других соединений изложено ниже.

### Получение SnO<sub>2</sub> из солей органических кислот

Анализ литературы показывает, что в схемах синтеза диоксида олова преимущественно нашли применение соли щавелевой и лимонной кислот. Наиболее часто в работах фигурирует оксалат олова (II) SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> благодаря своим свойствам [52]: аморфное вещество, не растворяющееся в воде с температурой разложения около 553 К. Эту соль используют как в виде готового реактива, так и в качестве промежуточного продукта в технологической схеме синтеза SnO<sub>2</sub>.

В ряде работ [14, 23, 53-55] диоксид в нанодисперсной и субмикронной форме получали термическим разложением оксалата, осажденного из смеси растворов хлорида олова (II) и щавелевой кислоты при комнатной температуре. Следует сказать, что такой способ синтеза SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> как прекурсора для дальнейшего получения наноразмерных форм SnO<sub>2</sub> путем термического разложения, пожалуй, наиболее распространен в современных работах и еще будет упоминаться ниже. Полученный фильтрованием осадок промывали, сушили, отжигали при 1073 К в течение часа на воздухе и затем растирали. Независимо от концентрации реагентов (0,04-0,2 моль/л) формировались удлиненные призматические кристаллы оксалата, которые превращались после термического разложения в сферические кристаллы тетрагонального SnO<sub>2</sub> размером около 75 нм (оценивались электронной микроскопией и лазерной дифракцией). Последние агломерировались в пластинки диаметром порядка 0,5 мкм, морфологию которых связывают с пластической деформацией при растирании отожженного продукта. Считают также, что этому способствует адсорбированная на поверхности порошка атмосферная влага.

В тщательно и подробно проведенной материаловедческой работе [24] авторы применили термический и химический метод синтеза диоксида из оксалата. Термический анализ процесса разложения готового порошка реактива SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в статической воздушной атмосфере показал потерю массы около 30 % в узком интервале температур вблизи 623 К, величина которой согласуется с теоретическим значением 27,1 % в соответствии с общим уравнением разложения



Как показывают ПЭМ-снимки, частицы SnO<sub>2</sub>, полученные этим методом (рис. 9), сохраняют размеры и форму частиц прекурсора. Однако текстура этих частиц микронного размера характеризуется наноразмерными (около 50-70 нм) ограненными областями и наличием значительной пористости. Рентгенофазовый анализ таких образцов, отожженных при 723 К в течение различных периодов времени, показывает структуру рутила. Из этого следует, что

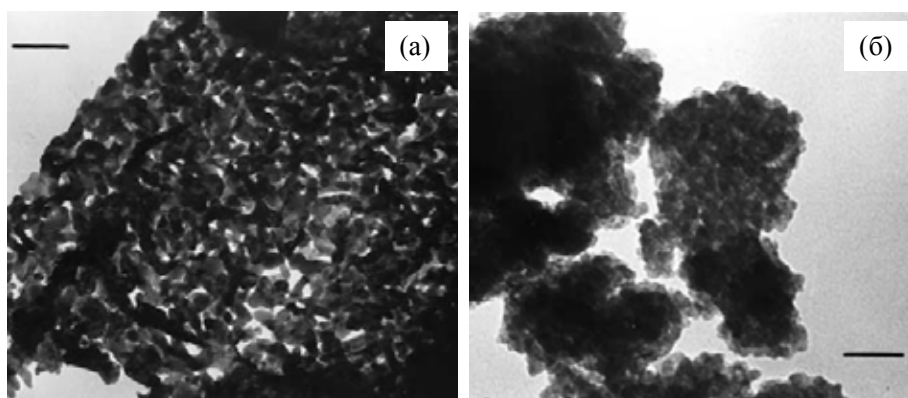


Рис. 9. ПЭМ-снимки образцов SnO<sub>2</sub>, синтезированных термическим разложением оксалата при 723 К (а) и химическим окислением SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с последующим отжигом при 723 К (б); длина полосы увеличения: (а) – 150 нм, (б) – 50 нм [24]

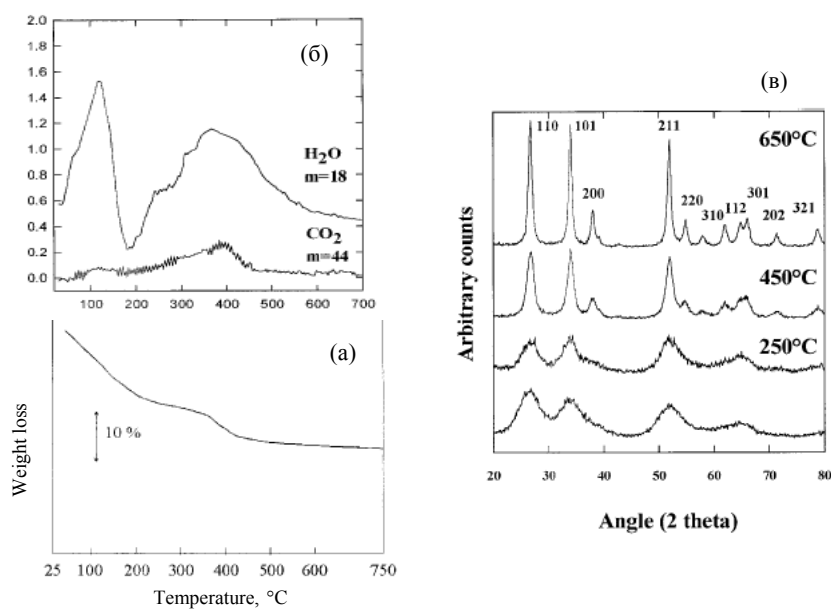


Рис. 10. ТГ-кривая (а), кривые интенсивности выделяющихся газов (б) и рентгенограммы после соответствующих термообработок осадка на воздухе в течение 12 ч (в); здесь нижняя кривая – для просушенного осадка [24]

из микроразмерных частиц соли в процессе ее термического разложения формируются наночастицы диоксида, агломерированные в пористый агрегат, по форме и размеру повторяющий исходную частицу оксалата.

Получение диоксида химическим методом авторы проводили растворением порошка SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в 33 %-ном перексиде водорода при комнатной температуре. Затем прозрачный раствор медленно нагревали до кипения при перемешивании. Выпаривание воды приводило к получению белого коллоидного раствора и далее – твердого осадка, который сушили при 333 К, подвергали термической обработке и тестированию дифракционными, спектральными методами, микроскопией и термическим анализом.

Термогравиметрический анализ просушенного осадка проводили в динамической среде азота с одновременной масс-спектрометрией выделяющихся газов (рис. 10 а, б). Очевидно, что

вода удаляется из образца в два основных этапа: ниже 473 К – несвязанная и выше этой температуры, вплоть до 973 К – структурная вода.

Рентгенограммы (рис. 10 в) исходного просушенного осадка, а также термообработанного на воздухе в течение 12 ч при указанных на рисунке температурах, существенно изменяются и выше 723 К принимают вид, характерный для рутила SnO<sub>2</sub>. Авторы полагают, ссылаясь на литературные данные, что уширенные пики при низких температурах связаны с тенденцией высокодисперсного диоксида олова к кристаллизации в орторомбической структуре. ПЭМ-наблюдения как будто бы подтверждают это: просушенный осадок представляет собой нерегулярные агломераты ультрадисперсных частиц со средним размером около 3 нм, который увеличивается с температурой отжига в ряду 523, 723, 923 и 1073 К соответственно до 5, 7, 12 и 16 нм (рис. 9 б). Ультрадисперсная структура просушенных образцов хорошо согласуется с данными рамановской спектроскопии.

Более вероятным объяснением уширения дифракционных пиков является слабая окристаллизованность образца, что может быть связано с образованием осадка в виде  $\alpha$ -оловянной кислоты SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Как известно [30], свежесозданная кислота рентгеноаморфна, но при старении и удалении воды на рентгенограммах все более проявляются линии, соответствующие кристаллической SnO<sub>2</sub>. Такое объяснение сочетается с плавно ниспадающим видом ТГ-кривой (рис. 10а) и растянутыми по времени тепловыми эффектами выделения воды.

В работах [26, 56] авторы также синтезировали диоксид разложением оксалата, но прекурсор получали дозированным смешением растворов хлорида SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,5 моль/л) и осадителя – щавелевой кислоты (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,5 моль/л) при повышенных температурах (303-363 К). Далее белый осадок отделяли, промывали и сушили при 363 К в течение 24 ч. Разложение проводили при температуре 673-773 К с заданной скоростью нагрева (1 и 3,3 К/с [56] и от 4,2 до 100 К/с в микроволновой печи [26]).

Термический анализ просушенного осадка на воздухе показал, что в интервале температур от комнатной до 673 К резкое уменьшение массы образца в результате термолиза наблюдается от ~543 до 643 К и сопровождается широким экзотермическим пиком на ДСК-кривой с максимумом около 593 К. В этот интервал укладываются значения температуры разложения, приведенные в работе [24] (623 К), а также в [52] (553 К).

Рост температуры в процессе осаждения приводит к формированию осадка в виде усюв диаметром 0,5-2 мкм и длиной 40-100 мкм, в то время как при 303 К морфология осадка осколочная с весьма широким распределением по размерам от долей до десятков мкм. Как и в работе [24], на основании данных просвечивающей электронной микроскопии отмечено, что после термолиза соли первичная форма частиц остается прежней, но они уже представляют собой пористые агрегаты, образованные сферическими наночастицами. Причем влияния скорости нагрева при термолизе на размеры наночастиц не замечено: во всех случаях этот размер составляет около 20-30 нм (т.е. заметно меньше, чем в [24], что говорит о влиянии предыстории исходной соли), а удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ, находится в пределах 21-24 м<sup>2</sup>/г.

В ряде работ решали более сложную задачу синтеза диоксида олова, допированного различными примесями [8, 21, 50, 57, 58]. Авторы [58] использовали простой метод сухого смешения товарных солевых прекурсоров с последующей термообработкой: SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Исходные соли и их смеси подвергали термическому и рентгенофазовому анализу. ТГ- и ДТА-кривые оксалата, снятые в статической атмосфере воздуха до 1273 К при скорости нагрева 10 К/мин показывают узкий интервал разложения около 623-653 К и суммарное изменение массы 33,66 %, что заметно превышает приведенную выше расчетную величину 27,1 % (это различие авторы не обсуждают). Продукт, по данным РФА – SnO<sub>2</sub>. В то же время, нагрев до температуры 773 К как чистого оксалата, так и смеси оксалата и соли церия в соотношении 39:1 приводит к образованию SnO<sub>2</sub> и некоторого регистрируемого количества SnO.

Высокодисперсный диоксид, допированный железом, кобальтом, ниобием и лантаном, синтезировали методом полимерных прекурсоров (метод «Pechini», цитратный метод), используя в качестве источника олова оксалат или дихлорид олова (II). Для сравнения применили также традиционный метод мокрого (изопропанол) смешения оксидов в высокоскоростной турбине, что обеспечило получение порошка с удельной поверхностью 7,2 м<sup>2</sup>/г и средним размером частиц ниже 300 нм. Конечной целью было получение компактного спеченного материала для варисторов [8, 21].

Практически процесс осуществляли следующим образом [21]. Раствор, содержащий катион Sn<sup>+4</sup>, получали приливанием азотной кислоты в дисперсию SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в воде при постоянном перемешивании. Затем добавили раствор лимонной кислоты в этиленгликоле (молярное соотношение 1:4) и, перемешивая, выдерживали 24 ч для образования цитратов. Прозрачный раствор далее нагревали до формирования аморфной смолы, которую прокаливали при 623 К в течение 12 ч для термолитической составляющей. Полученную черную хрупкую массу перетирали, обжигали в муфельной печи при 873 К в течение 10 ч, прессовали в виде дисков и спекали 2 ч при 1573 К. После обжига при 873 К РФА показал присутствие только кристаллического SnO<sub>2</sub> в нанодисперсном виде со средним размером частиц 15-20 нм и удельной поверхностью 30 м<sup>2</sup>/г.

С дихлоридом олова (II) как прекурсором вместо SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [8] процесс на первых этапах имел отличия: из кислого (HNO<sub>3</sub>) раствора дихлорида олова (II) добавлением гидрата аммиака осаждали диоксид олова, который далее тщательно промывали от Cl<sup>-</sup>-ионов и вместе с требуемым количеством допирующих добавок сливали с раствором лимонной кислоты в этиленгликоле. Дальнейшие процедуры аналогичны указанным выше. Полученный таким способом порошок имел удельную поверхность 9 м<sup>2</sup>/г, широкое распределение по размерам и был агломерирован в слабосвязанные агрегаты, которые легко разрушались при размоле. После размолы удельная поверхность достигала 25 м<sup>2</sup>/г, а распределение по размерам частиц становилось более однородным.

Используя этот же «полиол-метод» с лимонной кислотой в качестве хелатирующего агента и этиленгликолем как полиол-растворителем, авторы [13] получали допированные сурьмой (0, 6, 10, 14 мол. % Sb) наноразмерные порошки диоксида олова. Порошки отжигали при 1073 и 1473 К и характеризовали с помощью методов рентгеновской дифракции. Во всех случаях фиксировали только SnO<sub>2</sub>-фазы рутила, а сурьма, замещающая Sn<sup>+4</sup> в узлах решетки, присутствовала в виде Sb<sup>+3</sup> и Sb<sup>+5</sup> в зависимости от условий. С ростом температуры отжига, как и следовало ожидать, наблюдается укрупнение частиц, допирование снижает этот эффект.

Ультрадисперсный SnO<sub>2</sub> с кристаллитами менее 5 нм получен [59] путем нагревания дихлорида SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (11,28 г) в этиленгликоле (100 мл) при 468 К на масляной бане в течение 4 ч

с энергичным перемешиванием. Охлажденный коллоидный раствор разбавляли ацетоном для удаления избытка этиленгликоля, центрифугировали и осадок сушили в вакууме при 353 К. Осадок имел удельную поверхность 127 м<sup>2</sup>/г со средним размером зерна, согласно прямым измерениям по ПЭМ-снимкам, около 4,7 нм.

Нагревание смеси оксалата олова (II) и поливинилпирролидона (ПВП) в этиленгликоле в течение 3 ч при 468 К приводило к формированию нанопроволок со средним диаметром 50 нм и длиной до 30 мкм. После отжига при 773 К каждая нанопроволочка превратилась в высокопористую структуру, состоящую из нанокристаллитов SnO<sub>2</sub> размером около 5 нм [60].

Аналогичные процедуры при отсутствии ПВП в растворе приводят к получению поликристаллических нанопроволок SnO<sub>2</sub> диаметром 250-800 нм в зависимости от концентрации оксалата [61]. При этом размер первичных зерен составляет около 50 нм.

Таким образом, в рассмотренных работах [8, 21, 59-63] прекурсорами диоксида олова в действительности служат цитраты, которые довольно широко используются для синтеза сложных оксидных фаз в различных методических модификациях цитратного способа (см., например, [30]). Применяя термическое разложение цитрат-геля олова [22], авторы получали и исследовали нанопорошки SnO<sub>2</sub>. Комплекс цитрата олова Sn<sub>3</sub>C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>14</sub> готовили растворением металлического олова в соляной кислоте, добавляя затем лимонную кислоту. Состав подтвердили химическим анализом, ЯМР- и ИК-спектроскопией. Термический анализ (ТГ и ДТА) показал, что полное разложение прекурсора оканчивается около 773 К. Прокаливание комплекса при температуре 773 К и выше приводит к синтезу кристаллического SnO<sub>2</sub> тетрагональной (рутильной) структуры. Кристалличность увеличивается с ростом температуры прокаливания и вместе с тем растет средний размер наночастиц: 873 К (17 нм), 973 К (25 нм), 1173 К (41 нм), 1273 К (68 нм).

Микropорошки размером около 8-15 мкм системы TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, богатых титаном составов (1-x)TiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub>, x=0,05-0,3, получали сжиганием смеси оксалата олова с изопророксидом титана (IV) Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [50]. Как топливо использовали мочевины.

Представляет интерес, с точки зрения расширения номенклатуры прекурсоров для синтеза наночастиц SnO<sub>2</sub>, работа [25], в которой авторы синтезировали и исследовали более сложную соль Sn<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Ее получали путем добавления оксалата олова в раствор оксалата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O при температуре 338 К и перемешивании. Последующее выпаривание раствора при комнатной температуре приводило к выделению прозрачных призматических кристаллов целевой соли совместно с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Чистого аммонийного оксалата олова выделить не удалось. Анализ термогравиметрической кривой полученной смеси (рис. 11) показывает, что в процессе нагревания при температуре около 470 К образуется оксалат олова (II), который далее в интервале температур 500-540 К переходит в диоксид. Высокотемпературный РФА подтвердил эти результаты.

Таким образом, термолит оксалата в данном случае наблюдается при значительно более низкой температуре, чем во всех случаях, приведенных выше. Это, по-видимому, связано с повышенной реакционной способностью и высокой дисперсностью SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, являющегося здесь промежуточным продуктом твердофазного превращения. Различие составляет около 100 К, что может быть весьма существенным, например, с точки зрения стабильности синтезируемых нанопорошков: пониженная температура синтеза способствует сохранению размеров частиц

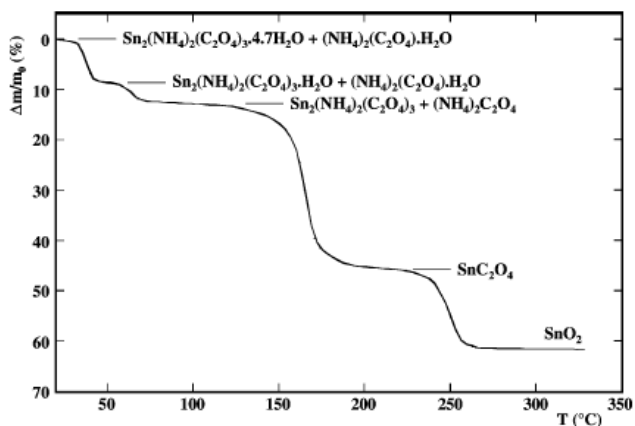


Рис. 11. Термогравиметрическая кривая разложения смеси солей в воздухе (10 К/мин) [25]

и предотвращает агрегирование. Кроме того, в конкретном процессе может быть полезной повышенная реакционная активность в твердофазных взаимодействиях синтезируемого при пониженных температурах SnO<sub>2</sub>.

Несмотря на широкую распространенность метода термического разложения, качество материала, получаемого этим способом, все же уступает качеству материала, приготовленного из полимерных прекурсоров. Хотя метод полимерных прекурсоров требует значительных временных затрат, он обеспечивает гомогенное распределение допирующих добавок. Процесс, как следует из изложенного материала, включает использование растворимых солей представляющих интерес металлов и базируется на способности α-гидроксикарбоновых кислот образовывать хелаты. При нагревании в присутствии полигидроксиспиртов эти хелаты подвергаются полиэтерификации, и катионы оказываются однородно распределенными в результирующей полимерной структуре. Прокаливание полимера приводит к образованию оксидного порошка – высокодисперсного и химически однородного. Кроме высокой эффективности, метод прост и технологичен, использует доступные реактивы, дешев в реализации. Поэтому в последние годы он находит достаточно широкое распространение для получения различных простых и сложных оксидов (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др.), в том числе и для синтеза наночастиц диоксида олова [8, 21, 59, 60, 61, 63].

Также стоит отметить, что использование оксалата олова, как в качестве прекурсора, так и в виде промежуточного соединения, наиболее эффективно в процессах осаждения из растворов. Установлено [24], что размер и форма частиц осадка оксалата зависит от температуры осаждения, а термообработка просушенного осадка приводит к увеличению агломератов. Однако конечные размеры частиц полученных термическим разложением, значительно больше размеров агломерированных частиц осадка после термического отжига.

Очевидно преимущество методов, включающих в себя стадию проведения синтеза в жидкой фазе, так как предоставляется возможность управлять морфологией и дисперсностью продуктов в широких пределах за счет варьирования параметров. Но, как уже было отмечено выше, существует вероятность роста оксидов при прокаливании. Поэтому целесообразно использовать прекурсоры, позволяющие получать конечные соединения, увеличение кристаллитов которых незначительно. Так, например, в работе [64] исходным реагентом выступает



сульфат олова (II) (0,20 М), окисленный пероксидом водорода. Размеры кристаллов SnO<sub>2</sub> после рекристаллизации увеличились незначительно – с 4-5 до 5-7 нм.

### Получение SnO<sub>2</sub> разложением сульфата олова (II)

Хорошо известно и подтверждается изложенным выше экспериментальным материалом, что характерные температуры протекания процессов разложения термически нестабильного соединения зависят от его предыстории, режимов испытаний, а также от характера газовой среды. В связи с этим для сознательного осуществления синтеза порошков оксида желательна изучение процессов разложения используемого прекурсора в конкретных условиях.

Одним из немногих подходящих по своим физико-химическим свойствам соединений олова в применении к синтезу SnO<sub>2</sub> в значительных объемах для практических целей, а также наиболее доступных по распространенности и стоимости, является сульфат олова (II). Это стабильное при комнатной температуре, негигроскопичное и не имеющее гидратов соединение, в то же время с относительно высокой растворимостью в воде и термически разлагающееся при не слишком высоких температурах. Как упоминалось выше, проблемами применения соединений олова (II) могут быть: высокий восстановительный потенциал в растворах и возможность образования монооксида SnO при термоллизе, особенно в инертной среде. Эти вопросы, требующие специального рассмотрения и анализа в рассматриваемом применении, а также термическое разложение сульфата, экспериментально изучены авторами.

Использовали товарный химический реактив сульфата олова (II) квалификации «чда». Термические исследования проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter. Проводили ТГ- и ДСК-анализ в проточной атмосфере несущего газа аргона (скорость потока 25 мл/мин) при скоростях нагрева образцов 5 и 10 К/мин в алундовых и платиновых тиглях в диапазоне температур, как правило, от комнатной до 1273 К.

Результаты проведенных измерений процесса термического разложения SnSO<sub>4</sub> представлены на рис. 12. Характер ТГ- и ДСК-кривых свидетельствует, что в заметной степени эта соль начинает разлагаться в твердой фазе при температуре около 623 К без предварительного плавления, а заканчивается этот процесс практически полностью лишь к 970 К. Расчетное изменение массы образца, соответствующее суммарному уравнению разложения с твердым продуктом в виде диоксида олова



составляет 29,9 % при экспериментальном значении 28,06 %. Такое совпадение может быть признано удовлетворительными и однозначно свидетельствует о преимущественном образовании SnO<sub>2</sub> в результате термического разложения используемой соли в условиях эксперимента.

Очевидно также, что основное изменение массы происходит в интервале 723-803 К с дальнейшим плавным снижением, сопровождающимся двумя относительно слабыми, широкими эндотермическими пиками сложной формы на ДСК-кривой. Это может быть объяснено физическими изменениями в образце в процессе кристаллизации новых фаз, а также сложным механизмом химических стадий на завершающих этапах разложения.

К практически аналогичным результатам по термическому разложению SnSO<sub>4</sub> пришли авторы работы [27], изучавшие данный процесс в среде азота. Они нашли, что основные пре-

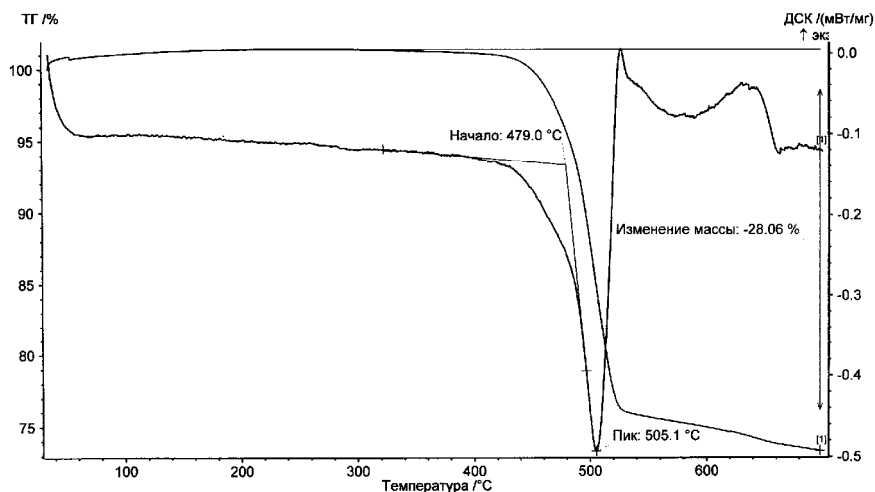


Рис. 12. ТГ- и ДСК-кривые нагрева SnSO<sub>4</sub>. Тигель – Pt, 10 К/мин, навеска 16,74 мг

вращения происходят в интервале температур 723–823 К по приведенному выше суммарному уравнению с образованием диоксида олова и газообразного оксида серы (IV) при измеренной величине изменения массы образца 29,36 %.

Расчетами, основанными на проведенных измерениях, авторы получили S-образную форму кинетических кривых для различных температур процесса и кинетические характеристики реакции разложения. Форма кривых свидетельствует об автокаталитическом характере разложения, а скорость процесса сильно зависит от температуры (значение энергии активации 250,3 кДж/моль). Полное разложение соли происходит менее чем за 20 мин уже при температуре  $T \sim 780$  К.

Другие исследователи [28] теми же методами изучали термическое разложение метилсульфоната олова (II), которое протекает в несколько последовательных стадий, одним из его промежуточных продуктов, по их мнению, является сульфат SnSO<sub>4</sub>. Авторы пришли к выводу, что это соединение формируется при температуре около 663–680 К и далее в узком интервале температур до 698 К разлагается с выделением монооксида SnO. Такие существенные отличия характерных температур по результатам [28] от работы [27] и наших данных могут быть объяснены, по-видимому, высокой реакционной способностью сульфата, являющегося в данном случае промежуточным продуктом кристаллизации на предыдущих стадиях процесса разложения и, скорее всего, находящегося в аморфном или высокодисперсном кристаллическом состоянии.

Утверждение авторов о синтезе SnO при температуре 680–698 К вызывает сомнение, т.к. известно [65, 66], что монооксид устойчив только до температуры около 570 К. Выше он становится неустойчивым и переходит в смесь Sn<sub>(ж)</sub>+SnO<sub>2(тв)</sub>. В связи с этим важной для анализа взаимодействий в изучаемой системе представляется реакция диспропорционирования монооксида олова в случае его образования при термическом разложении сульфата олова (II), как и других термически нестабильных солей олова (II) в инертной атмосфере.

Расчеты реакции диспропорционирования монооксида олова [67] свидетельствуют о том, что до  $\sim 1357$  К изменение энергии Гиббса реакции отрицательно и, следовательно,

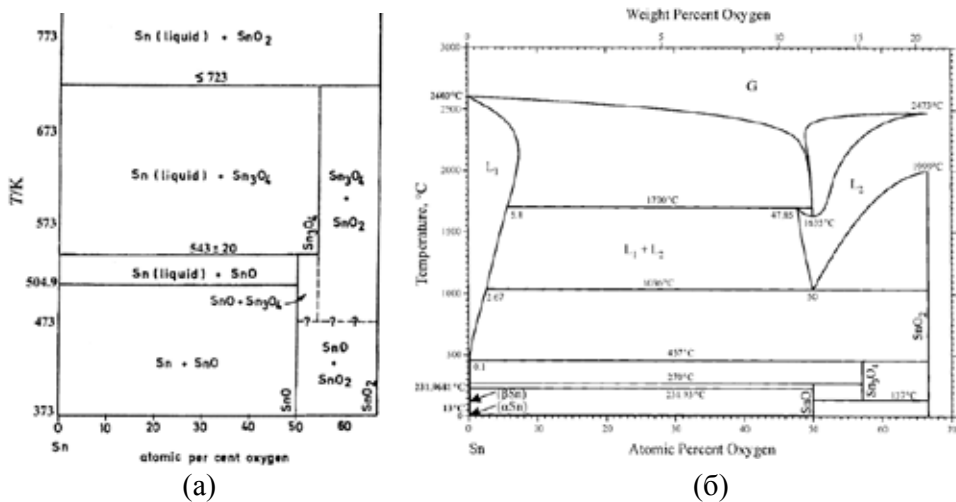


Рис. 13. Фазовая диаграмма Sn-O; а – [1], б – [70]

реакция имеет развитие, а диоксид олова относительно стабилен. Выше этой температуры SnO<sub>2</sub> становится менее стабильным, а стабильность монооксида снова возрастает. По другим данным [67], низкотемпературный предел стабильности SnO 658 К. В соответствии с приведенной на рис. 13 фазовой диаграммой эта температура заметно ниже: 543±20 К. Есть также указание на то, что без доступа кислорода SnO диспропорционирует на олово и диоксид уже при температурах выше 453 К [69]. Таким образом, однозначное заключение о температурных пределах стабильности SnO на основании имеющихся литературных данных сделать затруднительно.

На рис. 13 приведены наиболее поздние из опубликованных вариантов фазовой диаграммы системы Sn-O [1, 70]. Результаты экспериментального изучения (рис. 13а) ограничены температурой около 770 К. Полная фазовая диаграмма [70] получена недавно расчетным путем и представлена на рис. 13б в широком интервале температур, вплоть до температуры кипения олова. В этой работе, по-видимому, наиболее полно и подробно проанализированы фазовые термодинамические исследования в системе Sn-O, проведенные за весь предшествующий период. Обе диаграммы практически идентичны в низкотемпературной области и в основном не расходятся с давними оценками работы Платэ и Мейера [65].

Отличие рис. 13а и 13б заключается лишь в небольшой разнице температур (7 К) перитектической реакции  $\text{Sn} + 2\text{SnO}_2 = \text{Sn}_3\text{O}_4$ .

Более ранняя диаграмма (1949 г), вошедшая в справочники [68, 71], существенно отличается от рис. 13б в низкотемпературной области и, в частности, не содержит равновесий с участием монооксида.

Эти различия свидетельствуют о сложности и кинетических затруднениях взаимодействий, что приводит к неоднозначности в интерпретации результатов фазовых исследований. Большее доверие вызывают диаграммы, результаты которых получены в более поздний период и качественно подтверждаются современными экспериментальными работами, согласно которым монооксид SnO стабилен от комнатных температур до 543 К. Далее он диспропорционирует на Sn и Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, область сосуществования которых доходит до 723 К. Выше ~723 К и

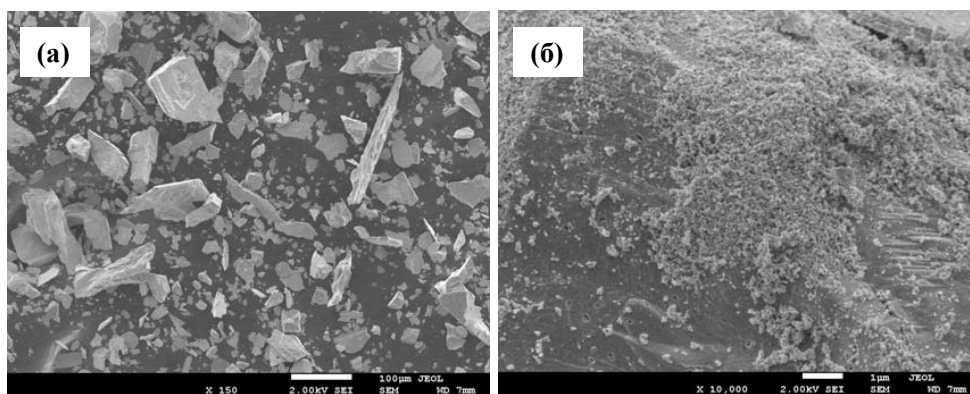


Рис. 14. Снимки порошка SnO<sub>2</sub>, полученного из сульфата олова (II): (а) –  $\times 150$ , (б) –  $\times 10000$

вплоть до 1309 К стабилен диоксид. При более высоких температурах снова стабилизируется газообразный SnO.

Основываясь на этом выводе, следует заключить, что при разложении прекурсора для SnO<sub>2</sub> желательны температуры выше указанного граничного значения 723 К. При более низких температурах в инертной среде может образоваться монооксид олова, одним из продуктов диспропорционирования которого при дальнейшем нагревании является металлическое олово.

Эксперимент по синтезу порошка диоксида олова из SnSO<sub>4</sub> без использования стабилизаторов был проведен в печи сопротивления, в атмосфере аргона при нагревании по следующему режиму: нагрев до 523 К, выдержка 0,5 ч, нагревание до 873 К, выдержка 1 ч, остывание с печью. Далее продукты разложения подверглись рентгенофазовому и электронномикроскопическому (СЭМ, JEOL JSM-7001F) анализу. Рентгенограммы показали, что образцы состоят из кристаллического оксида олова рутильной структуры, другие фазы в регистрируемом количестве отсутствуют.

На рис. 14 представлены снимки порошка оксида, полученного из сульфата. Порошок при небольшом увеличении имеет вид частицы осколочной, нерегулярной формы, трещиноватые, в широком диапазоне дисперсности от единиц до десятков микрометров (рис. 14а). Большее увеличение показывает, что эти частицы представляют собой комбинацию плотных, малопористых кристаллов и высокопористых агломератов из частиц и сростков размером около 40–60 нм и развитой удельной поверхностью. Последние могут быть в виде отдельных частиц, но в основном образуют рыхлое покрытие поверхности крупнокристаллических частиц (рис. 14 б). Очевидно, что для синтеза порошка SnO<sub>2</sub> из сульфата олова с повышенными характеристиками дисперсности и узкого распределения частиц по размерам следует подбирать режимы процесса, применять стабилизаторы и пр.

### Заключение

На основании изложенного можно заключить, что наиболее эффективными являются способы получения порошков диоксида олова термоллизом осадков соединений, образующихся в результате осуществления реакций в жидкой фазе. В данном случае практически нет предпочтений относительно исходных реагентов. Как показывают экспериментальные данные, изменение параметров эксперимента полностью определяет свойства целевого продукта. Стрем-

ление к высокой дисперсности конечных порошковых форм обуславливает применение ПАВ в случае как неорганических, так и органических прекурсоров. Кроме того, допирование примесями также может быть рассмотрено как один из путей блокирования роста частиц оксидной фазы. Большое значение имеет температура синтеза продуктов при термическом разложении. Следует учитывать также в каждом конкретном применении порошков SnO<sub>2</sub>, полученных из хлоридов, присутствие существенных количеств хлора даже в тщательно отмытом и отожженном ксерогеле.

В отношении процессов термического разложения рассмотренных систем можно заключить, что, несмотря на имеющиеся исследования современного уровня, очевидна недостаточная изученность этого вопроса даже в отношении многих широко используемых термически нестабильных соединений. Отсутствие надежных и однозначных литературных данных исключает возможность достаточно обоснованных априорных предсказаний и требует экспериментальных проверок в отношении каждого конкретного процесса и условий.

Авторы благодарят С.Д. Кирика и Г.М. Зеер за проведение рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа.

Статья выполнена в рамках проекта 2.1.2/531 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» и опубликована при поддержке Программы развития Сибирского федерального университета.

#### Список литературы

1. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. Review //Progress in Surface Science. V. 79. 2005. Pp. 47-154.
2. Granqvist C.G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review //Solar Energy Materials & Solar Cells. V. 91. 2007. Pp. 1529-1598.
3. Боченков В.Е., Сергеев Г.Б. Наноматериалы для сенсоров //Успехи химии. Т. 76. № 11. 2007. С. 1084-1093.
4. Pianaro S.A., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A. A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system //J. of Mater. Sci. Letters. 14. 1995. Pp. 692-694.
5. Vecchio-Sadus A.M., Constable D.C., Dorin R., et al. Tin dioxide-based ceramics as inert anodes for aluminium smelting: a laboratory study //Light metals. 1996. Pp. 259-265.
6. Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology. London New York: CRC Press. 2006. 639 p.
7. Zaharescu M., Mihaiu S., Zuca S., Matiasovsky K. Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics //J. of Materials Science, Part I: V. 26. 1991. Pp. 1666-1672. Part II: V. 26. 1991. Pp. 1673-1676.
8. Parra R., Rodriguez-Paez J.E., Varela J.A., Castro M.S. The influence of the synthesis rout on the final properties of SnO<sub>2</sub>-based varistors //Ceramics International. V. 34. 2008. Pp. 563-571.
9. Niesen T.P., De Guire M.R. Review: Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions //J. of Electroceramics. 2001. 6. 169-207.
10. Hagemeyer A., Hogan Z., Schlichter M., Smaka B., Streukens G., Turner H., Volpe A. Jr., Weinberg H., Yaccato K. High surface area tin oxide //Applied Catalysis A: General. V. 317. 2007. Pp. 139-148.

11. Ararat-Ibarguen C.E., Montenegro A., Rodríguez-Páez J.E., Aragón J.U. Effect of the precursor's nature on characteristics of synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles //Quimica Nova. V. 30. № 7. 2007. Pp. 1578-1583.
12. Scarlat O., Mihaiu S., Aldica Gh., Groza J., Zaharescu M. Semiconducting densified SnO<sub>2</sub>-ceramics obtained by a novel sintering technique //J. of the European Ceramic Society. V. 24. 2004. Pp. 1049-1052.
13. Bernardi M.I.B., Feitosa C.A.C., Paskocimas C.A., Longo E., Paiva-Santos C.O. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method //Ceramics International. V. 35. 2009. Pp. 463-466.
14. Taib H., Sorrell C.C. Synthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) by precipitation //Materials Science Forum. V. 561-565 (Part 2). 2007. Pp. 969-972.
15. Ararat Ibarguen C., Mosquera A., Parra R., Castro M.S., Rodriguez-Paez J.E. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route //Materials Chemistry and Physics. V. 101. 2007. Pp. 433-440.
16. Terrier C., Chatelon J.P., Roger J.A., Berjoan R., Dubois C. Analysis of Antimony Doping in Tin Oxide Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method //J. of Sol-Gel Science and Technology. V. 10. 1997. Pp. 75-81.
17. Wang J., Yang M., Li Y., Chen L., Zhang Y., Ding B. Synthesis of Fe-doped nanosized SnO<sub>2</sub> powders by chemical co-precipitation method //J. of Non-Crystalline Solids. V. 351. 2005. Pp. 228-232.
18. Hassanzadeh A., Moazzez B., Haghgooie H., Nasserli M., Golzan M. M., Sedghi H. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture //Cent. Eur. J. Chem.. V. 6(4). 2008. Pp. 651-656.
19. Zhou Y., Dasgupta N., Virkar A. V. Synthesis of Nanosize Tin Dioxide by a Novel Liquid-Phase Process //J. Am. Ceram. Soc.. V. 91. 2008. Pp. 1009-1012.
20. Фетисова Т.Н. Физико-химические закономерности химического осаждения гидратированных оксидов металлов с использованием органических соединений. Автореф. канд. дисс. Самара. 2008. 26 с.
21. Parra R., Ramajo L.A., Góes M.S., Varela J.A., Castro M.S. From tin oxalate to (Fe, Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub>: Sintering behavior, microstructural and electrical features //Materials Research Bulletin. V. 43. 2008. Pp. 3202-3211.
22. Ningthoujam R.S., Kulshreshtha S.K. Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> from thermal decomposition of tin citrate crystal: luminescence and Raman studies //Materials Research Bulletin. V. 44. 2009. Pp. 57-62.
23. Taib, H., Sorrell, C.C. Preparation of tin oxide //J. of the Australian Ceramic Society. V. 43 (1). 2007. Pp. 56-61.
24. Alcantara R., Fernandez Madrigal F.J., Lavela P., Perez-Vicente C., Tirado J.L. Tin oxalate as a precursor of tin dioxide and electrode materials for lithium-ion batteries //J. Solid State Electrochem.. V. 6. 2001. Pp. 55-62.
25. Audebrand N., Vaillant M.-L., Auffrédic J.-P., Louër D. Synthesis, open-framework structure and thermal behaviour of ammonium tin oxalate, Sn<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O //Solid State Sciences. V. 3. 2001. Pp. 483-494.

26. Kim K.-W., Cho P.-S., Lee J.-H., Hong S.-H. Preparation of SnO<sub>2</sub> whiskers via the decomposition of tin oxalate //J. Electroceram. V. 17. 2006. Pp. 895-898.
27. Jin H., Li Y., Ren B., Konq H., Luo T., Liu G. Thermal decomposition of SnSO<sub>4</sub> in catalyst preparation //Huagong Xuebao /J. of Chemical Industry and Engineering (China). 2008. 59 (4). Pp. 917-919.
28. Zhou C.-R., Li Q.-H., Wang H.-F., Li D., Jiang D.-G. Thermal analyses for the thermal decomposition of methylsulfonate tin //Gao Xiao Hua Xue Gong Cheng Xue Bao /J. of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006. 20 (4). Pp. 669-672.
29. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: ИЛ, 1963. Т.1,2.
30. Руководство по неорганическому синтезу /Под ред. Г. Брауэра. Т. 1-6. М.: Мир. 1985-1986.
31. Химическое модифицирование и сенсорные св-ва нанокристаллического диоксида олова: автореф. дисс. ... д-ра наук. Румянцева М.Н. М.: 2009. 46 с.
32. Liu X.M., Wu S.L., Chu Paul K., Zheng J., Li S.L. Characteristics of nano Ti-doped SnO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel method //Materials Science and Engineering. V. A 426. 2006. Pp. 274-277.
33. Yang H., Song X., Zhang X., Ao W., Qiu G. Synthesis of vanadium-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical co-precipitation method //Materials Letters. V. 57, 2003. Pp. 3124-3127.
34. Kim B.-K., Yasui I. Synthesis of hydrous SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-coated TiO<sub>2</sub> powders by the homogeneous precipitation method and their characterization //J. of Materials Science. V. 23. 1988. Pp. 637-642.
35. Deng Z., Tang F., Chen D., Meng X., Cao L., Zou B. A Simple Solution Route to Single-Crystalline Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires with Rectangular Cross Sections //J. Phys. Chem. B. V. 110. 2006. Pp. 18225-18230.
36. Ocana M., Matijevic E. Well-defined colloidal tin (IV) oxide particles //J. of Materials Research. V. 5. 1990, #5. Pp. 1083-1091.
37. Hiratsuka S., Pulcinelli H., Santilli V. Formation of SnO<sub>2</sub> gels from dispersed sols in aqueous colloidal solutions //J. of Non-Crystalline Solids. V. 121, 1990. #1-3. Pp. 76-83.
38. Santilli C.V., Pulcinelli S. H., Brito G. E. S., Briois V. Sintering and Crystallite Growth of Nanocrystalline Copper Doped Tin Oxide //J. Phys. Chem. B. V. 103, 1999. #14. Pp. 2660-2667.
39. Ristic M., Ivanda M., Popovic S., Music S. Dependence of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particle size on synthesis route //J. of Non-Cryst. Solids. V. 303. 2002. Pp. 270-280.
40. Deng Z., Peng B., Chen D., Tang F., Muscat A.J. A New Route to Self-Assembled Tin Dioxide Nanospheres: Fabrication and Characterization //Langmuir. V. 24. 2008. Pp. 11089-11095.
41. Vayfrey D., Ben Khilifa M., Besland M.P., Sandu S., Blanchin M.G., Teodorescu V., Roger J.R., Tardyl J. Sol-gel deposition doped SnO<sub>2</sub> as transparent anod for OLED process, patterning and hole injection characteristics //Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, 4464, 2002. Pp. 103-112.
42. Dyshel D.E., Lobunets T.F. Effect of heat treatment on the dispersity of Sn(IV) SbO powders and the porosity of thick-film gas sensors based on them //Powder metal. and met. ceram. V. 38, 1999. # 5-6. Pp. 309-313.

43. Crinjak Orel Z., Orel B. Conductive SnO<sub>2</sub>/Sb powder: preparation and optical properties // *Journal of Materials Science*. V. 27. 1992. #2. Pp. 313-318.
44. Gambhire A.B., Lande M.K., Kalokhe S.B., Shirsat M.D., Patil K.R., Gholap R.S., Arbad B.R. Synthesis and characterization of high surface area CeO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanomaterial // *Materials Chemistry and Physics*. V. 112. 2008. Pp. 719-722.
45. Bose A.C., Kalpana D., Thangadurai P., Ramasamy S. Synthesis and characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and fabrication of lithium cell using nano-SnO<sub>2</sub> // *J. of Power Sources*. V. 107. 2002. Pp. 138-141.
46. Sergent N., Gelin P., Perier-Camby L., Pralraud H., Thomas G. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties // *Sensors and Actuators*. V. B 84. 2002. Pp. 176-188.
47. Шарыгин Л.М., Штин А.Г., Третьяков С.Я. Получение водных золей гидратированных окислов циркония, титана и олова электролизом их хлористых солей // *Коллоидный журнал*. 1981. Т. 43. № 4. С. 812-816.
48. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Барыбин В.И. Исследование образования золя гидратированной двуокиси олова при электролизе раствора хлористого олова // *Коллоидный журнал*. 1981. Т. 43. № 1. С. 192-195.
49. Злоказова Е.И., Коренкова А.В., Шарыгин Л.М., Барыбин В.И. Исследование анодного процесса при электролизе раствора SnCl<sub>4</sub> // *Ж. прикл. химии*. 1991. Т. 64. № 3. С. 524-527.
50. Chinargo E., Moreno B., Jurado J.R. Combustion synthesis and EIS characterization of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system // *J. of European Ceramic Society*. V. 27. 2007. Pp. 3601-3604.
51. Dal Santos M.A., Antunes A.C., Ribeiro C., Borges C.P.F., Antunes S.R.M., Zara A.J., Pianaro S.A. Electric and morphologic properties of SnO<sub>2</sub> films prepared by modified sol-gel process // *Materials letters* 57. 2003. P 4378-4381
52. Химический энциклопедический словарь. /Под ред. И.Л.Кнунянца. М.: Советская энциклопедия. 1983. 791 с.
53. Taib H., Sorrell C.C. Synthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) by the oxalate route: Effects of addition method and ageing // *Materials Science Forum*. 561-565 (Part 2). 2007. Pp. 973-976.
54. Taib H., Sorrell C.C. Particle size characterisation of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) precipitated by various techniques: Consistency of data // *Materials Science Forum*. 561-565 (Part 2). 2007. Pp. 2155-2158.
55. Xu C., Xu G., Liu Y., Zhao X., Wang G. Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanorods by thermal decomposition of SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> precursor // *Scripta Materialia*. V. 46 (11). 2002. Pp. 789-794.
56. Cho P.-S., Kim K.-W., Lee J.-H. Improvement of dynamic gas sensing behavior of SnO<sub>2</sub> acicular particles by microwave calcinations // *Sensors and actuators B*. V. 123. 2007. Pp. 1034-1039.
57. Mihaiu. S., Brăileanu. A., Crișan. D., Zaharescu. M. Thermal behavior of some precursors for SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-based ceramics // *Revue Roumaine de Chimie*. V. 48 (12). 2003. Pp. 939-946.
58. Braileanu A., Mihaiu S., Ban M., Madarasz J., Pocol G. Thermoanalytical investigation of tin and cerium salt mixtures // *J. of Thermal analysis and Calorimetry*. V. 80. 2005. Pp. 613-618.
59. Feldmann C. Polyol-mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application // *Scripta Materialia*. V. 44. # 8-9. 2001. Pp. 2193-2196.



60. Wang Y., Jiang X., Xia Y. A Solution-Phase. Precursor Route to Polycrystalline SnO<sub>2</sub> Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions //J. Am. Chem. Soc. V. 125. 2003. Pp. 16176-16177.
61. Park J.-H., Lee J.-H. Gas sensing characteristics of polycrystalline SnO<sub>2</sub> nanowires prepared by polyol method //Sensors and Actuators. B136. 2009. Pp. 151-157.
62. Alcantara R., Lavela P., Tirado J.L. Lithium-Nickel Citrate Precursors for the Preparation of LiNiO<sub>2</sub> Insertion Electrodes //Chem. Mater. V.9. 1997. Pp.2145-2155.
63. Ng S.H., dos Santos D.I., Chew S.Y., Wexler D., Wang J., Dou S.X., Liu H.K. Polyol-mediated synthesis of ultrafine tin oxide nanoparticles for reversible Li-ion storage //Electrochemistry Communications. V. 9. # 5. 2007. Pp. 915-919.
64. Торхов Д.С., Бурухин А.А. Нанокристаллические порошки SnO<sub>2</sub>, синтезированные гидротермальным методом, для сенсоров //Неорган. материалы. 2004. 39. № 1. С. 1324-1346.
65. Platteeuw J.C., Meyer G. The system tin-oxygen //Trans. Faraday Soc., 52 (1956). №8. Pp. 1066-1069.
66. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с.
67. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия. 1986. 342 с.
68. Физико-химические свойства окислов. Справочник. /Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия. 1978. 471с.
69. Химическая энциклопедия./Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 1-4. М.: Советская энциклопедия. 1988-1995.
70. Cahen S., David N., Fiorani J.M., Maotre A., Vilasi M. Thermodynamic Modeling of the O-Sn System //Thermochim. Acta. 2003. 403. Pp. 275-285.
71. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.

## **Synthesis of SnO<sub>2</sub> Powders by Decomposition of the Thermally Unstable Compounds**

**Victor V. Ivanov, Irina A. Sidorak,  
Alexander A. Shubin, Lubov' T. Denisova**  
*Siberian Federal University.*  
*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*The survey of the works dealt with the usage and study of the synthesis processes of SnO<sub>2</sub> by the thermal decomposition of the unstable compounds – hydroxides and salts was held. Also, the authors' results of the study of the listed processes in thermal decomposition of tin sulphate (II) by the methods thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry are represented.*

*Keywords: tin dioxide, powders, thermal decomposition, tin hydroxides, tin salts, contact material.*

---