

УДК 541.45/.459;542.06

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ SnO ИЗ АММИАЧНОЙ СУСПЕНЗИИ $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$

© 2015 г. С. А. Кузнецова, А. А. Пичугина, В. В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет

e-mail: alina.com9@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2014 г.

Гидротермально-микроволновой обработкой аммиачной суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ получен порошок SnO, характеризующийся площадью удельной поверхности $2 \text{ м}^2/\text{г}$. Изучено влияние скорости роста давления в реакционной смеси синтеза SnO на морфологию его поверхности и фотокаталитическую активность. Установлено, что давление снижает время синтеза оксида и при этом не оказывает влияния на морфологию поверхности SnO и его фотокаталитическую активность в реакции фотодеградация метилового оранжевого.

DOI: 10.7868/S0002337X15040077

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноматериалов с контролируемой морфологией поверхности и преимущественной ориентацией роста граней кристалла является одним из ключевых факторов развития нанотехнологий [1, 2]. Поэтому большинство исследователей в последнее время занимается изучением влияния условий синтеза на структуру и морфологию поверхности веществ, в том числе SnO [3–5]. Данный оксид нашел широкое применение в качестве лазерных датчиков, анодного материала для литий-ионных аккумуляторов и фотокатализаторов [6–9]. Из известных способов получения SnO гидротермальный и гидротермально-микроволновой методы позволяют формировать структуры с различной ориентацией роста граней кристалла и морфологией поверхности [10–13]. Преимуществом гидротермальной обработки является высокая скорость роста крупных кристаллов и зародышеобразования, относительно невысокая температура синтеза, структурная однородность полученных веществ и т.д. [14, 15]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии давления в реакционной смеси на морфологию SnO и количество активных центров на его поверхности, способствующих изменению функциональных свойств.

В связи с этим в настоящей работе исследовалось влияние давления при получении SnO в условиях гидротермально-микроволнового синтеза из аммиачной суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ на морфологию его поверхности и фотокаталитическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аммиачную суспензию $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ получали путем растворения металлического олова в концентрированной соляной кислоте с последующим осаждением Sn^{2+} избытком 25%-ого раствора аммиака [9]. Полученную суспензию оксогидроксида олова(II) помещали в тефлоновый автоклав и подвергали гидротермально-микроволновой обработке (ГТМВ) в установке МС-6 Вольта с мощностью излучения 539 Вт в течение 5 мин со скоростью роста давления в автоклаве 3.3 кПа/с . Осадки отделяли центрифугированием с многократным промыванием дистиллированной водой и сушили при температуре 90°C .

С целью установления процессов образования SnO проводили термический анализ твердой фазы ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) суспензии в атмосфере аргона на приборе NETZSCH STA 449 при скорости нагрева 10°C/мин в интервале температур $25\text{--}1000^\circ\text{C}$. Энергию активации всех стадий процесса разложения рассчитывали по уравнению Ерофеева–Колмогорова [16].

Состав конечных продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α -излучения в интервале $10^\circ\text{--}90^\circ (2\theta)$ с шагом 0.02° и скоростью съемки 5 град/мин . Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных JSPDS. Площадь удельной поверхности образцов SnO оценивали с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStarII по низкотемпературной адсорбции паров азота (метод БЭТ). Морфологию поверхности исследовали при помощи сканирующего растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000 с приставкой QUAN-TAX для элементного анализа. ИК-спектры полу-

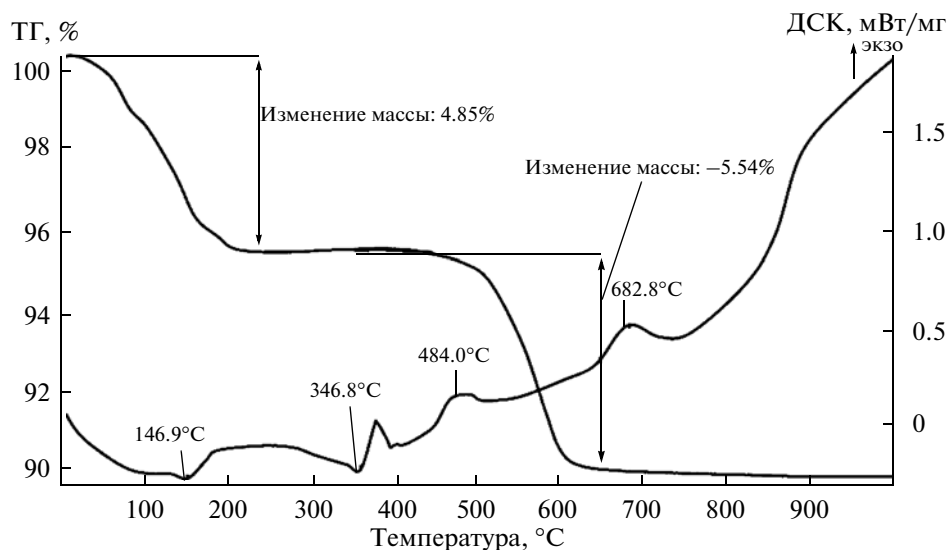


Рис. 1. Термограмма разложения $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в инертной атмосфере.

ченных образцов снимали на спектрофотометре Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer в диапазоне частот $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

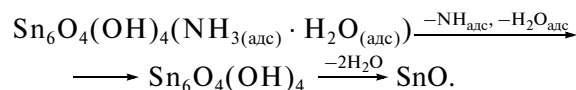
Фотокаталитическую активность синтезированных порошков SnO оценивали по модельной реакции фотодеградации азокрасителя метилового оранжевого. Порошок SnO смешивали с раствором метилового оранжевого в кварцевом стакане, для установления адсорбционно-десорбционного равновесия полученную смесь перемешивали в темноте. После чего реакционную смесь помещали под ультрафиолетовую I₂-эксилампу с $\lambda = 342\text{ нм}$ и подвергали УФ-обработке в течение часа при постоянном перемешивании, и каждые 10 мин отбирали аликвоту, которую центрифугировали для отделения осадка и измеряли оптическую плотность маточного раствора. Концентрацию метилового оранжевого устанавливали спектрофотометрически на спектрофотометре марки ПЭ-5400 УФ по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 461\text{ нм}$. Пределы допускаемой абсолютной погрешности пропускания $\pm 0.5\%$.

Состав продуктов фоторазложения метилового оранжевого после УФ-обработки определяли при помощи высокоэффективного жидкостного хроматографа ВЭЖХ Surveyor с автодозатором и МС-детектором "LCQ Advantage MAX". Разделение компонентов осуществляли на колонке HyperSil Gold, заполненной сорбентом с обращенной фазой (C_{18}), привитой на силикагель, с зернением 5 мкм. В качестве элюентов использовали раствор муравьиной кислоты (0.1 мас. %) и ацетонитрил (100 мас. %). Скорость потока элюента составляла 0.5 л/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам термического анализа, процесс разложения твердой фазы суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в атмосфере аргона протекает в две стадии (рис. 1). Первая стадия в интервале температур $25\text{--}230^\circ\text{C}$ сопровождается одним эндотермическим эффектом при $t = 146.9^\circ\text{C}$. Низкое значение энергии активации (42.49 кДж/моль) данного процесса может свидетельствовать об удалении адсорбированных молекул воды и аммиака, оставшихся после сушки $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Промежуточный продукт этой стадии по результатам РФА соответствует составу $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Согласно уравнению и кривой Ерофеева–Колмогорова, вторая стадия процесса разложения в интервале температур $250\text{--}650^\circ\text{C}$ характеризуется эндотермическим (346.8°C) и экзотермическим (484.0°C) эффектами. Величина энергии активации данного процесса значительно больше и составляет 178.12 кДж/моль , что свидетельствует о разрушении химических связанных OH-групп в соединении.

Таким образом, процесс разложения $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ при скорости роста температуры 10°C/мин с образованием SnO за 60 мин при температуре 600°C может быть представлен схемой:



Ранее установлено [9], что для формирования из аммиачной суспензии оксигидроксида олова(II) оксида олова(II), обладающего высокой фотокаталитической активностью, требуется вре-

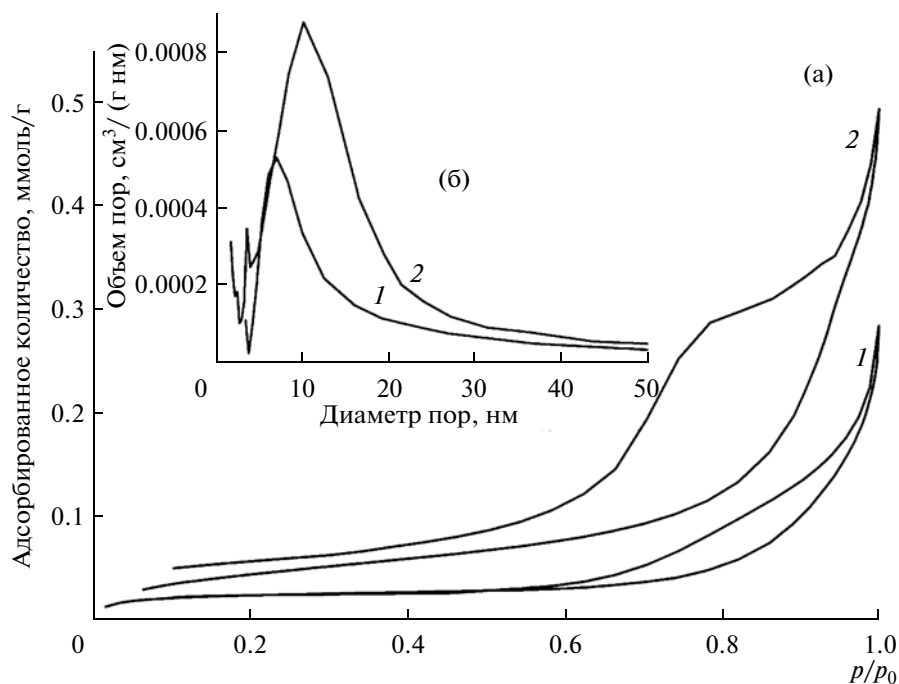


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные кривые (б) распределения пор по размерам образцов SnO, полученных: 1 – 15 мин в микроволновых условиях; 2 – 5 мин в ГТМВ-условиях.

мя микроволновой обработки не менее 15 мин при мощности излучения 539 Вт. Полученный в этих условиях образец SnO, несмотря на низкую площадь удельной поверхности $3 \text{ м}^2/\text{г}$, высоко активен в реакции фотодегradации азокрасителя

метилового оранжевого, что может быть связано с формой, объемом и размером пор [9]. Как видно из рис. 2, кривые 1, образец SnO представляет собой мезопористую структуру с неоднородной формой пор объемом $8 \times 10^{-4} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{нм})$ и широким распределением диаметра пор по размерам от 5 до 20 нм.

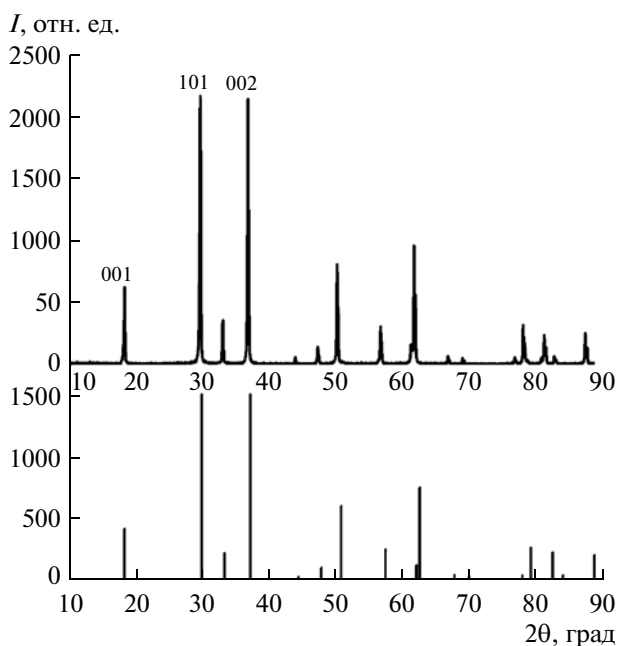


Рис. 3. Рентгенограмма образца SnO, полученного за 5 мин ГТМВ-обработки.

В настоящей работе показано, что время получения SnO может быть снижено за счет проведения микроволнового синтеза под давлением. По данным РФА уже за 5 мин гидротермально-микроволновой обработки со скоростью роста давления в автоклаве 3.3 кПа/с и мощности излучения 539 Вт формируется порошок сине-черного цвета, идентифицированный как SnO тетрагональной структуры с параметрами решетки $a = b = 3.804 \text{ нм}$, $c = 4.837 \text{ нм}$ и размером области когерентного рассеяния 57 нм по направлению роста граней кристалла [002] и 49 нм – [101] (рис. 3).

Как и в случае образца SnO, синтезированного микроволновой обработкой в течение 15 мин, данный оксид имеет небольшую площадь удельной поверхности $2 \text{ м}^2/\text{г}$, близкий объем и размер пор. Согласно петле гистерезиса, представленной на кривой адсорбции–десорбции азота, полученный оксид представляет собой мезопористый адсорбент с неоднородной формой пор (рис. 2а, кривая 2). Из приведенной на рис. 2б дифференциальной кривой распределения пор по размерам

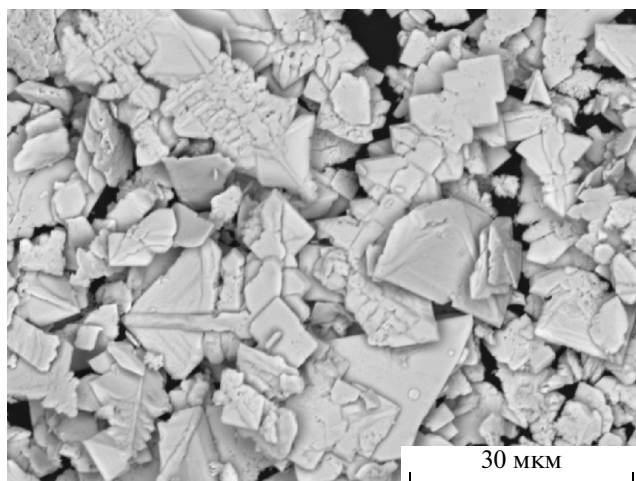


Рис. 4. Микрофотография SnO, полученного за 5 мин ГТМВ-синтеза.

2 видно, что он характеризуется наличием в своей структуре пор объемом $6 \times 10^{-4} \text{ см}^3/(\text{г нм})$ с распределением по диаметру 5–20 нм.

По результатам растровой электронной микроскопии SnO представляет собой пластинчатые частицы в виде осколков нерегулярной формы с преобладанием агломератов размером 5–6 мкм и крупных частиц размером до 15 мкм (рис. 4).

Методом ИК-спектроскопии установлено, что при хранении вышеуказанного SnO на воздухе на его поверхности присутствуют адсорбированные из воздуха молекулы воды и кислорода. Полосы поглощения в области $3450\text{--}2350 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о колебаниях адсорбированных молекул воды (валентные ν - и деформационные δ -колеба-

ния связей OH-групп). Полосы поглощения в области $1650\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$ соответствуют адсорбированным молекулам кислорода с координационно-ненасыщенными атомами олова на поверхности оксида. В спектре этого образца присутствует полоса поглощения при 1407.4 см^{-1} , которую, согласно литературным данным [17–19], можно отнести к колебаниям связей с адсорбированными молекулами H_2O и O_2 (рис. 5, кривая 1). Доказательством того, что эти колебания связей соответствуют физически адсорбированным молекулам, является изменение их интенсивности в ИК-спектрах до полного исчезновения после термообработки исследуемых образцов при $t = 100^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 2).

Исследование фотокаталитической активности показало, что сорбционную способность данный образец проявляет по отношению к метиловому оранжевому. После часовой темновой подготовки суспензии на его поверхности сорбируется до 35 мас. % метилового оранжевого. Дальнейшее УФ-облучение в течение 60 мин приводит к деструкции последнего на 95%. Анализ хромато-масс-спектрометрии показал, что после проведения фотокаталитической обработки метилового оранжевого в присутствии образца SnO основными продуктами распада молекулы метилового оранжевого являются положительно заряженные частицы с молекулярными массами 224, 196, 151 предположительно состава, представленного на рис. 6.

Полученные данные указывают на то, что при прочих равных условиях, давление при гидротермально-микроволновом синтезе SnO из аммиачной суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ оказывает влияние на время синтеза.

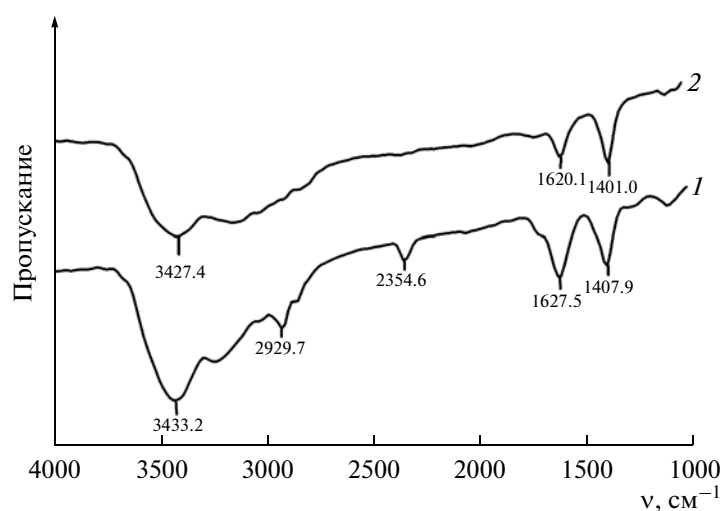


Рис. 5. ИК-спектры порошка SnO, полученного за 5 мин до (1) и после (2) термообработки.

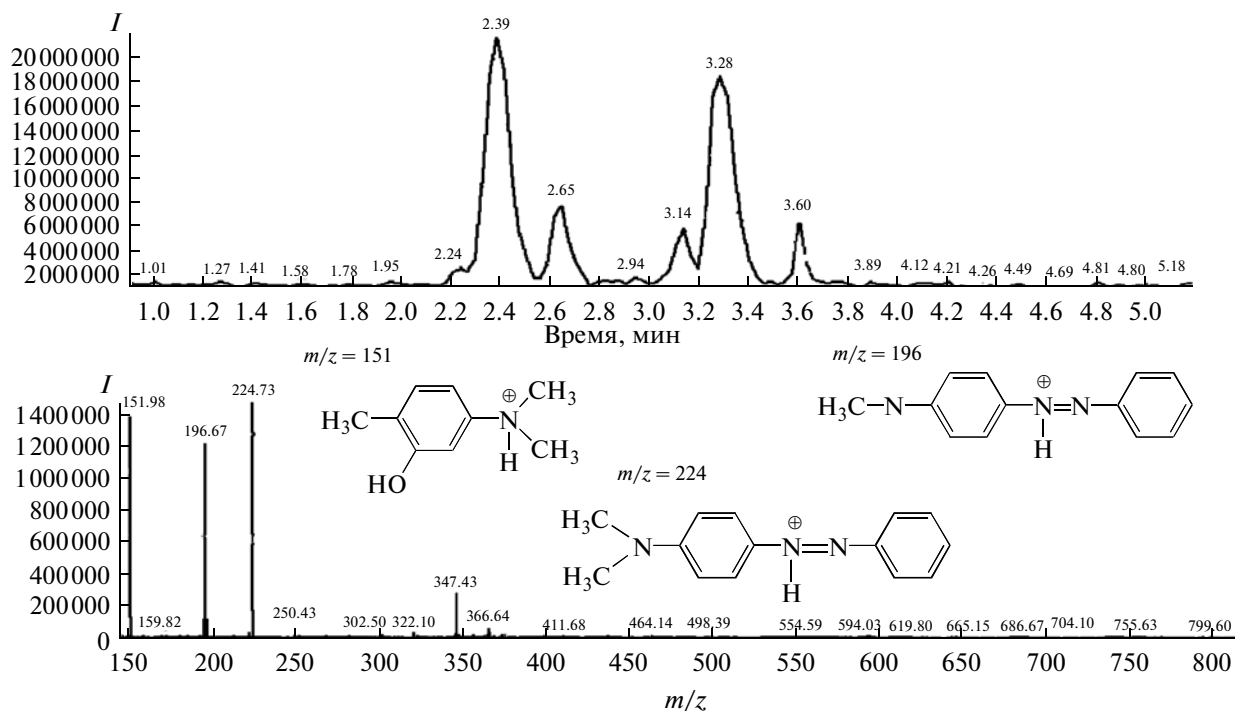


Рис. 6. ВЭЖХ-МС положительно заряженных частиц, образовавшихся после распада молекулы метилового оранжевого после УФ-облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что повышение давления при микроволновом синтезе SnO из аммиачной суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ приводит к сокращению времени синтеза. При скорости роста давления в автоклаве 3.3 кПа/с и мощностью микроволнового излучения 539 Вт время синтеза SnO уменьшается в 3 раза. Следует отметить, что при этом образуется SnO, не уступающий по фотокаталитическим свойствам оксиду, полученному микроволновым способом и характеризующемуся близкой морфологией поверхности [9].

Работа выполнена в рамках государственного задания № 1432 Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X., Yang Y.J., Jao J.N. Controlled Synthesis of Multi-Shelled Transition Metal Oxide Hollow Structures Through One-Pot Solution Route // *Chin. Chem. Lett.* 2013. V. 24. P. 1–6.
2. Hassan Farooq M., Riaz Hassian, Linge Zhang, Aslam I., Tanveer M., Shah M.W., Zubair Iqbal. Fabrication, Characterization and Magnetic Properties of Mn-doped SnO Nanostructures Via Hydrothermal Method // *Mater. Lett.* 2014. V. 131. P. 350–353.
3. Zubair Iqbal M., Fengping Wang, Ting Feng, Hailei Zhao, Yasir Rafique M., Rafi-ud-Din, Hassan Farooq, Qurat ulain Javed, DilFaraz Khan. Facile Synthesis of Self-assembled SnO Nano-Square Sheets and Hydrogen Absorption Characteristics // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. P. 3902–3907.
4. Sheng-Chang Wang, Ray Kuang Chiang, Din-jie Hu. Morphological and Phase Control of Tin Oxide Single-Crystals Synthesized by Dissolution and Recrystallization of Bulk SnO powders // *J. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 2447–2451.
5. Ying Liang, Huiwen Zheng, Bin Fang. Synthesis and Characterization of SnO with Controlled Flower Like Microstructures // *Mater. Lett.* 2013. V. 108. P. 235–238.
6. Hu Y., Xu K., Kong L., Jiang H., Zhang L., Li C. Flame Synthesis of Single Crystalline SnO Nanoplatelets Lithium-Ion Batteries // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 242. P. 220–225.
7. Uchiyama H., Hosono E., Honma I., Zhou H.S., Imai H. A Nanoscale Meshed Electrode of Single-Crystalline SnO for Lithium-Ion Rechargeable Batteries // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 52–55.
8. Yang J., Takeda Y., Imanishi N., Xie T.Y., Yamamoto O. Morphology Modification and Irreversibility Compensation for SnO Anodes // *J. Power Source.* 2001. V. 97–98. P. 216–218.
9. Кузнецова С.А., Пичугина А.А., Козик В.В. Микроволновой синтез фотокаталитически активного материала на основе SnO // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 4. С. 418–422.
10. Jeong Ho Shin, Jae Yong Song, Young Heon Kim, Hyum Min Park. Low Temperature and Self-Catalytic Growth

- of Tetragonal SnO Nanobranched // *Mater. Lett.* 2010. V. 64. P. 1120–1122.
11. *Kangkang Men, Jiajia Ning, Quanqin Dai, Dongmei Li, Bingbing Liu, William W. Yu., Bo Zou.* Synthesis of SnO Crystals with Shape Control Via Ligands Interaction and Limited Ligand Protection // *Colloids Surf. A.* 2010. V. 363. P. 30–34.
 12. *Gieffers H., Parsch F., Wortmann G.* Structural Study of SnO at High Pressure // *Physica B.* 2006. V. 373. P. 76–81.
 13. *Zubair Iqbal M., Fengping Wang, Rafi-ud-Din, Yasir Rafique M., Quarat-ul-ain Javed, Asad Ullah, Hongmei Qiu.* Synthesis of Novel Clinopinacoid Structure of Stannous Oxide and Hydrogen Absorption Characteristics // *Mater. Lett.* 2012. V. 78. P. 50–53.
 14. *Балахонов С.В., Иванов В.К., Баранчиков А.В., Чурагулов Б.Р.* Сравнительный анализ физико-химических свойств наноматериалов на основе оксидов ванадия, получаемых гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. № 4. С. 66–74.
 15. *Byrappa K., Yoshimura M.* Handbook of Hydrothermal Technology. N.Y.: William Andrew Publishing, 2001. 870 p.
 16. *Фялко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1981. 108 с.
 17. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
 18. *Давыдов А.А.* ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
 19. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 456 с.