

УДК 546.05

Синтез порошков Zn_2SnO_4 термообработкой соосажденных соединений

А.В. Сидорак, А.А. Шубин*,

В.В. Иванов, Н.С. Николаева

Сибирский федеральный университет

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

Представлены результаты исследования процессов синтеза высокодисперсных порошков станната цинка термообработкой совместно осажденных из раствора соединений цинка (гидрокарбоната) и гидратированного оксида олова (IV). Соосажденные порошковые смеси исследовали методами термического (ТГ/ДСК), рентгенофазового (РФА), рентгенофлуоресцентного (РФС) анализа и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Термообработка образцов осадка в течение 2 ч в интервале 673-1223 К показала, что синтез сложного целевого оксида Zn_2SnO_4 наблюдается при температурах выше 1100 К, а при 1223 К выход продукта составляет около 83 %. При отжиге формируются пористые агломераты из частиц Zn_2SnO_4 размером до 50-200 нм. Апробировано использование данного метода для приготовления порошковой шихты Cu/Zn_2SnO_4 , показавшее свою эффективность.

Ключевые слова: станнат цинка, порошки, химическое осаждение, СОС, термолиз, синтез.

Введение

Ортостаннат цинка (Zn_2SnO_4) исследуется как материал для газовых сенсоров [1, 2], литиевых аккумуляторов [3] и т.д. Другим перспективным направлением его использования может стать применение в качестве оксидной фазы в электротехнических композитах серебро/оксид и медь/оксид как альтернатива экологически вредному оксиду кадмия. Причем применение Zn_2SnO_4 может быть эффективным, если оксид имеет высокую дисперсность и однородно распределен в металлической матрице. В связи с этим возможность его использования в значительной степени зависит от метода получения порошковой смеси металл/оксид из исходных компонентов.

Ортостаннат цинка получают многочисленными способами, включая традиционный твердофазный синтез [4-6], окисление сплавов [7, 8], термообработку совместно осажденных солей

* Corresponding author E-mail address: Ashubin@sfu-kras.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

[3, 9, 10] и др. В первом методе готовые порошки оксидов цинка и олова смешивают в стехиометрическом соотношении и подвергают длительной и многостадийной термической обработке при высокой температуре с промежуточными перетираниями. Второй метод также достаточно сложен в исполнении, трудозатратный и также не обеспечивает выполнения указанных выше условий. Метод совместного осаждения солей (СОС) наиболее гибок и управляем, с его помощью получают достаточно однородные осадки солей, а из них – оксиды наноразмерной величины и различной морфологии.

В работе изучена возможность применения метода СОС для синтеза высокодисперсного ортоостанната цинка. Подбор исходных реагентов и условий осаждения термически нестабильных соединений цинка и олова должен обеспечить, среди прочего, отсутствие загрязнений катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, так как их присутствие негативно влияет на характеристики конечного материала.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использованы соли – хлорид олова (IV) пентагидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, ацетат цинка дигидрат $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и осадитель – карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ (все вещества квалификации «хч»). Эти соединения хорошо растворимы в воде, а образующиеся побочные продукты (CH_3COONH_4 и NH_4Cl) и остаточный осадитель возгоняются или разлагаются до легколетучих компонентов при последующей термообработке [11, 12].

Отдельно приготовленные растворы солей олова (концентрация 0,8 М) и цинка (1,6 М), в пересчете на целевое стехиометрическое соотношение $ZnO:SnO_2=2:1$, смешивали, после чего постепенно приливали раствор $(NH_4)_2CO_3$ (3М) с 10 %-м избытком, который обеспечивал полное осаждение металлов. Выпадал белый осадок при интенсивном выделении газа. Осадок отфильтровывали и сушили при температуре 383 К в течение 10 ч. Мольное соотношение $Zn:Sn$ в просушенном прекурсор, согласно РФС, составляло около 2,03, что свидетельствует о полном осаждении компонентов. На просушенном осадке исследовали процессы термического разложения солевой смеси (прибор STA Jupiter 449C (Netzsch), режимы регистрации: атмосфера аргона, расход Ar 15 мл/мин; корундовый тигель, скорость нагрева 10 К/мин, масса навески – около 10 мг).

Просушенный осадок далее прокаливали на воздухе в течение 2 ч в ряду температур: 673, 773, 873, 973, 1073, 1173, 1223 К. Полученный порошок имел белый цвет независимо от температуры отжига. Эти образцы подвергли элементному, рентгенофазовому и микроскопическому анализу. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре X'Pert-Pro (PANalytical), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом ($\lambda=0,15406 \text{ \AA}$). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ 5-80° с шагом 0,026°. Количественное соотношение фаз оценивали по корундовому числу с применением программного обеспечения Match! 1.9a. Элементный анализ образцов осуществляли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, используя спектрометр с волновой дисперсией ARL Advant'X (рентгеновская трубка с родиевым анодом, мощность 3,6 кВт). Содержание элементов на прессованных образцах оценивали полуколичественно методом фундаментальных параметров при использовании программного обеспечения UniQuant 5. Микроснимки регистрировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. Порошок образца наносили на поверхность углеродного скотча.

Результаты и обсуждение

Термический анализ соосажденной смеси. На рис. 1 приведены ТГ и ДСК кривые нагревания для соосажденного прекурсора целевого состава Zn_2SnO_4 . Из рис. 1 видно, что проявляются, по крайней мере, четыре размытых последовательных снижения массы образца и соответствующие им эндоэффекты с минимумами около температур 392, 518, 676 и 817 К. Первая потеря массы величиной около 11,5 % начинается уже при температуре около 350 К и заканчивается при ~600 К. В диапазоне 600-750 К происходит уменьшение на 4,36 %. И далее в широком интервале температур 750-1040 К наблюдается ступень понижения массы на 3,57 %. Кроме того, в области температур 1160-1240 К регистрируются два слабых экзоэффекта.

Очевидно, что характер и особенности кривых определяются сложным составом осажденной просушенной смеси, подвергаемой термолизу. В рассматриваемых условиях получаемый свежий осадок должен состоять из карбоната цинка, который может находиться в виде $Zn_3(OH)_6(CO_3)_2$, гидратированных форм $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$, $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ [13], а также гидроксида олова (IV) в форме α -оловянной кислоты $SnO_2 \cdot xH_2O$ (где $x=1...2$ [14]).

В зависимости от способа получения и степени гидратации гидрокарбоната цинка наблюдается относительно широкий диапазон значений температур его разложения до оксида цинка [15]. Согласно данным [16], разложение $Zn_3(OH)_4CO_3$ начинается при 493 К, $Zn_4(OH)_6CO_3$ имеет максимальную скорость разложения при 525 К [13, 17]. Гидратированная форма $Zn_4(OH)_6CO_3 \cdot H_2O$ дополнительно имеет небольшой эндоэффект дегидратации около 340 К [18]. Температура разложения $ZnCO_3$, по данным [19, 20], составляет около 573 К, а для химически осажденного препарата [21] найдена несколько меньшая величина: максимум скорости около 540 К, общий интервал разложения ~480-600 К. Гидроксид цинка разлагается в интервале 373-523 К [14].

Таким образом, рассматриваемые кривые термического анализа представляют собой результат последовательно-параллельных химических и кристаллохимических превращений

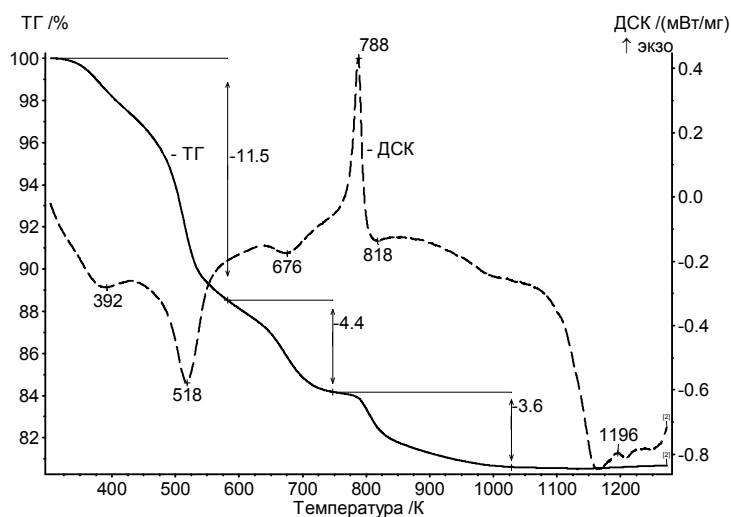


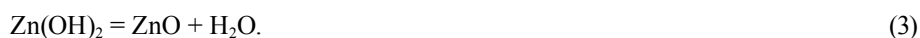
Рис. 1. ТГ и ДСК кривые нагревания соосажденной смеси после сушки

при нагревании смеси. В таких условиях соответствующие эффекты накладываются и приводят к ТГ/ДСК-кривым, которые весьма сложно однозначно интерпретировать. Однако ряд заключений сделать возможно.

Эндоэффекты при 392 и 518 К следует отнести к разложению гидрокарбоната цинка. Исходя из наблюдаемой потери массы в 11,5 % (рис. 1) можно предположить, что цинк в осадке находится преимущественно в виде соединения $Zn_4(OH)_6CO_3$, если обоснованно считать [18], что гидратационная вода уже удалена при сушке. Его разложение протекает по суммарной реакции



в соответствии с которой расчетное значение потери массы образца за счет этого соединения (с учетом его содержания в смеси) составляет около 12 %. Термолиз (1) протекает, по-видимому, в два основных этапа. На первом наблюдается распад гидрокарбоната и частичное разложение гидроксида (температурный интервал 350-460 К с убылью массы около 3 %):



На втором этапе (температурный интервал 460-600 К с убылью массы около 8,5 %) происходит одновременное полное разложение гидроксида (3) и карбоната:



В рассмотренном интервале температур происходит и кристаллизация ZnO , тепловой эффект от которой не выявляется на кривых, а также, по-видимому, имеет место частичная дегидратация оловянной кислоты. Три эффекта – 676, 788 и 818 К – могут быть отнесены к сложному процессу дальнейшего обезвоживания оловянной кислоты с суммарной потерей массы около 8 %, а также кристаллизации SnO_2 (экзотермический пик 788 К). Известно [14], что дегидратация оловянной кислоты наблюдается в широком интервале температур вплоть до красного каления (900 К).

Процессу кристаллизации SnO_2 в оксидной смеси с ZnO авторы [3] соотносят экзоэффект около 940 К. В работе [22] показано, что кристаллизация SnO_2 при нагревании осажденной оловянной кислоты начинается ниже 670 К, а типичные кристаллиты SnO_2 с тетрагональной структурой могут быть получены при температуре около 800 К. Поэтому отмечаемый экзотермический пик при 788 К можно обоснованно отнести процессу кристаллизации SnO_2 . Это подтверждается и проявлением сильно уширенных рефлексов оксида олова при температуре 873 К на рентгенограмме (рис. 2).

Таким образом, до 673 К (минимальная температура отжига образцов) завершается разложение гидратированного карбоната цинка и начинает появляться оксид олова (IV) в микрокристаллическом виде. Повышение температуры отжига образцов вплоть до 1223 К определяет полноту и скорость дегидратации $SnO_2 \cdot xH_2O$. Особенности процесса фазообразования в зависимости от температуры отжига рассмотрены ниже.

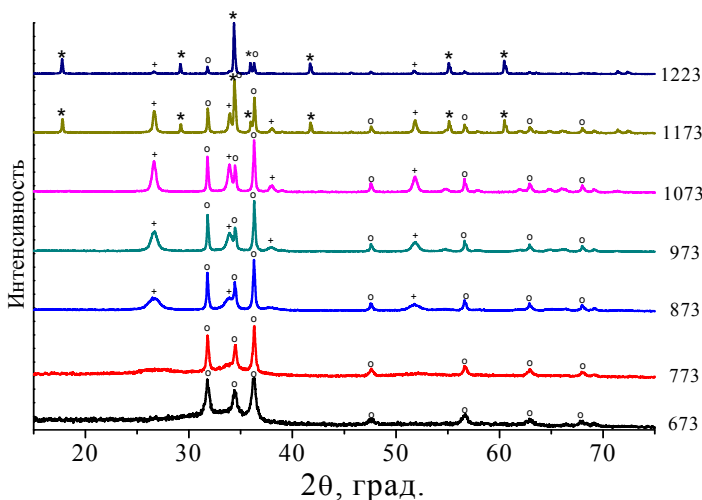
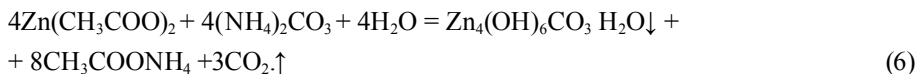
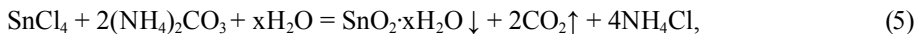


Рис. 2. Рентгенограммы смеси, отожженной в течение 2 ч при указанных температурах, К: * – Zn₂SnO₄, + – SnO₂, o – ZnO

С учетом изложенных результатов термического анализа реакции, протекающие при химическом осаждении из раствора, могут быть представлены в следующем виде:



Рентгенофазовый анализ. В табл. 1 и на рис. 2 приведены результаты РФА для смесей, отожженных при температурах в диапазоне 673-1223 К. Из результатов табл. 1 видно, что твердофазный синтез станната цинка надежно фиксируется при температуре выше 1073 К. Ниже этой температуры присутствуют лишь фазы оксидов олова (IV) и цинка.

В образцах, отожженных при температурах 673 и 773 К, присутствует большое количество аморфной фазы диоксида олова. Лишь около 873 К рефлексы кристаллической фазы SnO₂ надежно фиксируются, они растут и становятся более узкими вплоть до температуры 1073 К. При дальнейшем повышении температуры высота пиков диоксида олова на рентгенограммах, как и пиков оксида цинка, закономерно снижается и, в соответствии с этим появляются рефлексы фазы целевого станната цинка. При температуре 1173 К за 2 ч синтез продукта протекает примерно на 40 % и достигает ~83 % при 1223 К. Это, в целом, соответствует литературным данным: синтез Zn₂SnO₄ из механической смеси порошков ZnO и SnO₂ при – 1273 К в течение 4 ч протекает нацело [5], а для полной завершенности синтеза из соосажденного порошка общего состава ZnSn(OH)₆ требуется более низкая температура 1070К (при этом из частиц прекурсора со средним размером 70 нм формируются частицы Zn₂SnO₄ около 10 нм) [3]. Есть также данные о значительно более низкой температуре синтеза станната [23]: соосажденные гидроксиды цинка и олова образуют наноразмерные кристаллиты Zn₂SnO₄ уже при 517 К, но узкие рефлексы на рентгенограммах фиксируют значительно позднее, при 1173 К.

Таблица 1. Фазовый состав термообработанных порошков по результатам РФА

Температура термообработки, К	Содержание фаз в образцах, мас.доля		
	ZnO	SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄
673	1	-	-
773	1	-	-
873	0,88	0,12	-
973	0,80	0,20	-
1073	0,59	0,41	-
1173	0,17	0,41	0,42
1223	0,09	0,08	0,83

Прослеживается согласие результатов ТГ/ДСК и РФА методов. Термический анализ дает температуру начала кристаллизации диоксида олова около 788К (рис. 1), при этом, по данным РФА, отжиги при 673 и 773 К не приводят к формированию кристаллической фазы SnO₂ в достаточном объеме для обнаружения, которая появляется при 873 К. Кроме того, экзоэффект около 1200 К при соотнесении с результатами РФА можно связать с процессом синтеза и кристаллизации станната цинка (рис. 2).

Микроскопия образцов. Для выяснения размера и морфологии получаемых продуктов образцы были подвергнуты микроскопическому исследованию. На рис. 3 представлены СЭМ-микроснимки исходной просушенной соосажденной смеси и порошка, полученного ее термообработкой при 1223 К. Прекурсор представляет собой крупные частицы со средним размером более 100 мкм (рис. 3а и б). В результате термолиза и протекания твердофазных взаимодействий при термообработке исходные частицы разрушаются, образуя порошок дисперсностью от единиц до десятков мкм (рис. 3с). Основное количество частиц этого порошка после отжига представляет собой рыхлые агломераты, состоящие из высокодисперсных частиц порядка 50-200 нм (рис. 3д).

Такая микроструктура неоднократно наблюдалась на других системах при термолизе термически нестабильных соединений [15, 24] и обусловлена протеканием реакций разложения с последующим синтезом кристаллитов соответствующего состава (в данном случае Zn₂SnO₄). При использованных режимах термообработки частицы станната цинка практически не спекаются. Для активизации диффузионных процессов в этой системе требуются более высокие температуры. В работе [5] авторы получали керамику Zn₂SnO₄ с относительной плотностью 90-92 % после спекания прессованных порошковых образцов при 1523-1573 К под засыпкой из порошка ZnO в течение 2 ч.

Апробировано использование описанной схемы осаждения прекурсоров ортостанната цинка на готовый порошок меди с целью получения шихты Cu/10Zn₂SnO₄ для изготовления композита. Образец медного порошка с нанесенным осадком был далее отожжен в аргоне при 1173 К в течение 2 ч. РФА-анализ показал полную завершенность синтеза и соответствие фазового состава заданию. Такая порошковая шихта является основой для получения композита Cu/Zn₂SnO₄ с однородным распределением высокодисперсных включений целевого оксида.

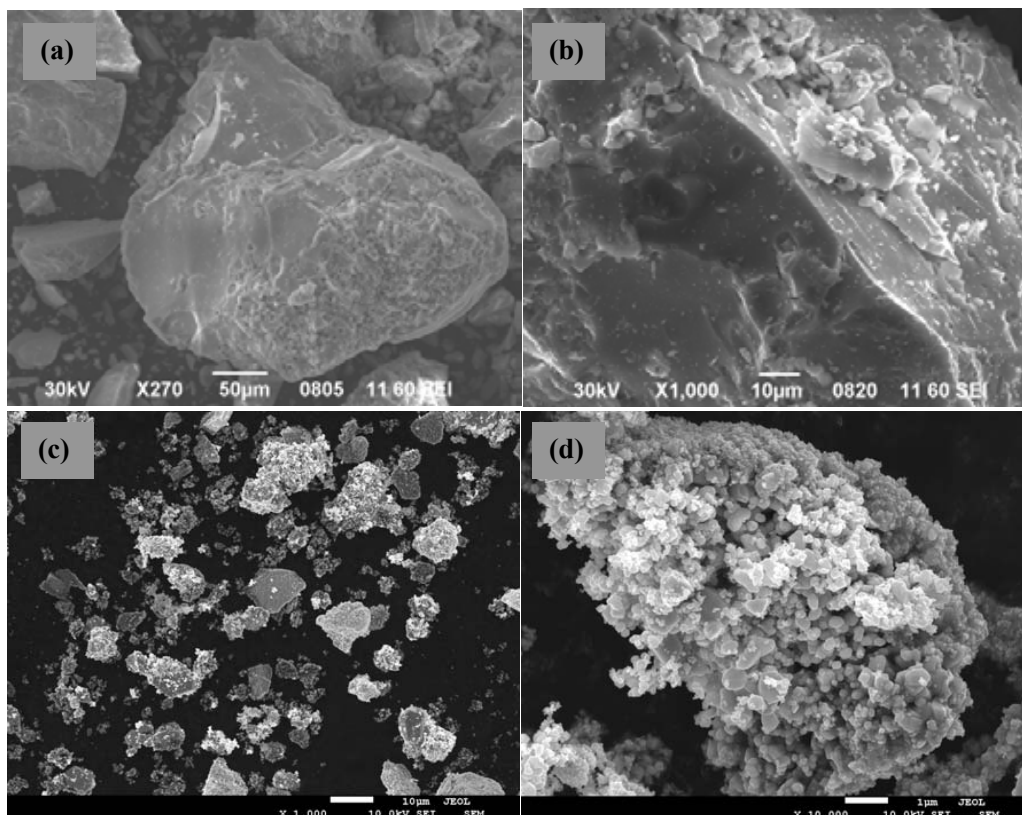


Рис. 3. СЭМ-микроснимки соосажденного прекурсора (а, б), отожженного порошка (с) и агломерата из частиц Zn_2SnO_4 после термообработки при 1223К (д)

Заключение

Синтез сложного оксида Zn_2SnO_4 при термообработке на воздухе в течение 2 ч стехиометрической смеси химически осажденных соединений цинка ($Zn_4(OH)_6CO_3 \cdot H_2O$) и олова ($SnO_2 \cdot xH_2O$) наблюдается при температурах выше 1100 К, а при 1223 К выход продукта составляет выше 80 %. Отжиг осадка формирует рыхлые пористые агломераты (10-20 мкм) из частиц Zn_2SnO_4 размером 50-200 нм. Данная методика синтеза может обеспечить однородное распределение частиц стannата указанных размеров по поверхности металлического порошка (медь, серебро) и быть эффективной в технологии изготовления соответствующих композитов электротехнического назначения.

Авторы выражают благодарность С.Д. Кирику и Г.М. Зеер за проведение рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа.

Работа выполнена в рамках проекта 2.1.2/531 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)».

Список литературы

1. Yu J.H., Choi G.M. Selective CO Gas Detection of Zn_2SnO_4 Gas Sensor// J. of Electroceramics. 2002. V. 8. P. 249-255.
2. Yu J.H., Choi G.M. Current-voltage characteristics and selective CO detection of Zn_2SnO_4 and ZnO/Zn_2SnO_4 , SnO_2/Zn_2SnO_4 layered-type sensors// Sensors and Actuators. 2001. B 72. P.141-148.
3. Yuan Zhengyong, Yuan Liangjie, Sun Jutang. Synthesis and properties of nanosized tin-zinc composite oxides as lithium storage materials// Front. Chem. China. 2007. V.2(3). P.303-306.
4. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып 5. Двойные системы. Ч. 1/ Л.: Наука, 1985. 284 с.
5. Iglesias Y., Peiteado M., de Frutos J., Caballero A.C. Current-voltage characteristic behavior of dense Zn_2SnO_4 -ZnO ceramics// J. of the European Ceramic Society. 2007. V.27. P.3931-3933.
6. Nikolić M.V., Ivetić T., Paraskevopoulos K.M., Zorbas K.T., Blagojević, Vasiljević-Radović D. Far infrared reflection spectroscopy of Zn_2SnO_4 ceramics obtained by sintering mechanically activated ZnO-SnO₂ powder mixtures// J. of the European Ceramic Society. 2007. V.27 P.3727-3730.
7. Barinova T.V., Borovinskaya I.P., Ratnikov V.I., Belikova A.F. Synthesis and Conductivity of Zn_2SnO_4 -Based Cermet Material// Inorganic Materials. 2009. V.45, №2, P.203-207.
8. Jun Zeng, Peng Tao, Changen Xu, Sen Wang, Jincheng Xu. A novel method for preparing $ZnSnO$ nanofibers// Modern Physics Letters B. 2009. V.23, №23. P.2755-2761.
9. Maolin Zhang, Guoying Sheng, Jiamo Fu, Taicheng An, Xinming Wang, Xiaohong Hu. Novel preparation of nanosized ZnO-SnO₂ with high photocatalytic activity by homogeneous co-precipitation method// Materials Letters. 2005. V.59. P.3641-3644.
10. Peiteado M., Iglesias Y., De Frutos J., Fernández J.F., Caballero A.C. Preparation of ZnO-SnO₂ ceramic materials by a coprecipitation method// Bol. Soc. Esp. Ceram. 2006. V.45. P.158-162.
11. Химический энциклопедический словарь/ Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1983. 684 с.
12. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974, 991 с.
13. Li Z., Shen X. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate// Thermochimica Acta. 2005. V. 438. P. 102-106.
14. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. М.: Колосс, 2006. 480 с.
15. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз// Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 2. №3. С.153-173.
16. Liu Y., Zhao J. Thermal decomposition of basic zinc carbonate in nitrogen atmosphere// Thermochimica Acta. 2004. V.414. P.121-123.
17. Yamada S., Tsukumo E., Koga N. Influences of evolved gases on the thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide evaluated by controlled rate evolved gas analysis coupled with TG// J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. V.95. №2. P.489-493.
18. Kanari N., Mishra D. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide// Thermochimica Acta. 2004. V.410. P.93-100.

19. Справочник химика. Т.2. Основные свойства неорганических и органических соединений/ Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971. 1168 с.
20. Wu W., Jiang Q. Preparation of nanocrystalline zinc carbonate and zinc oxide via solid-state reaction at room temperature// *Materials Letters*. 2006. V.60. P.2791-2794.
21. Hales M.C., Frost R.L. Thermal analysis of smithsonite and hydrozincite// *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. V.91. P.855-860.
22. Wang J., Yang M., Li Y., Chen L., Zhang Y., Ding B. Synthesis of Fe-doped nanosized SnO_2 powders by chemical co-precipitation method// *J. of Non-Crystalline Solids*. 2005. V.351. P.228-232.
23. Wang C., Wang X., Zhao J., Mai B., Sheng G., Peng P., Fu J. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn_2SnO_4 // *J. of Materials Science*. 2002. V.37, P.2989-2996.
24. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors// *J. of Crystal Growth*. 2009. V.311. P.1223-1228.

Some Aspects of Zn_2SnO_4 Powders Synthesis by Thermotreatment of Coprecipitated Compounds

**Andrey V. Sidorak, Alexander A. Shubin,
Viktor V. Ivanov and Natalya S. Nikolayeva**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The results of investigation of Zn_2SnO_4 superfine powders synthesis processes by thermaltreatment of coprecipitated zinc and tin (IV) compounds from solutions are shown. The coprecipitated powder mixtures were studied by TG/DSC, XRD, XRF and SEM methods. Thermaltreatment of the precipitate samples in range of 673 – 1223K for 2 h revealed that the synthesis of Zn_2SnO_4 proper oxide can be observed at above 1100 K and the materials yield is about 83 % at 1223 K. The porous agglomerates of Zn_2SnO_4 particles about 50 – 200 nm in size are formed under the annealing. The given method was tested to prepare Cu/Zn_2SnO_4 powder mixture and it showed its efficiency.

Keywords: zinc stannat, powders, chemical precipitate, thermolysis, synthesis.
