

УДК 541.64; 546.3-31

DOI: 10.15372/ChUR2019146

## Определение концентрации кобальта в наноструктурированных порошках, полученных методом гидротермальной обработки водных растворов хлоридов Sn (II) и Co (II)

Т. М. ЗИМА<sup>1,2</sup>, С. С. ШАЦКАЯ<sup>1</sup>, И. В. МАЛЫГИН<sup>2</sup>, Н. Ф. ГЛАЗЫРИНА<sup>1</sup>, И. А. ДЕРЕВЯГИНА<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: zima@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск (Россия)

(Поступила 02.10.18; после доработки 12.03.19)

### Аннотация

Содержание кобальта в наноструктурированных порошках, полученных методом гидротермальной обработки водных растворов хлоридов олова (II) и кобальта (II), исследовано двумя спектральными методами – элементным энергодисперсионным и атомно-абсорбционным. Подготовка жидких проб для проведения атомно-абсорбционного анализа проведена с помощью кислотного вскрытия наноструктурированных образцов и сплавления продуктов синтеза со смесью пероксида натрия и буры с последующим разбавлением жидкого сплава. Показано, что для определения концентрации кобальта в ферромагнитных наноструктурах  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  наиболее предпочтительно низкотемпературное сплавление образцов. Полученные результаты позволяют лучше понять процесс образования наноструктурированного  $\text{SnO}_2$ , легированного кобальтом, и использовать образующиеся структуры для создания новых функциональных материалов.

**Ключевые слова:**  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ , наноструктурированные порошки, атомно-абсорбционный анализ, гидротермальный синтез, разбавленные магнитные полупроводники

### ВВЕДЕНИЕ

Определению концентрации кобальта в порошках  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  уделяется особое внимание, поскольку они применяются при разработке новых высокочувствительных газовых сенсоров [1], светочувствительных детекторов [2], суперконденсаторов [3], опто- и магнитоэлектронных устройств [4], в том числе при создании принципиально иной разновидности электронных приборов, основанных на спин-зависимом магнитном транспорте носителей зарядов, создание которых предполагает подлинное изменение в информационных технологиях за счет

существенного повышения скорости передачи информации. Введение кобальта в матрицу оксида олова (IV) приводит к изменениям в постоянных кристаллической решетки  $\text{SnO}_2$ , огранке, упаковке и размере зерен, благодаря чему материал может проявлять новые свойства и неожиданные эффекты. Поэтому выявление факторов, оказывающих существенное влияние на электрофизические, ферромагнитные и структурные свойства образующегося материала, имеет фундаментальное значение для понимания процессов формирования систем  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  и возможности их использования при разработке новых прибо-

ров с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Известно [5–7], что при получении высокодисперсных порошков  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  совместным осаждением компонентов из водных растворов неорганических солей ионы  $\text{Co}^{2+}$  (радиус 0.72 Å) способны замещать ионы  $\text{Sn}^{4+}$  (радиус 0.69 Å) в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$ , что ведет к образованию твердых растворов. По данным [8, 9], растворимость кобальта в матрице  $\text{SnO}_2$  не превышает порядка 0.5–1.0 мас. %. Помимо стабильных твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  с малым содержанием переходного металла, возможно формирование и метастабильных, с содержанием кобальта намного больше равновесного. Концентрацию кобальта в высокодисперсных порошках определяют преимущественно методом элементного энергодисперсионного анализа [10, 11]. Лишь в единичных работах [12] приводятся данные по определению концентрации легирующего элемента в оксидной матрице, полученные с помощью других спектральных методов. Сложность проведения таких анализов связана, прежде всего, с низкой растворимостью подобных систем и недостаточной изученностью поведения их твердых растворов в кислых и основных средах.

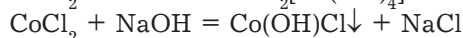
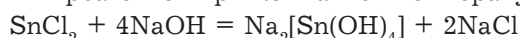
В настоящей работе мы попытались определить концентрацию кобальта в наноструктурированных порошках  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ , приготовленных методом гидротермальной обработки водных растворов хлоридов олова (II) и кобальта (II). С целью выявления наиболее достоверного способа определения концентрации легирующего элемента в высокоокристаллизованных структурах, образующихся через самопроизвольный рост кристаллов при повышенных температурах и давлениях, были использованы два метода анализа – атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

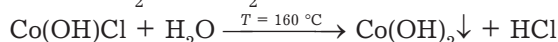
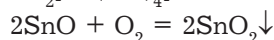
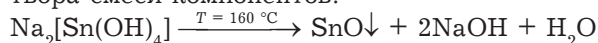
### Методика синтеза

Для синтеза анализируемых образцов в качестве исходных реактивов использовали гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , дигидрат хлорида олова (II)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гексагидрат хлорида кобальта (II)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Гидротермальную обработку компонентов проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми ячейками при 160 °С в течение 24 ч. Для этого порошок  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  смешивали с водным раствором  $\text{NaOH}$  до получения слегка

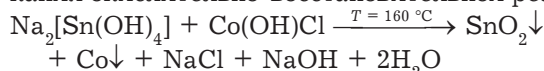
опалесцирующей суспензии. В полученную смесь добавляли  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в количестве, соответствующем 2–10 мас. % кобальта от массы  $\text{SnO}_2$ . Смесь переносили в стальной автоклав с тефлоновыми ячейками, после чего автоклав нагревали до необходимой температуры. После завершения гидротермальной реакции осадок многократно промывали дистиллированной водой до pH 6–7 и сушили на воздухе при 80 °С в течение 10–12 ч. Данный процесс может быть описан следующими реакциями. При перемешивании реагентов при комнатной температуре:



При гидротермальной обработке водного раствора смеси компонентов:



при этом в условиях повышенного давления и температуры не исключена возможность протекания окислительно-восстановительной реакции:



### Методики исследования

Для выполнения анализов по определению концентрации кобальта в продуктах гидротермальной синтеза методами ААС и ЭДС использованы атомно-абсорбционный спектрометр Varian AA280FS (США) и устройство Swift-TM сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM1000 (Япония) соответственно.

Растворы для ААС-анализа готовили по двум методикам. Согласно одной, подготовку жидких проб проводили кислотным вскрытием посредством кипячения анализируемых образцов в смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3 : 1$  с последующей многократной промывкой осадка дистиллированной водой. По другой, синтезированные порошки сплавляли со смесью пероксида натрия и буры в массовом соотношении 2 : 1 : 1 в стеклоуглеродных тиглях при 450 °С в течение 20 мин до образования жидкого сплава, который после охлаждения до комнатной температуры разбавляли дистиллированной водой до необходимой концентрации и анализировали. Определение концентрации кобальта проводили по стандартному образцу ГСО 7268–96 ионов кобальта с массовой концентрацией 0.95–1.05 мг/см<sup>3</sup> на фоне 1.0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ , используя дейтериевый корректор фона в условиях, чтобы относительно

ное стандартное отклонение результатов определения кобальта не превышало 0.01.

Фазовый состав продуктов гидротермального синтеза изучали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (Россия), используя монохроматическое  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Морфологию и текстуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Hitachi TM1000.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны типичные СЭМ-изображения и ЭДС-спектры образцов, полученных методом гидротермального синтеза в присутствии различных количеств кобальта. Видно, что с увеличением концентрации легирующего элемента в исходной реакционной смеси морфология и текстура образующегося продукта заметно меняются. Однако при детальном СЭМ-анализе, в том числе при повышенном увеличении, ни в одном из образцов не обнаруживаются объекты другой природы или морфологии. При этом элементный ЭДС-анализ (см. рис. 1) подтверждает наличие кобальта в образующихся структурах. Полученные этим методом усредненные значения по концентрациям кобальта в 5–7 образцах каждого из анализируемых составов приведены на рис. 2. Согласно данным ЭДС-анализа (см. рис. 2), концентрация легирующего

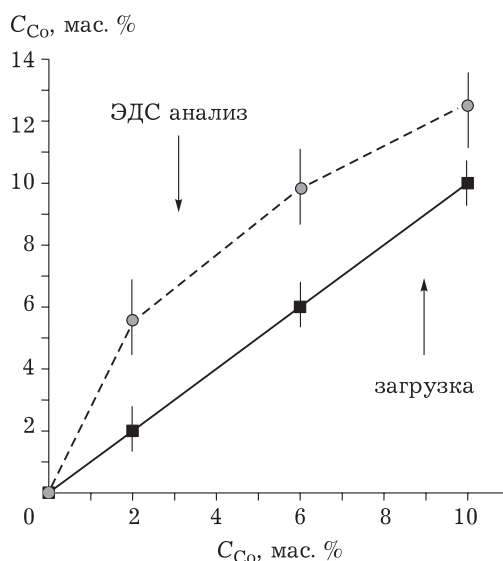


Рис. 2. Соотношение усредненных значений концентрации кобальта, введенного в исходную реакционную смесь (загрузка) и определенного методом ЭДС в продукте гидротермального синтеза.

элемента ( $C_{\text{Co}}$ ) в образующихся структурах регистрируется выше расчетной, введенной в исходную реакционную смесь. Причиной этого, на наш взгляд, могут быть эффекты, связанные с вторичной флуоресценцией самих наноструктурированных продуктов, проявляющих ярко выраженные ферромагнитные свойства. Однако наряду с подобными эффектами, возможно и поглощение флуоресценции кобальта матрич-

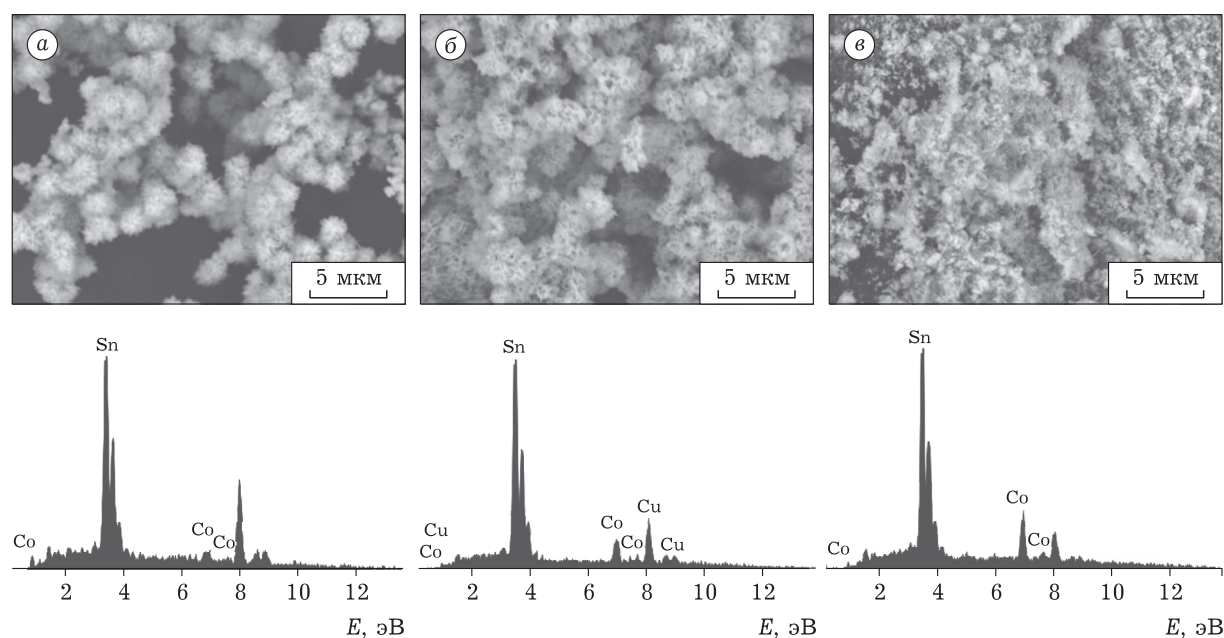


Рис. 1. Изображения СЭМ и спектры ЭДС продуктов гидротермального синтеза, полученных при различном содержании кобальта в реакционной смеси, мас. %: 2 (а), 6 (б), 10 (в).

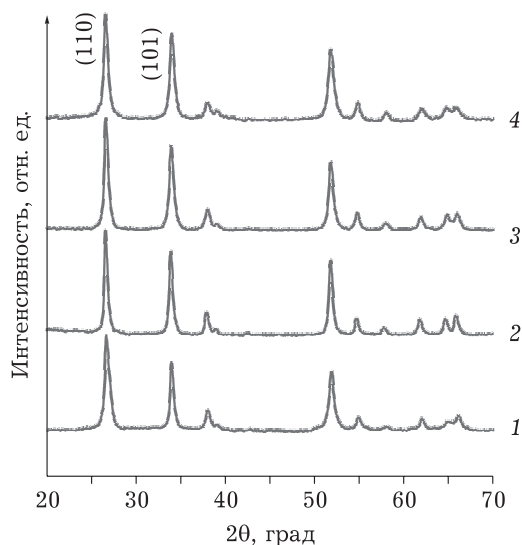


Рис. 3. Дифрактограммы продукта гидротермального синтеза в зависимости от содержания кобальта в реакционной смеси, мас. %: 0 (1), 2 (2), 6 (3), 10 (4).

ными компонентами. По данным магнитного анализа, полученным нами ранее [13], величина намагниченности насыщения в образующихся наноструктурированных образцах почти на два порядка выше, чем в высокодисперсных порошках аналогичного состава, приготовленных методом химического осаждения [5–7].

Дифракционные рефлексы продуктов, полученных в присутствии различных количеств кобальта, соответствуют тетрагональному  $\text{SnO}_2$  (карточка JCPDS № 41-1445) рутильного типа (рис. 3). Отсутствие дополнительных рефлексов на дифрактограммах может означать, что кобальтсодержащие компоненты структур рентгеноаморфны, находятся в виде нанокристаллических частиц размером меньше 2–3 нм, либо в результате гидротермальной реакции образуются твердые растворы  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$  (где  $x = 0.02, 0.06, 0.10$ ). После прокаливании при  $T \leq 700^\circ\text{C}$  на дифрактограммах гидротермальных продуктов, образующихся в присутствии 10 мас. % Co (рис. 4), наблюдаются дополнительные слабые рефлексы, которые могут свидетельствовать об образовании  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  (карточка JCPDS № 11-1137). С повышением температуры прокаливании от 450 до 700 °C интенсивность рефлексов фазы  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  немного увеличивается.

Более надежно и точно определить концентрацию кобальта в образующихся структурах позволяет метод ААС. Однако для проведения элементного анализа этим методом анализируе-

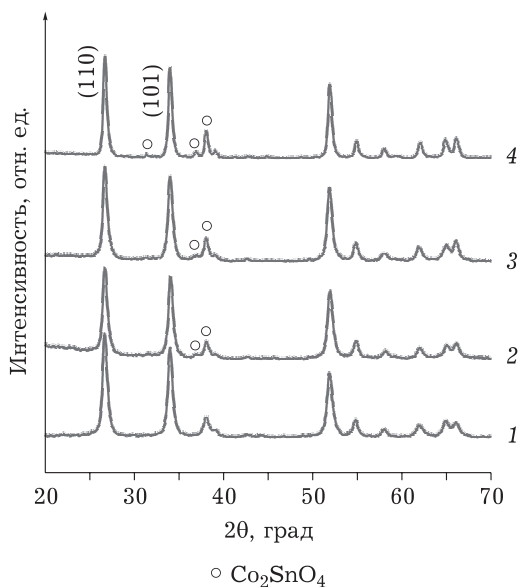


Рис. 4. Дифрактограммы продукта гидротермального синтеза в зависимости от температуры прокаливании образца, °C: 80 (1), 450 (2), 600 (3), 700 (4). Содержание Co в реакционной смеси 10 мас. %.

мое вещество необходимо предварительно растворить. Жидкие пробы образцов могут быть приготовлены растворением матрицы  $\text{SnO}_2$  в кислотах или сплавлением продуктов гидротермального синтеза со смесью пероксида натрия и буры. Однако, как показали результаты наших исследований, порошки, полученные методом гидротермального синтеза, полностью не растворяются даже в смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3 : 1$  при кипячении в течение 2 ч. Причиной подобного поведения анализируемых образцов, с одной стороны, может быть высокая степень кристаллизации образующегося при гидротермальных условиях  $\text{SnO}_2$ ; с другой – формирование твердых растворов  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ , растворимость которых в концентрированных кислотах в настоящее время мало изучена и недостаточно полно описана в литературе. При этом в результате низкотемпературного сплавления продуктов синтеза со смесью пероксида натрия и буры образуется жидкий сплав, разбавление которого дистиллированной водой приводит к получению необходимых растворов.

В табл. 1 приведены данные ААС по определению концентрации кобальта в растворах, полученных при кислотном вскрытии структурированного материала и сплавлении синтезированных образцов. Можно заметить, что в результате кипячения продуктов синтеза в смеси концентрированных кислот кобальт, как химический элемент, лишь частично переходит в



ТАБЛИЦА 1

Содержание кобальта в исходной реакционной смеси и продуктах гидротермального синтеза

Количество введенного кобальта, мас. %	Концентрация кобальта в продуктах синтеза по данным ААС, мас. %	
	Кислотное вскрытие	Сплавление
1.85	1.43±0.02	1.85±0.04
5.56	4.64±0.50	5.53±0.06
10.11	8.80±0.09	9.24±0.12

раствор. При подготовке жидких проб сплавлением результаты анализа полностью согласуются с количеством легирующего элемента, введенного в исходную реакционную смесь. Исходя из полученных данных, можно заключить, что при щелочной гидротермальной обработке водных растворов неорганических солей олова (II) и кобальта (II) легирующий элемент полностью переходит из смеси исходных растворов в кристаллизующийся наноструктурированный продукт. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными по растворимости кобальта в кристаллической решетке SnO<sub>2</sub>, приводящей к образованию твердых растворов Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> [8, 9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концентрация кобальта в высоко окристаллизованных ферромагнитных структурах Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>, образующихся при самопроизвольном росте кристаллов в условиях гидротермальной обработки водных растворов хлоридов Sn(II) и Co(II), исследуется двумя спектральными методами – элементным энергодисперсионным и атомно-абсорбционным. Согласно данным элементного ЭДС-анализа, концентрация легирующего элемента в образующихся продуктах регистрируется выше расчетной, что может быть связано с проявлением эффектов вторичной флуоресценции самих наноструктурированных

материалов, демонстрирующих ярко выраженные ферромагнитные свойства. Сравнительный анализ концентраций кобальта в жидких пробах, приготовленных кислотным вскрытием и низкотемпературным сплавлением образцов, позволяет более точно определить содержание легирующего элемента в матрице SnO<sub>2</sub> и дает ценную информацию для понимания процессов образования наноструктурированного SnO<sub>2</sub>, легированного кобальтом, а также возможности его применения при разработке новых приборов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2019-0002).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Das S., Jayaraman V. // *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 66. P. 112–255.
- 2 Chen L., Li X., Wang Y., Gao C., Zhang H., Zhao B., Teng F., Zhou J., Zhang Z., Pan X., Xie E. // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 272. P. 886–894.
- 3 Karthikeyan K., Amaresh S., Kalpana D., Kalai Servan R., Lee Y. S. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2012. Vol. 73. P. 363–367.
- 4 Wolf S. A., Awschalom D. D., Buhrman R. A., Daughton J. M., von Molnár S., Roukes M. L., Chtchelkanova A. Y., Treger D. M. // *Science*. 2001. Vol. 294, Iss. 16. P. 1488–1494.
- 5 Bouaine A., Brihi N. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 2924–2928.
- 6 Srinivas K., Vithal M., Sreedhar B., Manivel Raja M., Venugopal Reddy P. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 3543–3552.
- 7 Mounkachi O., Salmani E., Boujnah M., Labrim H., Mousaoui H. E., Hamedoun M., Benyoussef A., Kenz A. E., Ez-Zahraoui H., Masrour R., Hlil E. K. // *Bull. Mater. Sci.* 2014. Vol. 37. P. 563–569.
- 8 Nowotny J. // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 28–30. P. 1235–1243.
- 9 Kim B.-C., Jung J.-I., Lee J.-H., Kim J.-J. // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 144. P. 321–327.
- 10 Mehraj S., Alimuddin M. S.-A. // *Physica E*. 2015. Vol. 65. P. 84–92.
- 11 Entradas T., Cabrita J. F., Dalui S., Nunes M. R., Monteiro O. C., Silvestre A. J. // *Mater. Chem Phys*. 2014. Vol. 147. P. 563–571.
- 12 Anbalagan K. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 3821–3832.
- 13 Зима Т. М., Мальгин И. В. // *Неорг. материалы*. 2019. Т. 55, № 3. С. 290–297.

