

На правах рукописи



Михайлов Алексей Александрович

Формирование наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук
Приходченко Петр Валерьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кецко Валерий Александрович,
ведущий научный сотрудник, ИОНХ РАН

доктор химических наук
Крутько Дмитрий Петрович,
старший научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное Государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Защита состоится 16 мая 2012 года в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета
Д 002.021.01. в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан 16 апреля 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01.
кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Покрытия на основе оксидов олова и сурьмы представляют большой научный и практический интерес. Такие характеристики, как прозрачность, полупроводниковые свойства и относительно низкая стоимость обуславливают использование данных соединений в качестве компонентов широкого спектра устройств и материалов. Так, диоксид олова находит широкое применение в качестве электродного материала в солнечных батареях, компонента в светоиспускающих диодах, жидкокристаллических дисплеях, в транзисторах и так называемых «умных окнах», а также является активным материалом в газовых сенсорах. Оксиды сурьмы используются в качестве ультрафиолетовых фильтров, ингибиторов пламени в составе пластиков и тканей, флокулянтов при производстве титана. Наиболее широко оксиды сурьмы применяются как допирующие агенты в составе допированного сурьмой диоксида олова (antimony-doped tin oxide, АТО), обеспечивая хорошую проводимость данного материала. Объемы производства материалов на основе АТО ежегодно возрастают в связи с его более низкой стоимостью по сравнению с допированным индием диоксидом олова и другими аналогами.

В литературе описаны различные способы получения покрытий на основе наноразмерных оксидов олова и сурьмы. Известные «мокрые» методы формирования пленок оксидов олова и сурьмы как правило основаны на использовании хлорсодержащих- или алкоксипрекурсоров, осуществляются из кислых растворов с последующей термической обработкой и могут применяться только для кислотоустойчивых субстратов. Большинство «сухих» методов заключается в осаждении готовых стабилизированных нанокристаллических дисперсий оксида на поверхность подложки и неприменимы в тех случаях, когда субстратом являются нано или микроразмерные частицы. В связи с этим, разработка новых методов формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы представляется актуальной.

Цель и задачи работы. Цель исследования заключается в разработке метода формирования покрытий на основе оксидов олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать метод формирования наноразмерных пленок пероксостанната и пероксоантимоната на поверхности частиц оксида графена (GO). Найти условия кристаллизации оксидов сурьмы и олова из соответствующих прекурсоров на поверхности частиц GO.
2. Синтезировать образцы указанных композитных материалов и охарактеризовать их морфологию и состав различными физическими и химическими методами.

3. Исследовать равновесия в водных растворах гидроксоантимонатов щелочных металлов.
4. Разработать метод формирования прозрачного проводящего покрытия на основе допированного сурьмой диоксида олова из основных пероксидсодержащих прекурсоров на поверхности различных минералов.

Объекты исследования. Объектами исследования в данной работе являлись водно-пероксидные растворы гидроксосоединений олова(IV) и сурьмы(V), а также образцы различных субстратов (оксида графена, мусковита, силикагеля, каолина, кальцита, ниобата лития и сепиолита), выделенные из указанных растворов после осаждения на их поверхности соответствующего пероксидсодержащего прекурсора. Кроме того, объектами исследований, проведенных в диссертационной работе, были водные растворы гидроксоантимоната натрия при различных значениях pH, а также кристаллические гидроксоантимонаты щелочных металлов.

Научная новизна. Разработан новый метод формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы, а также АТО, который основан на использовании соответствующих пероксидсодержащих прекурсоров и осуществляется из основных растворов. Взаимодействие пероксида водорода с гидроксосоединениями олова(IV) и/или сурьмы(V) обеспечивает формирование и стабилизацию золя пероксопрекурсора и обеспечивает его равномерное и преимущественное осаждение на поверхности субстрата.

Данным методом впервые получены и охарактеризованы образцы композитных материалов на основе GO, в которых пероксосоединения олова(IV) и сурьмы(V), соответственно, образуют равномерное наноразмерное покрытие на поверхности частиц GO. Установлено, что в условиях просвечивающего электронного микроскопа в данных образцах происходит частичная кристаллизация диоксида олова и оксида сурьмы Sb_6O_{13} , соответственно, на поверхности частиц GO.

Температурная обработка образца *GO-пероксостаннат* в инертных условиях при 600°C приводит к полной кристаллизации прекурсора и формированию сплошного равномерного покрытия диоксида олова со средним размером частиц 5 нм на поверхности GO; при нагревании образца до 800°C в инертных условиях наблюдается образование элементарного олова. При нагревании образца *GO-пероксоантимонат* происходит постепенное восстановление сурьмы и формирование на поверхности частиц GO кристаллических оксида сурьмы(III) и элементарной сурьмы Sb(0). Частицы элементарной сурьмы и оксидов сурьмы Sb_6O_{13} и Sb_2O_3 на поверхности GO получены впервые.

Впервые получены и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенографии порошка, термогравиметрии (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) гидроксоантимонаты

калия и цезия, а также исследованы методом электроспрей масс-спектрометрии высокого разрешения водные растворы гидроксоантимоната натрия. Установлено, что в водных растворах гидроксо соединений сурьмы(V) существует равновесие между мономерными и димерными антимонатами и антимонатами большей ядерности, причем моно и биядерные гидроксокомплексы сурьмы(V) преобладают в водных растворах в широком диапазоне pH (4-10).

Впервые получено прозрачное проводящее покрытие АТО из пероксидсодержащих основных растворов на различных (в том числе, кислотонеустойчивых) минералах.

На защиту выносятся:

- Результаты исследования морфологии и состава покрытий оксидов олова и сурьмы и соответствующих пероксидсодержащих прекурсоров на различных субстратах методами сканирующей (СЭМ), и просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии, рентгенофотоэлектронной (РФЭС), колебательной спектроскопии, рентгенографии порошка, ТГА, ДСК и химического анализа.
- Результаты исследования термических превращений пероксидсодержащих прекурсоров на поверхности ГО на воздухе и в инертных условиях.
- Результаты исследования равновесия в водных растворах гидроксоантимонатов щелочных металлов по данным электроспрей масс-спектрометрии высокого разрешения. Кристаллическая структура гидроксоантимонатов щелочных металлов по данным РСА.
- Метод формирования прозрачных проводящих покрытий на основе АТО из пероксидсодержащих основных растворов.

Практическая значимость работы. Результаты работы могут быть использованы для получения композитных материалов на основе наноразмерных оксидов сурьмы и олова и АТО. Основность исходного раствора прекурсора позволяет наносить оксидные покрытия на материалы, неустойчивые в кислых средах.

Результаты, полученные в данной работе при изучении равновесий в водных растворах гидроксоантимонатов, имеют значение для геохимии и химии окружающей среды, а использованные методические подходы могут применяться для исследования аналогичных систем других элементов.

Композитный материал на основе оксида графена, частицы которого покрыты наноразмерной пленкой оксида сурьмы или олова, представляется перспективным в качестве анодного материала для литий-ионных батарей. Разработанный метод формирования наноразмерных покрытий может быть распространен на оксиды других элементов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на V конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 1 – 30 ноября 2010 г.), EISS-1

First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (Манчестер, 11 – 14 апреля, 2011), I конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 19-21 апреля 2011 г.), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 6 – 11 июня 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 25 – 30 сентября 2011 г.), VI Всероссийской конференции молодых учёных, студентов и аспирантов с международным участием Менделеев-2012 (Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ, из них 3 в журналах, рекомендуемых ВАК РФ к опубликованию, и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнена экспериментальная работа по исследованию условий образования и получению наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы и АТО на различных субстратах, получены золи соответствующих пероксидсодержащих прекурсоров и синтезирован оксид графена, выполнена подготовка образцов для исследований, синтез монокристаллов гидроксоантимонатов щелочных металлов, пригодных для проведения РСА, проведены обработка и анализ полученных данных, подготовлены материалы для публикаций.

Связь работы с научными программами. Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 08-03-00537, 09-03-12151, 09-03-92476, 11-03-12131, 11-03-92478, 11-03-00551), Министерством образования и науки Российской Федерации (ГК-16.740.11.0428) и Сингапурским национальным исследовательским фондом.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии. Работа изложена на 103 страницах и содержит 11 таблиц, 34 рисунка. Список цитируемой литературы включает 170 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования. В **литературном обзоре** обсуждаются известные к настоящему времени методы получения прозрачных проводящих покрытий на основе допированного диоксида олова и способы их нанесения на различные субстраты, обсуждаются ограничения в применении описанных в литературе методов и обосновывается актуальность данной работы.

В **экспериментальной части** приведены методики получения оксида графена, синтеза гидроксо соединений олова и сурьмы и соответствующих пероксидсодержащих прекурсоров. Описана методика получения гидроксоантимонатов щелочных металлов, а также всех исследуемых образцов композитных материалов. Приведены

характеристики использованных реагентов и результаты химического анализа для синтезированных соединений.

Оксид графена синтезировали по модифицированному методу Хаммерса окислением расширенного графита [Zhou X. *et al. J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. PP. 10842–10846]. Частицы оксидов сурьмы и олова осаждали из пероксидсодержащих растворов прекурсоров добавлением этилового спирта или его смеси с диметиловым эфиром. Полученную массу отделяли от жидкой фазы центрифугированием, промывали спиртом и диэтиловым эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе.

В качестве основных методов исследования использовали методы химического анализа (определение содержания олова, сурьмы, активного кислорода), рентгенофазового анализа (РФА)¹ (дифрактометр Bruker D8 Advance), PCA² (дифрактометр Bruker SMART APEX II), ТГА¹ (Thermobalance, TG50 Mettler, Toledo), ДСК¹ (дифференциальный сканирующий калориметр DSC 822 Mettler, Toledo), ИК- (ИК-Фурье-спектрометр Bruker EQUINOX 55) и раман-спектроскопии (раман-спектрометр с монохроматором SPEX и лазером Spectrophysics 165), РФЭС¹ (рентгенофотоэлектронный спектрометр Kratos Axis Ultra), СЭМ (сканирующие электронные микроскопы высокого разрешения FEI Sirion¹ и Carl Zeiss AG NVision 40 с возможностью микроанализа методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), сканирующий-просвечивающий электронный микроскоп MagellanMT 400L¹), ПЭМ³ (просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM-2100F), АСМ¹ (микроскоп Nanoscope Dimension 3100), электроспрей масс-спектрометрию¹ (спектрометр Agilent 6520 (Q-TOF).

Обсуждение результатов.

1. Получение наноразмерного покрытия на основе диоксида олова из пероксидсодержащих прекурсоров на оксиде графена.

В последнее время проявляется значительный интерес к графену и его производным, в том числе к получению оксидных покрытий на поверхности ГО. В данной работе, оксид графена использовали в качестве субстрата. Раствор прекурсора – пероксостанната тетраметиламмония (ТМА) получали растворением свежесажденного гидроксида олова(IV) в 25% водном растворе ТМА с последующей фильтрацией и добавлением пероксида водорода. Процесс осаждения пероксостанната на поверхности субстрата осуществляли путем добавления избытка этанола к суспензии ГО в водно-пероксидном растворе пероксостанната. В проведенных ранее исследованиях было показано, что размер и состав наночастиц пероксостанната, получаемых осаждением из водно-пероксидных растворов, определяется концентрацией пероксида водорода и олова(IV); поэтому растворы готовили таким

¹ Исследования выполнены в Еврейском университете в Иерусалиме (The Hebrew University of Jerusalem).

² Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. А.В. Чураковым (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН).

³ Исследования выполнены в Технологическом университете в Сингапуре (Nanyang Technological University).

образом, чтобы концентрация пероксида водорода и олова(IV) в системе перед осаждением составляла, примерно 17% и 0.08 М, соответственно. Полученный после осаждения пероксостанната продукт отделяли центрифугированием, промывали этанолом и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме-эксикаторе. В дальнейшем исследовали образцы оксида графена с покрытием пероксостанната до (GO-SnOOH) и после температурной обработки (GO-SnO₂) в инертных условиях (аргон, вакуум) и на воздухе.

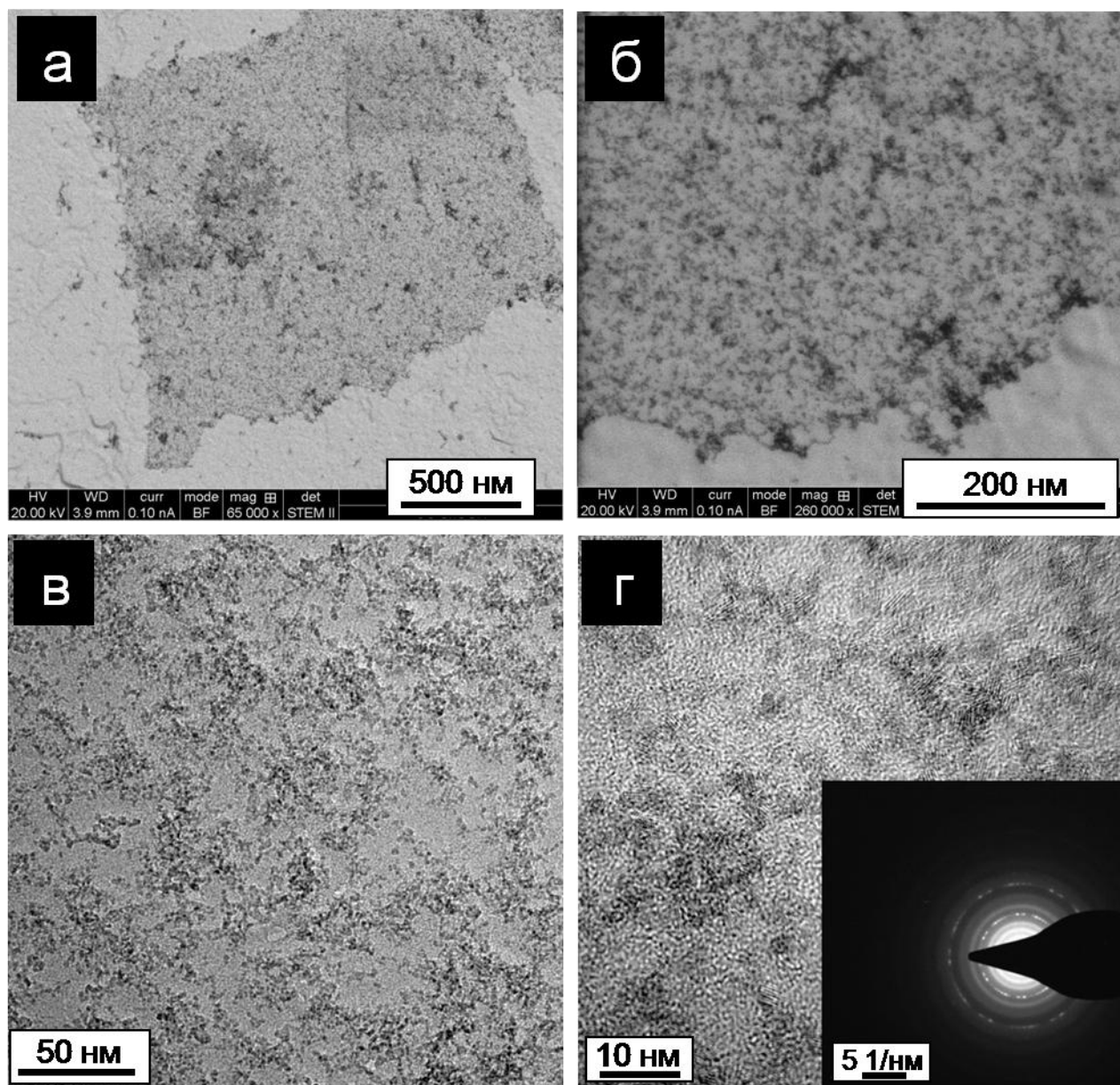


Рис.1. Изображения СПЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) частиц оксида графена с покрытием пероксостанната. Электронная дифракция выделенной области (г).

Полученные методом сканирующей-просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) изображения (рис. 1а и 1б) демонстрируют сплошное равномерное покрытие наночастиц пероксостанната на поверхности частиц оксида графена в образце GO-SnOOH, что подтверждается результатами элементного анализа методом ЭДРС (EDX). По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

(рис. 1в и 1г) на поверхности исследуемых частиц GO присутствуют кристаллы диоксида олова размером около 3 нм, которые равномерно распределены по поверхности. По-видимому, воздействие мощного электронного пучка в условиях высокого вакуума в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения приводит к локальному разогреву образца и способствует частичной кристаллизации диоксида олова из пероксостанната.

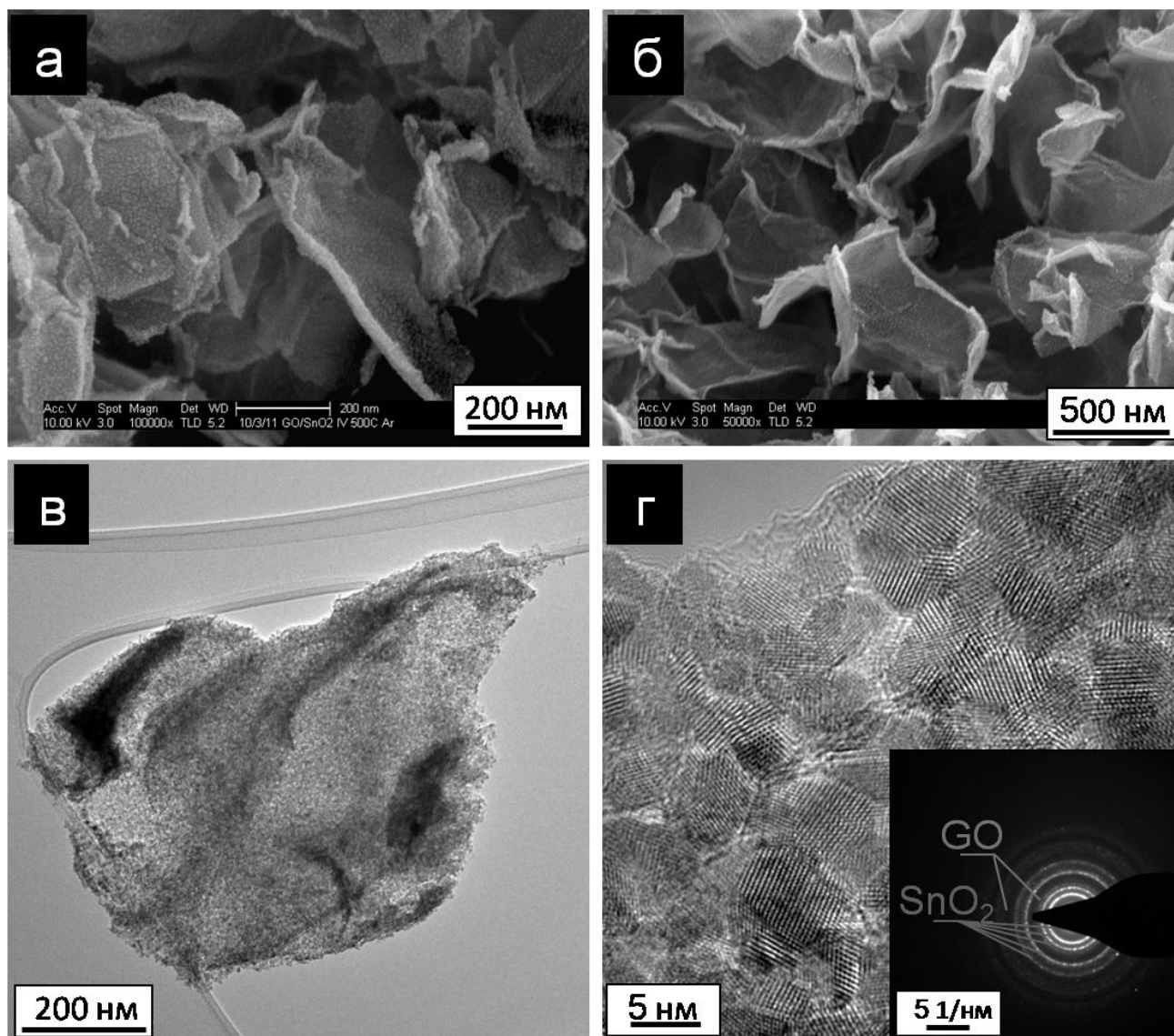


Рис. 2. Изображения СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) частиц оксида графена с покрытием пероксостанната, прогретых в атмосфере аргона при 600°C (образец $GO-SnO_2$). Электронная дифракция выделенной области (г).

В результате последующей термической обработки при 600°C образца $GO-SnOOH$ в инертных условиях по данным электронной микроскопии (рис. 2) происходит полная кристаллизация пероксидсодержащего прекурсора с образованием наночастиц диоксида олова размером около 5 нм, которые формируют сплошное покрытие на поверхности GO. Это показывает, что в исходном образце $GO-SnOOH$ помимо видимых в ПЭМ отдельных наночастиц диоксида олова на поверхности частиц GO существует сплошное аморфное, прозрачное в условиях эксперимента ПЭМ высокого

разрешения покрытие пероксостанната, которое является прекурсором для частиц SnO_2 , образующихся при нагревании.

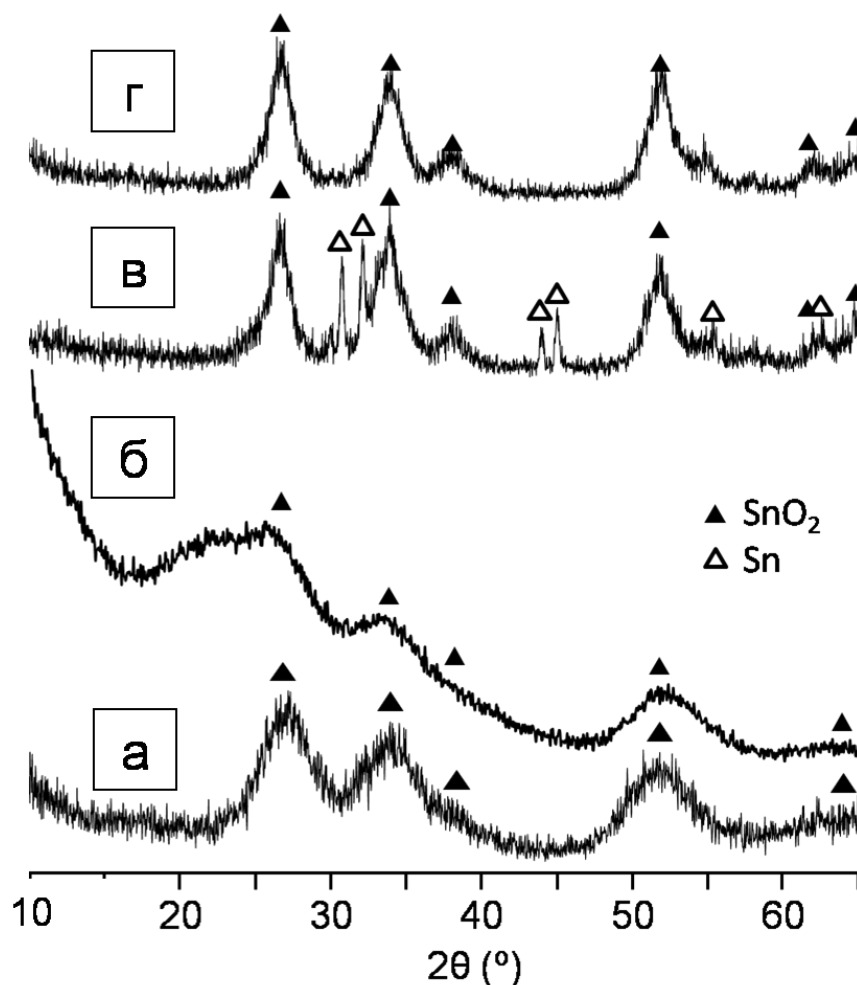


Рис. 3. Результаты РФА образцов ксерогеля пероксостанната ТМА (а), GO-SnOOH (б), GO-SnO_2 , прокаленных при 500°C в вакууме (в) и аргоне (г).

По данным рентгенографии порошка (рис. 3), частицы пероксостанната ТМА, также как и образцы GO-SnOOH и GO-SnO_2 , содержат кристаллический SnO_2 (касситерит), причем рассчитанный по уравнению Шерера размер кристаллитов покрытия на GO возрастает при температурной обработке от 2.5 до 5 нм. Ранее было установлено, что полученные аналогичным методом наночастицы пероксостанната калия рентгеноаморфны. Это позволяет предполагать, что кристаллизация диоксида олова в образцах GO-SnOOH , т.е. на поверхности частиц оксида графена, а также собственно пероксостанната ТМА происходит вследствие взаимодействия рентгеновского излучения с исследуемым материалом, который содержит летучий катион ТМА и вследствие этого менее стабилен по сравнению с пероксостаннатом калия. Увеличение температуры до 500°C в условиях вакуума приводит к частичному восстановлению диоксида олова на поверхности GO до элементарного состояния. По-видимому, образование металлического олова при высоких температурах в инертных условиях является результатом взаимодействия покрытия с оксидом графена.

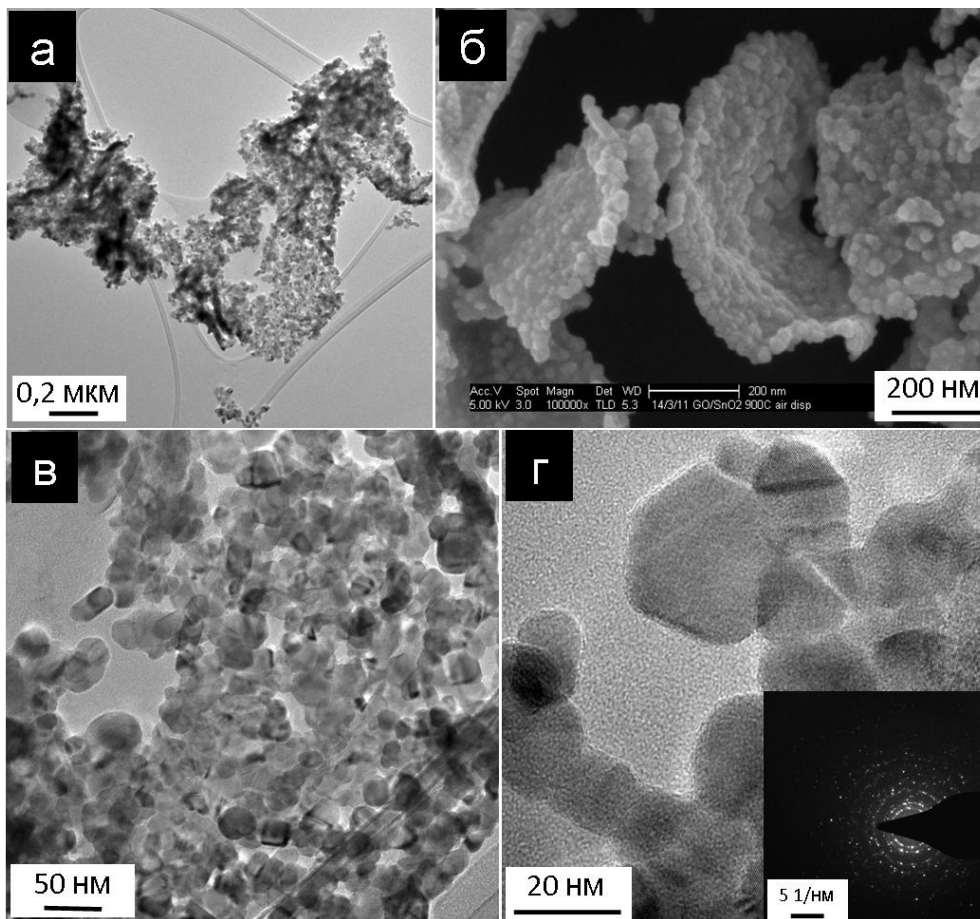


Рис.4. Изображения ПЭМ образца $GO-SnO_2$, прогретого при $600^\circ C$ на воздухе.

При нагревании образца $GO-SnOOH$ на воздухе происходит выгорание оксида графена и при температуре $600^\circ C$ образуются чешуйки, сформированные наночастицами диоксида олова размером до 20 нм (рис.4). Соотношение окисленного и неокисленного углерода в образце оксида графена с покрытием пероксостанната по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, уменьшается в процессе температурной обработки в инертных условиях: соотношение интенсивности сигналов $C 1S$, отвечающих окисленному и неокисленному углероду в рентгенофотоэлектронном спектре соответствующих образцов, снижается, что свидетельствует о частичном восстановлении GO.

Проведенные ранее исследования водно-пероксидных растворов гидроксоединений олова методом ЯМР ^{119}Sn позволяют предположить следующий механизм формирования наноразмерного покрытия пероксостанната на поверхности частиц GO (схема). Исходный раствор гексагидроксостанната ТМА с его высоким значением pH (более 12) содержит мономерные гексагидроксостаннат-анионы $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Введение в систему пероксида водорода за счет его кислотных свойств обеспечивает снижение pH до значения 8.4, что приводит к поликонденсации олова(IV) и образованию гидроксомостиковых олигомерных структур. Однако, протекающая одновременно реакция гидроксостанната с пероксидом водорода, при которой происходит замещение гидроксогрупп в координационной сфере атомов олова(IV)

гидропероксогруппами с образованием гидроперксостаннат-анионов $[\text{Sn}(\text{OOH})_x(\text{OH})_{6-x}]^{2-}$, препятствует полной поликонденсации прекурсора и тем самым стабилизирует золь. Недавно показано [M.V. Vener *et al. J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, p 13657], что для пероксида водорода характерны более прочные донорные водородные связи по сравнению с таковыми для воды, поэтому в основных условиях, когда значительная часть потенциальных акцепторов водородной связи депротонирована, координация гидропероксогрупп с частицами прекурсора, по-видимому, способна активировать частицы и увеличить их сродство к поверхности субстрата.

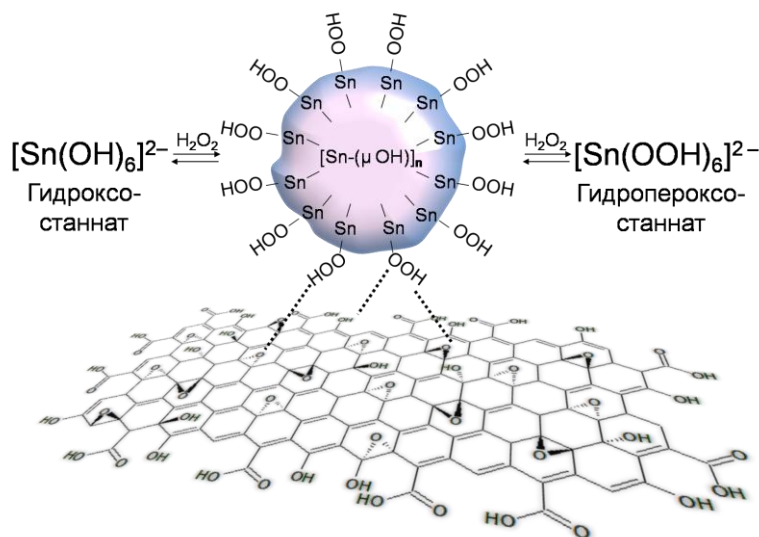


Схема. Образование наночастиц перксо-станната, стабилизация золь пероксидом водорода и осаждение на поверхности субстрата.

иона аммония в кристаллической структуре перкарбоната аммония не участвуют в образовании акцепторных водородных связей; таким образом, донорные связи пероксида водорода являются определяющими при формировании кристаллической структуры перкарбонатов.

Описанный выше механизм объясняет образование стабильного золя прекурсора и преимущественное равномерное осаждение частиц на поверхность субстрата

2. Химия водных растворов гидроксоантимонатов.

До настоящего времени систематических исследований водных растворов гидроксоантимонатов не проводилось. В отличие от гидроксостаннатов, исследование водных растворов гидроксоантимонатов методом ЯМР не эффективно, поэтому чтобы охарактеризовать равновесие в данных растворах использовались непрямые методы исследования.

В данной работе выделены и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, РСА, ИК-спектроскопии и термогравиметрии гидроксоантимонаты Na, K и Cs: $\text{K}_2[\text{Sb}(\text{O})(\text{OH})_5]$ - (1), $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – (2), $\text{Cs}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – (3), $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{OH})_8]$ – (4), причем соединения 1, 3 и 4 синтезированы и охарактеризованы впервые.

Предположение о возможном взаимодействии гидропероксогрупп с атомами кислорода на поверхности субстрата может быть проиллюстрировано на примере кристаллических структур пероксо-сольватов карбонатов (перкарбонатов) щелочных металлов и аммония, в которых молекулы пероксида водорода образуют только две донорные водородные связи с карбонат-анионами, и даже в присутствии

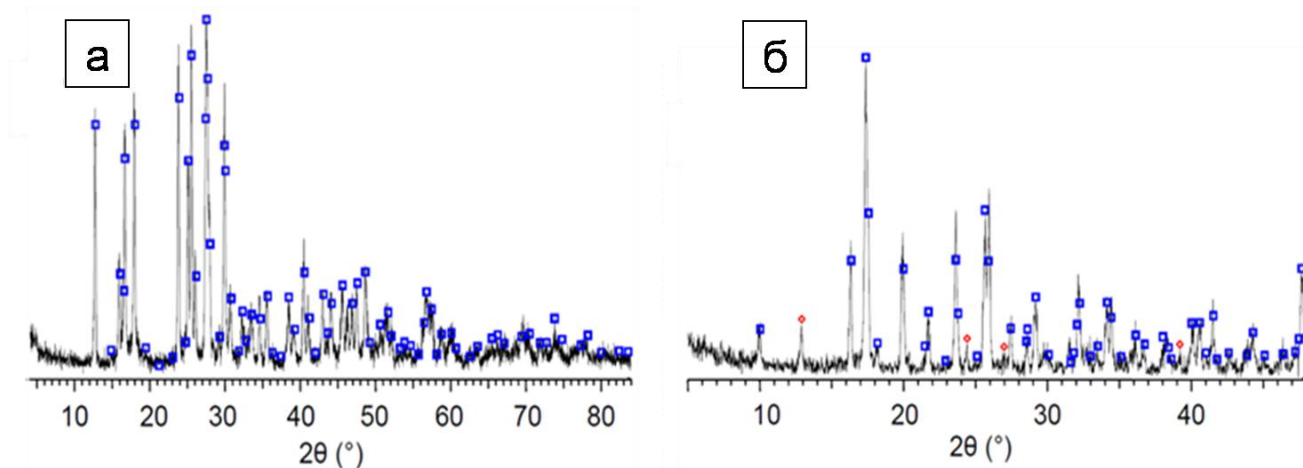


Рис. 5. Результаты РФА гидроксоантимонатов цезия $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$ (а) и калия $K_2[SbO(OH)_5]$ (б). Рефлексы основной фазы отмечены прямоугольниками.

Полученные гидроксоантимонаты калия и цезия хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из концентрированных растворов в качестве основной фазы, что подтверждается результатами рентгенографии порошков (рис. 5). Это позволяет предположить, что координационное строение Sb(V) в кристаллической структуре гидроксоантимонатов частично отражает координационное строение сурьмы в растворе. Димерный анион $[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]^{2-}$ в структуре гидроксоантимоната цезия **4** (рис. б) выделен и охарактеризован впервые. В отличие от изоэлектронного олова (IV), для которого при значениях рН, близких к нейтральному, характерно образование гидроксомостиковых димерных и полиядерных форм, сурьма(V) образует оксомостиковые димерные и полиядерные комплексы, что аналогично изоэлектронному теллуру(VI).

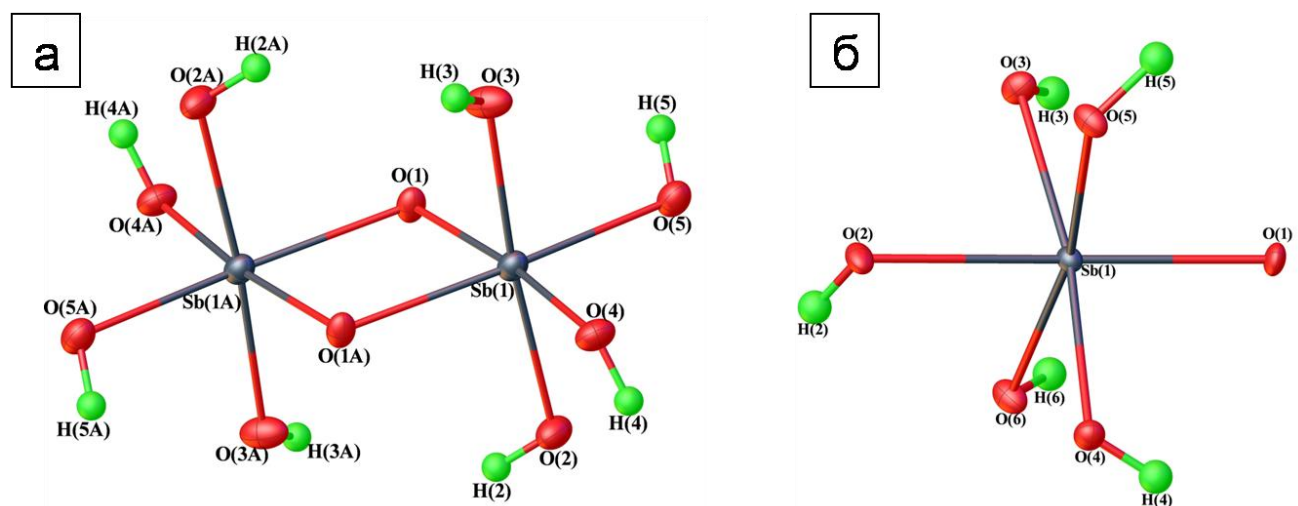


Рис.6. Структура гидроксоантимонат-анионов в $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$ (а) и $K_2[Sb(O)(OH)_5]$ (б), соответственно.

ИК-спектры гидроксоантимонатов **1-4** достаточно схожи. Полосы в диапазоне $400 - 800 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям координационного полиэдра атомов сурьмы(V) $\nu(\text{Sb}-\text{O})$, поглощение в области $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $\delta(\text{SbOH})$, а полосы в области $3000 - 3400 \text{ см}^{-1}$ – отвечают

валентным колебаниям гидроксогрупп $\nu(\text{O} - \text{H})$. ИК-спектр $\text{K}_2[\text{Sb}(\text{O})(\text{OH})_5]$ содержит дополнительные полосы поглощения при 1367 и 1467 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям $\text{Sb}=\text{O}$. Все полученные гидроксоантимонаты устойчивы к нагреванию до температуры $280 \text{ }^\circ\text{C}$.

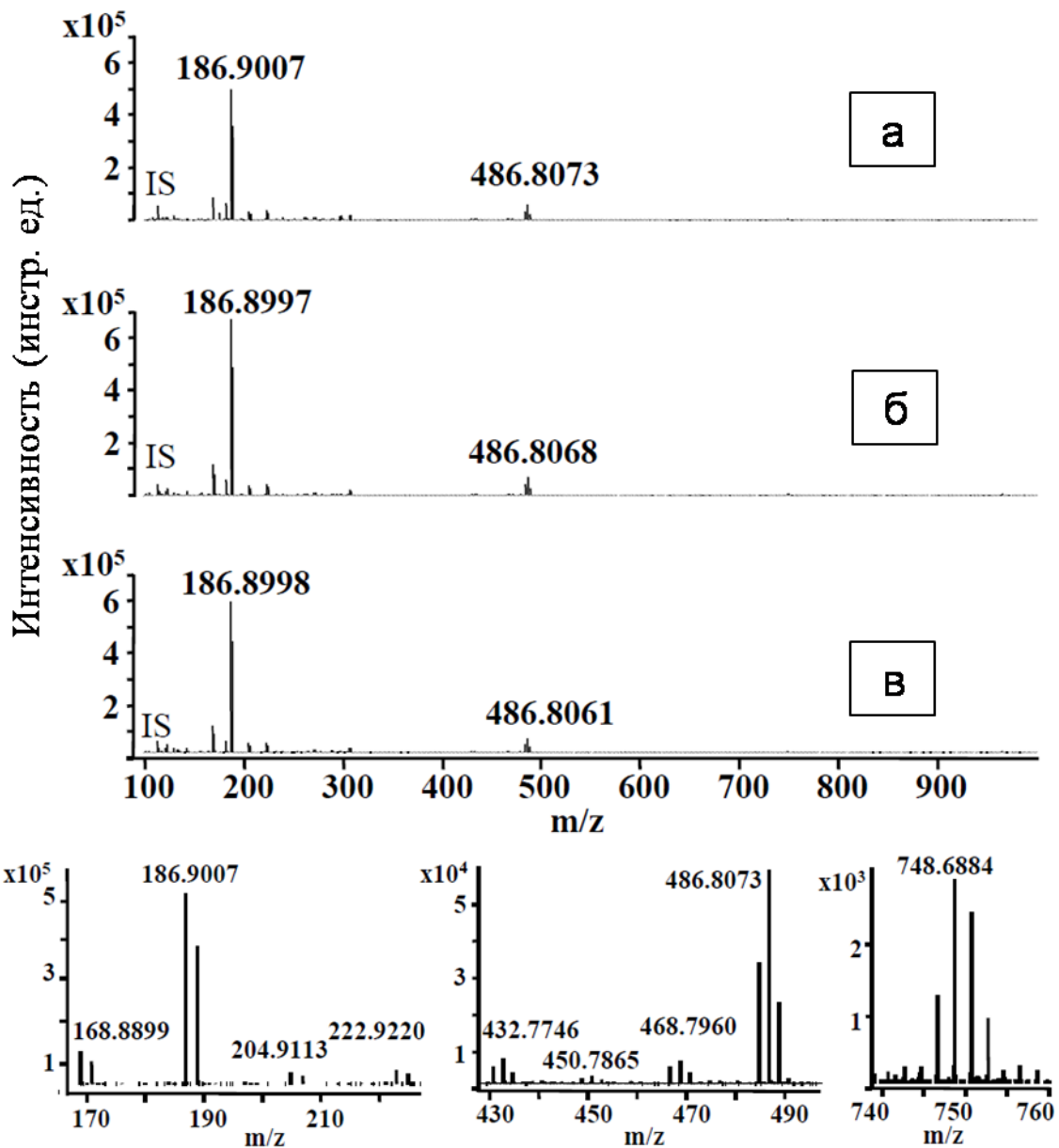


Рис.7. Электроспрей масс-спектры (ESI-MS, negative mode) 1 мМ водных растворов гидроксоантимоната натрия при pH 10 (а), 7 (б), 4 (в). В нижнем ряду представлены области спектра, отвечающие моно-, би- и трехъядерным антимонатам при pH 10.

Методом электроспрей масс-спектрометрии высокого разрешения исследованы разбавленные растворы (1 мМ) гидроксоантимоната натрия при различных значениях pH (4, 7, 10). В исследуемых растворах отсутствуют летучие органические соединения, которые при ионизации могут сильно изменять состав комплекса. Кроме того изменение условий ионизации (температура капилляра, напряжение, концентрация раствора) не сопровождается существенными изменениями в масс-спектрах. Это является косвенным подтверждением того, что масс-спектры отражают равновесие в

растворе гидроксоантимоната. Изучение полученных масс-спектров водных растворов гидроксоантимоната натрия (рис. 7) показывает, что в диапазоне значений pH 4-10 доминирующими в системе являются моно- и биядерный комплексы сурьмы(V), находящиеся в равновесии с трехъядерными гидроксокомплексами и антимонат-анионами большей ядерности, концентрация которых значительно меньше.

3. Получение наноразмерного покрытия на основе оксидов сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров на оксиде графена.

Результаты исследования методом Раман-спектроскопии ксерогеля пероксоантимоната, полученного из водно-пероксидных растворов, позволяют предполагать, что гидропероксогруппы в составе данного соединения координированы с атомами сурьмы(V). Интенсивная линия в раман-спектре пероксоантимоната при 868 см^{-1} , которую вероятно следует отнести к валентным колебаниям пероксогруппы $\nu(\text{O-O})$, смещена по сравнению с таковой для спектров сольватированного и свободного пероксида водорода (880 см^{-1}), и совпадает по значению волнового числа для кристаллического гексагидропероксоантимоната натрия, в котором все гидропероксогруппы координированы с атомами олова(IV).

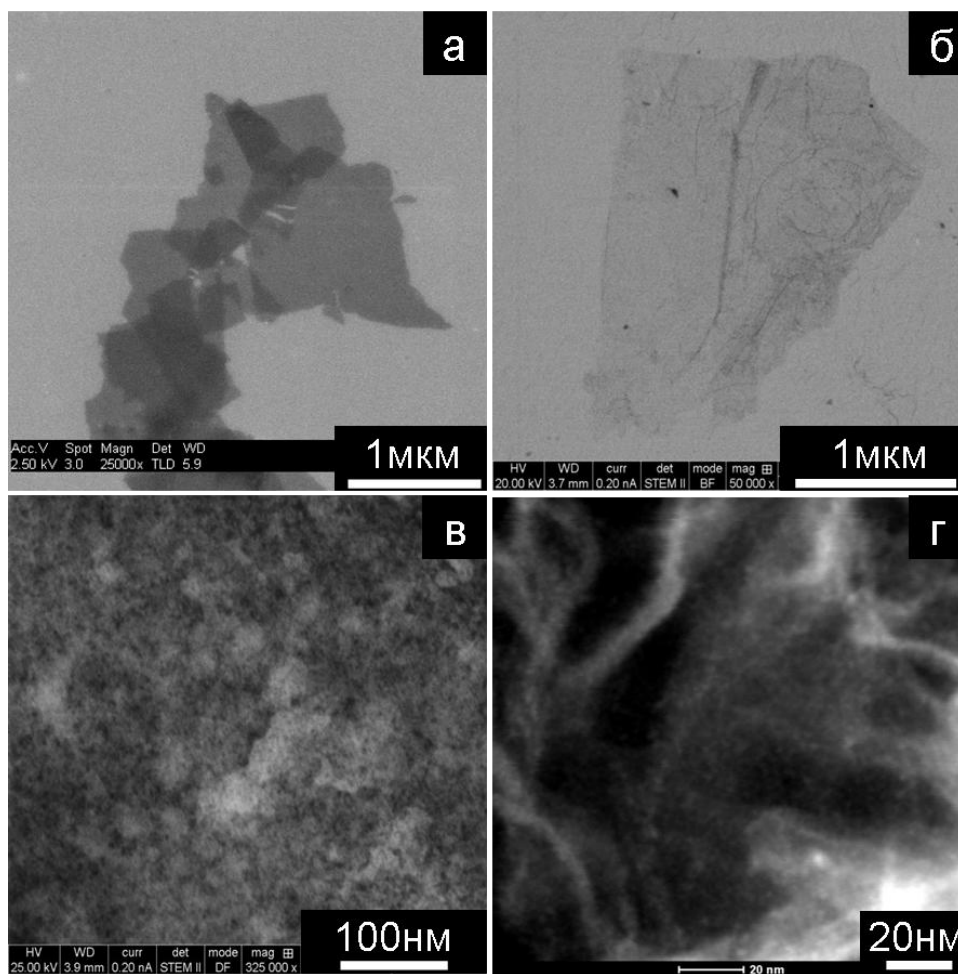


Рис.8. Изображения СЭМ (а) и СПЭМ (б-г) образцов: (а) - GO; (б, в) – GO-SbOOH; (г) - GO, покрытого оксидом сурьмы, после термической обработки при 300°C. Изображения получены в режимах ПЭМ (б) и СЭМ (в, г), соответственно.

Добавление избытка смеси этилового спирта и диэтилового эфира к суспензии оксида графена в водно-пероксидном растворе пероксоантимоната ТМА приводит к осаждению пероксоантимоната на поверхности частиц оксида графена. Изображения, полученные методом СПЭМ образцов оксида графена, покрытого пероксоантимонатом ($GO-SbOOH$), демонстрируют равномерное осаждение прекурсора на поверхность GO и отсутствие агломератов (рис. 8).

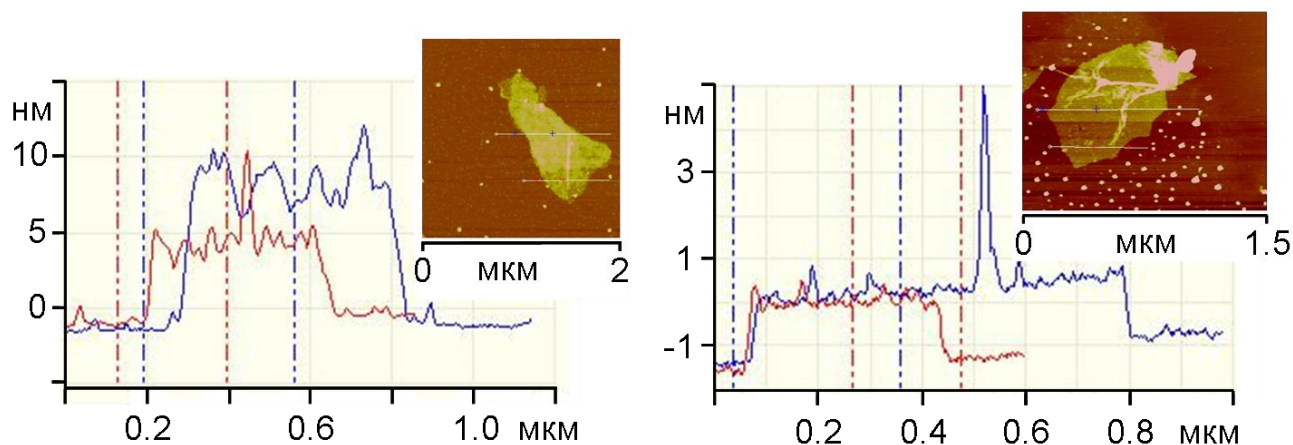


Рис. 9. Данные атомно-силовой микроскопии GO, покрытого пероксоантимонатом ($GO-SbOOH$), (слева) и чистого GO (справа).

Толщина образца исходного оксида графена по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) составляет 1.4 нм (рис. 9), а толщина образца оксида графена с покрытием пероксоантимоната составляет от 4 до 5 нм. Разница в толщине в 1 нм обусловлена шероховатостью покрытия. Линейное сканирование области сложенного листочка оксида графена с покрытием пероксоантимоната показывает удвоенное значение толщины. Таким образом, толщина покрытия пероксоантимоната на частицах оксида графена по данным атомно-силовой микроскопии составляет не более 2 нм. Малый размер частиц, по сравнению с аналогичным покрытием для оксида олова, вероятно объясняется большей растворимостью антимоанатов в широком диапазоне pH по сравнению со станнатами, которые полностью осаждаются при значениях pH, близким к нейтральным.

В условиях проведения эксперимента ПЭМ (высокий вакуум и воздействие электронного пучка) происходит медленная кристаллизация оксида сурьмы подобно тому, как это происходит для диоксида олова, но в большем временном интервале. Изображения ТЕМ, полученные после 5 и 20 мин воздействия электронного пучка (рис. 10), демонстрируют образование кристаллических частиц оксида сурьмы размером 2-5 нм. На изображении электронной дифракции указанной области регистрируются дифракционные точки, соответствующие межплоскостным расстояниям 2,1, 1,82, 1,29, и 1,1Å, которые могут быть отнесены к кристаллическому оксиду сурьмы Sb_6O_{13} .

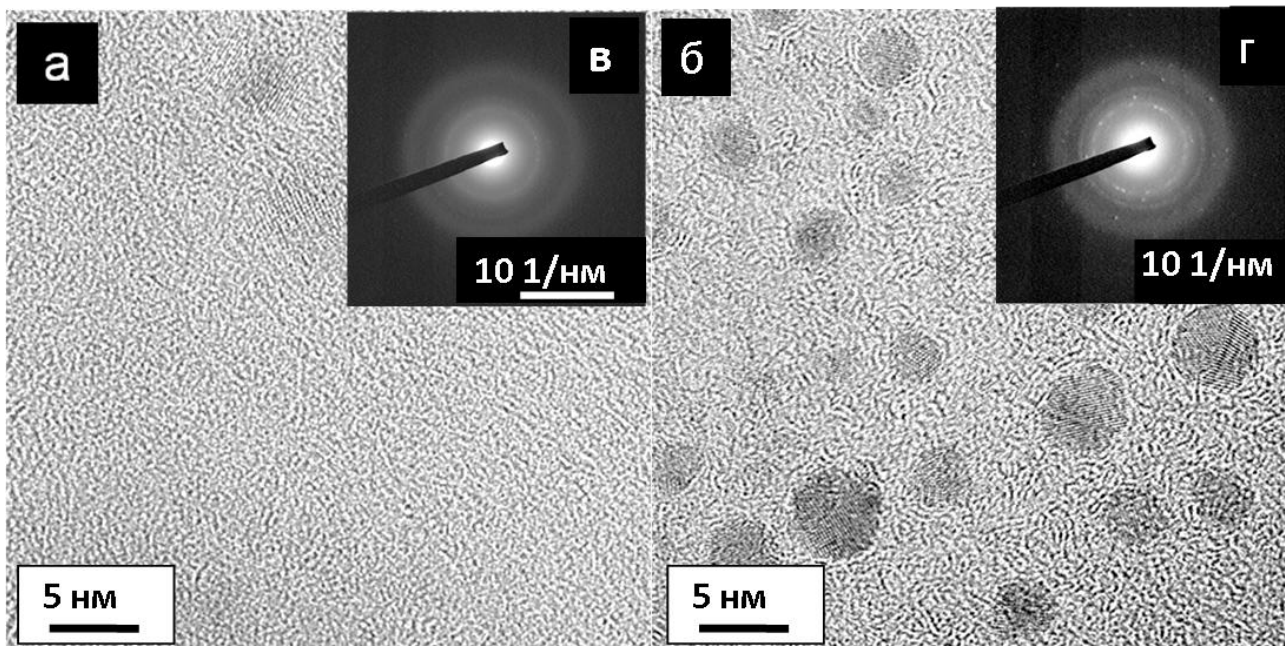


Рис.10. Изображения ПЭМ GO с частицами оксида сурьмы, образовавшимся под действием электронного пучка через 5 (а) и 20 мин. (б) экспозиции; (в) и (г) - электронная дифракция области, изображенной на (а) и (б), соответственно.

По данным РФА, при нагревании образцов оксида графена с покрытием пероксоантимоната происходит восстановление сурьмы(V) и образование оксида сурьмы(III) и элементарной сурьмы (рис. 11).

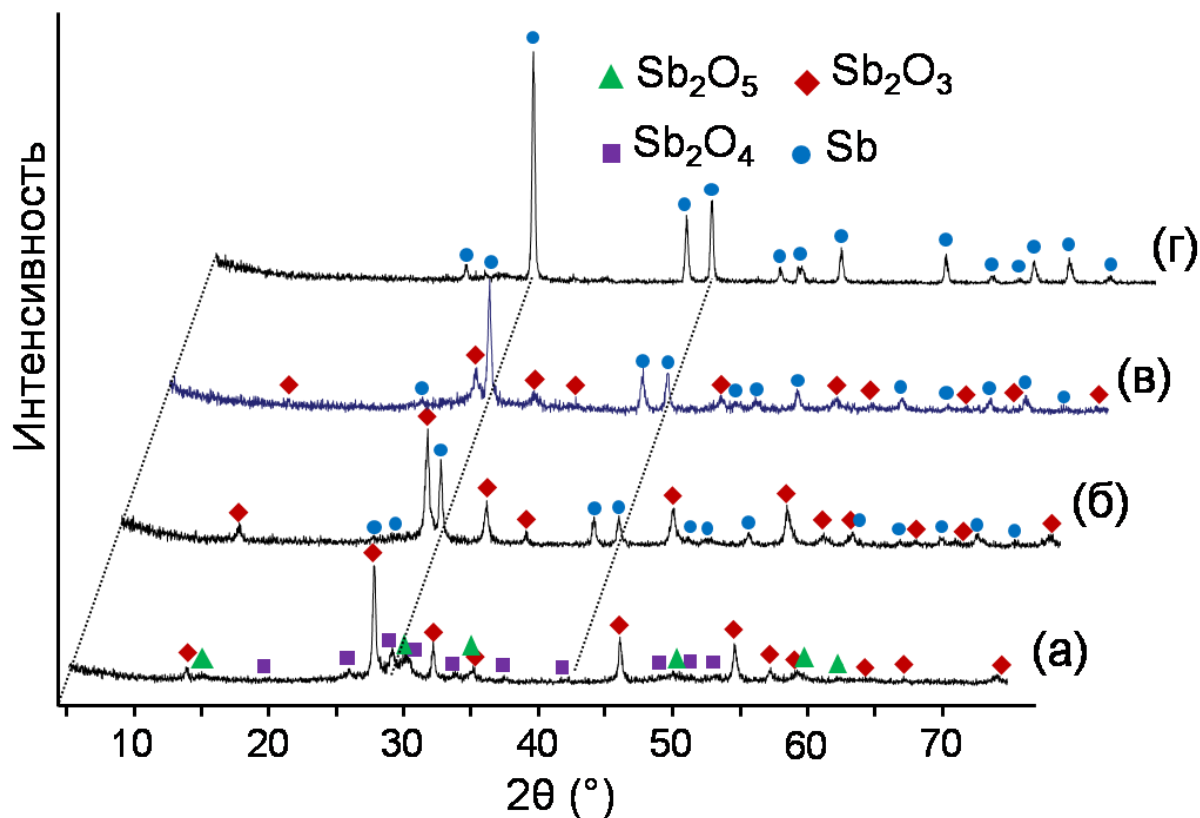


Рис. 11. Результаты РФА для образцов ксерогеля пероксоантимоната ТМА, прогретого при 480°C в аргоне (а), и GO-SbOOH после термической обработки в различных условиях: (б) - аргон, 460°C; (в) – воздух, 380°C; (г) – аргон, 800°C.

Формирование кристаллов элементарной сурьмы на поверхности GO происходит уже при нагревании образца до 380°C на воздухе, тогда как по литературным данным восстановление чистых оксидов сурьмы до элементарной сурьмы достигается только в атмосфере водорода при нагревании до 650°C. Увеличение температуры до 800 °C приводит к полному переходу сурьмы в элементарное состояние.

Соотношение окисленного и неокисленного углерода в образце оксида графена с покрытием пероксоантимоната по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии существенно не изменяется в процессе температурной обработки, поскольку интегрированное значение энергии связи сигналов $1s$ уровня углерода в рентгенофотоэлектронном спектре соответствующих образцов (рис. 12) меняется незначительно (-0.1 eV) по сравнению с соответствующими изменениями в спектре непокрытого GO до и после нагревания в вакууме (+0.9 eV).

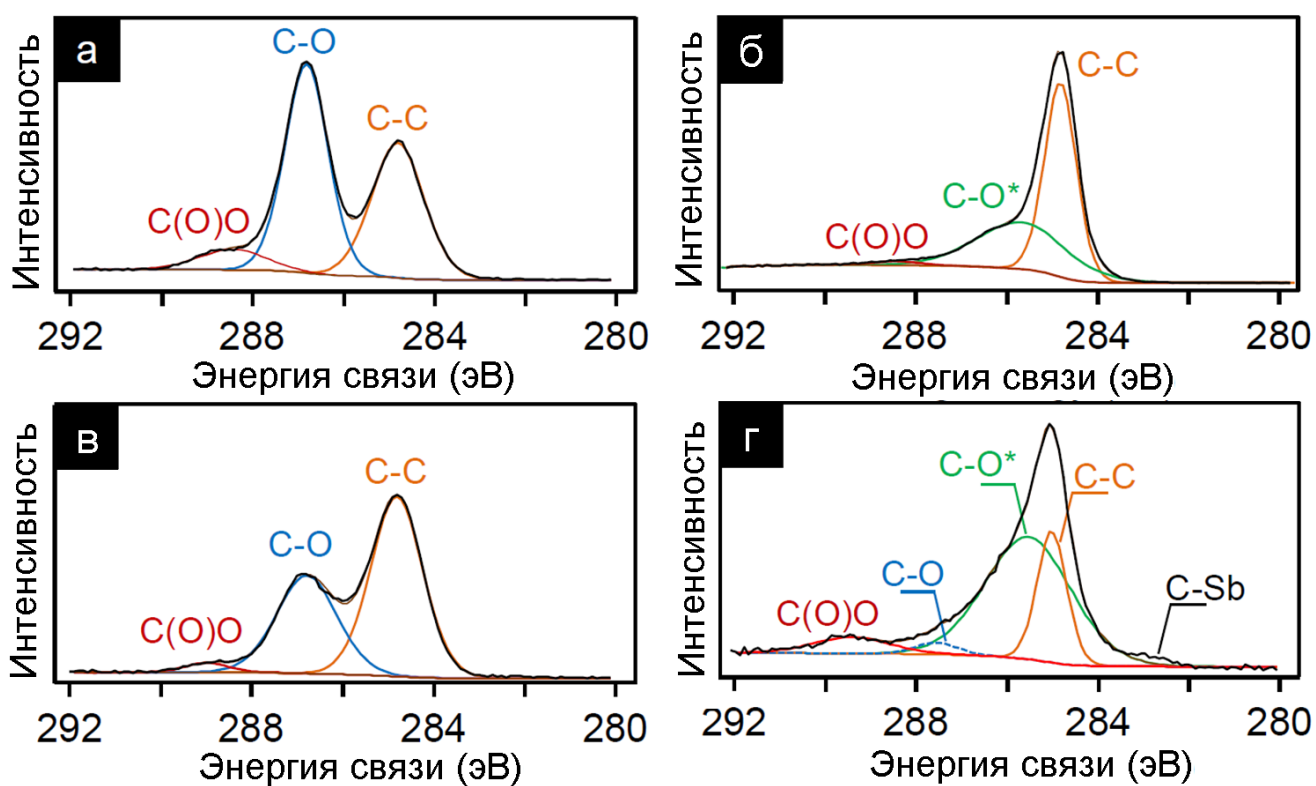


Рис. 12. Рентгенофотоэлектронные спектры в области $C 1s$ уровня образцов оксида графена до (а) и после (б) термической обработки и $GO-SbOOH$ до (в) и после (г) термической обработки. Термообработка осуществлялась в вакууме при 650°C.

4. Формирование прозрачных проводящих покрытий на основе допированного сурьмой диоксида олова из пероксидсодержащих прекурсоров.

Совместное использование пероксостанната и пероксоантимоната в качестве прекурсоров оксидных покрытий позволяет получать допированный сурьмой диоксид олова (АТО) с соотношением элементов, необходимым для обеспечения хорошей проводимости материала.

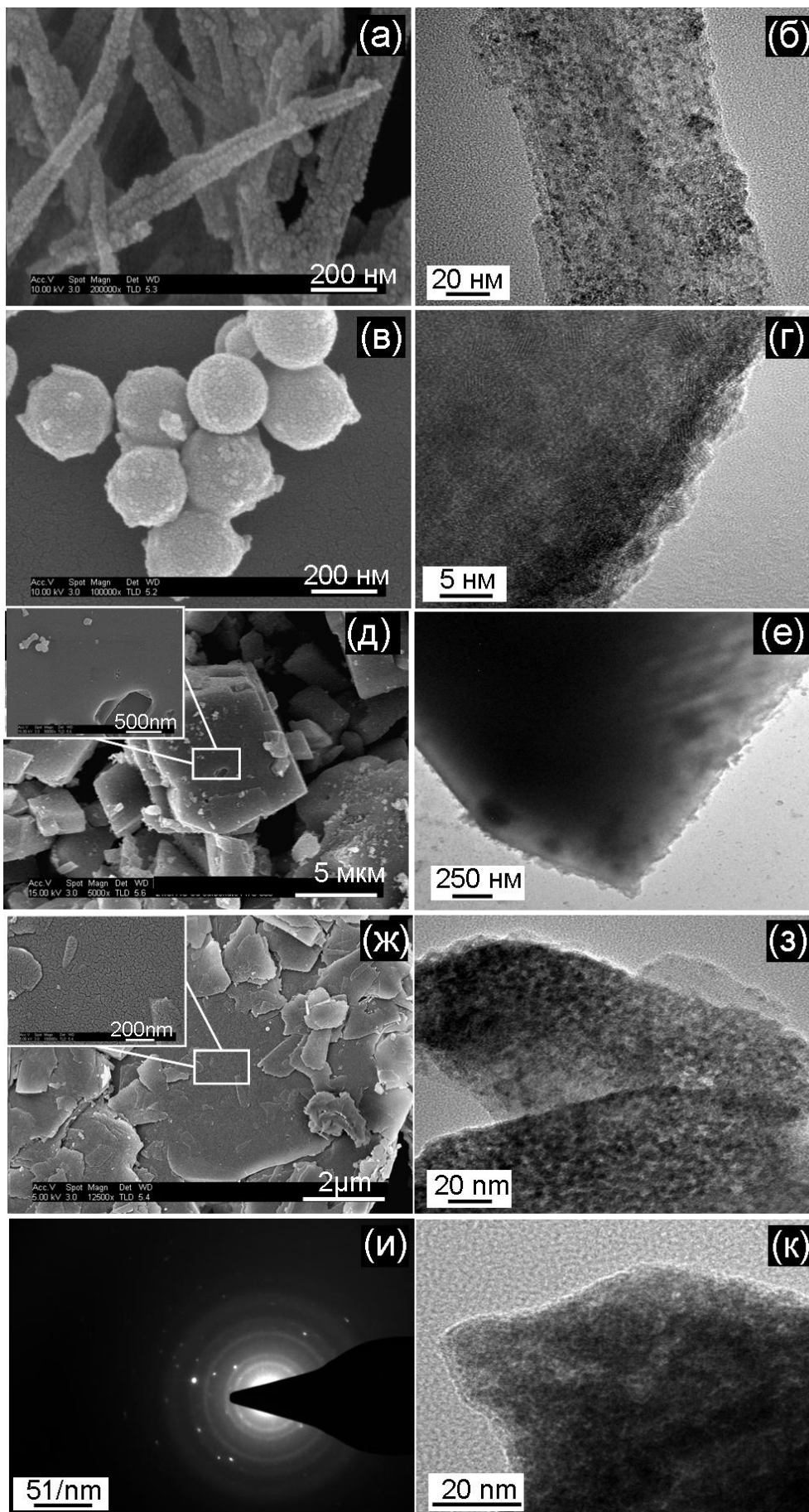


Рис. 13. Изображения СЭМ (а, в, д, ж) и ПЭМ (б, г, е, з, к) для образцов сепиолита (а, б), силикагеля (в, г), кальцита (д, е), каолина (ж, з) и ниобата лития (к) с покрытием АТО; (и) - электронная дифракция выделенной области, отвечающей изображению (к).

В данной работе из пероксидсодержащих прекурсоров получены образцы различных неорганических субстратов (мусковита, сепиолита, каолина, кальцита, ниобата лития, силикагеля) с нанокристаллическим покрытием АТО на поверхности частиц. Указанные образцы были получены осаждением пероксидсодержащего прекурсора в суспензии соответствующих минералов, а затем прогеты при температуре 600°C. По данным просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (рис. 13), на поверхности частиц вне зависимости от субстрата сформировано сплошное равномерное покрытие с размером частиц 5-10 нм.

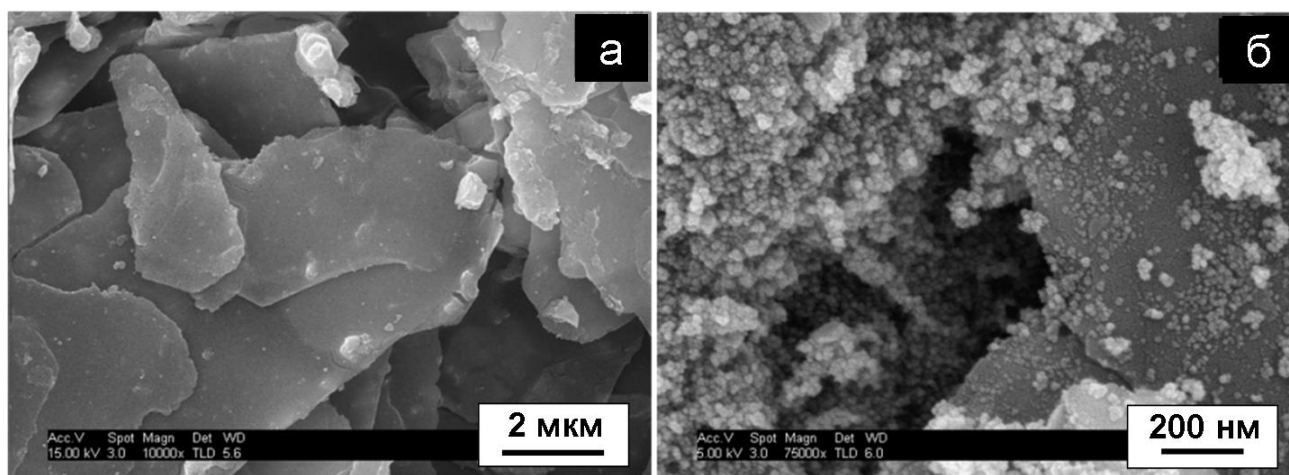


Рис. 14. Изображения СЭМ образцов мусковита с частицами АТО, полученных из пероксидсодержащего прекурсора (а) и из раствора гидроксостанната и гидроксоантимоната, не содержащего пероксида водорода (б).

На рис. 14 представлены изображения СЭМ образцов частиц мусковита, выделенных после осаждения прекурсора соединений олова и сурьмы из водно-пероксидного раствора и, соответственно, раствора, не содержащего пероксид водорода. Использование водных растворов гидроксостанната и антимоната, не содержащих пероксид водорода, в качестве прекурсоров и соляной кислоты для снижения рН системы приводит к образованию агломератов гидроксида олова и не позволяет получить равномерное покрытие на поверхности частиц АТО. Это подтверждает предположение о ключевой роли пероксида водорода в формировании покрытия.

Покрытие АТО, образованное данным методом, является проводящим. Хорошая проводимость для порошка мусковит-АТО (удельное сопротивление 15 Ом•см) достигается после нагревания образца до 500°C. Это соответствует образованию кристаллической фазы диоксида олова, что подтверждается результатами рентгенографии порошка соответствующих образцов (рис. 15). Оптимальное значение проводимости для образца мусковит-АТО по данным РФЭС соответствует покрытию допированного сурьмой диоксида олова с соотношением олово/сурьма равным 7 к 1 и соотношением сурьма(V)/сурьма(III) равным 11/1, что хорошо согласуется с литературными данными.

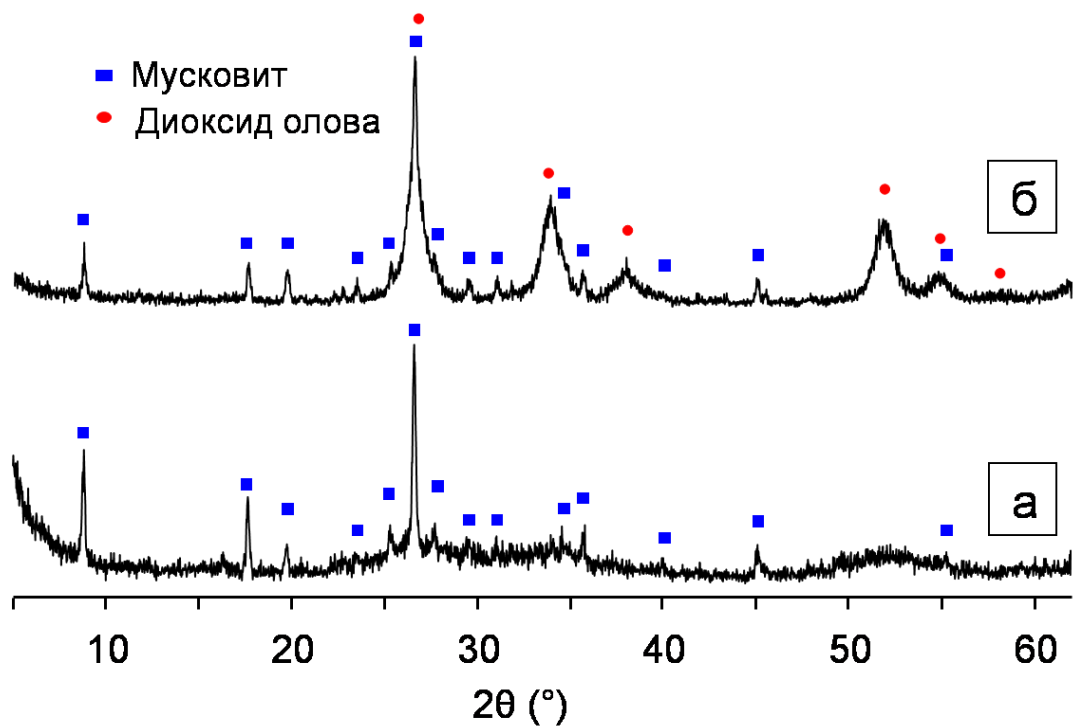


Рис. 15. Результаты РФА образцов мусковита, покрытого АТО, до и после термообработки при 600°C.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы на поверхности различных субстратов, который заключается в осаждении соответствующего пероксидсодержащего прекурсора (пероксостанната и/или пероксоантимоната тетраметиламмония) из водно-пероксидных основных растворов на поверхности субстрата с последующей температурной обработкой.
2. Получены и исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа образцы оксида графена с покрытием, образованным наночастицами пероксостанната и кристаллического диоксида олова. Найдены условия кристаллизации диоксида олова из пероксостанната на поверхности оксида графена (нагревание, излучение).
3. Получены пленки пероксоантимоната толщиной менее 2 нм на поверхности оксида графена. Показано, что кристаллизация оксида сурьмы Sb_6O_{13} на поверхности частиц оксида графена из пероксидсодержащего прекурсора происходит в условиях просвечивающего электронного микроскопа (высокий вакуум, воздействие электронного пучка), а нагревание данного образца в инертных условиях и на воздухе при температуре выше 300°C приводит к

восстановлению сурьмы (V) в составе покрытия и образованию кристаллических частиц оксида сурьмы (III) и элементарной сурьмы.

4. Впервые синтезированы и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа гидроксоантимонаты калия $K_2[Sb(O)(OH)_5]$ и цезия $Cs[Sb(OH)_6]$ и $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$. В составе гидроксоантимоната цезия впервые выделен и охарактеризован димерный оксомостиновый анион $[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]^{2-}$. Методом электроспрей масс-спектрометрии исследованы разбавленные (1 мМ) водные растворы гидроксоантимоната натрия при различных значениях pH. Показано, что в водных растворах в широком диапазоне pH (4 - 10) гидроксоантимонаты существуют преимущественно в виде моно- и димерных форм, которые находятся в равновесии с антимонатами большей ядерности.
5. Из растворов пероксостанната и пероксоантимоната выделены и охарактеризованы различными методами микро и наночастицы мусковита, кальцита, ниобата лития, каолина, сепиолита и силикагеля с проводящим покрытием допированного сурьмой диоксида олова на их поверхности. Показано, что использование основных растворов пероксидсодержащих прекурсоров позволяет получить проводящее покрытие с размером частиц АТО 5-10 нм на поверхности различных, в том числе кислотонеустойчивых минералов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. S. Sladkevich, **A.A. Mikhaylov**, P.V. Prihodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. Antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H_2O_2 solutions: a new generic film coating from basic solutions. // *Inorg. Chem.* 2010. V.49. P.9110–9112.
2. **A.A. Mikhaylov**, E.A. Mel'nik, A.V. Churakov, V.M. Novotortsev, J.A.K. Howard, S. Sladkevich, J. Gun, S. Bharathi, O. Lev, P.V. Prihodchenko. Synthesis, crystal structure and characterization of alkali metal hydroxoantimonates. // *Inorganica Chimica Acta.* 2011. V.378. P.24 – 29.
3. A.G. Medvedev, **A.A. Mikhaylov**, A.V. Churakov, P.V. Prihodchenko, O. Lev. Ammonium and caesium carbonate peroxosolvates: supramolecular networks formed by hydrogen bonds. // *Acta Cryst.* (2012). C68. i20-i24.
4. **Михайлов А.А.**, Сладкевич С., Трипольская Т.А., Лев О., Новоторцев В.М., Приходченко П.В. «Формирование пленок АТО на поверхности минералов из пероксидсодержащих основных растворов». Тезисы докладов XIX Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 25-30 сентября 2011. Т. 2. С. 439.

5. **А.А. Михайлов**, С. Сладкевич, Т.А. Трипольская, О. Лев, В.М. Новоторцев, П.В. Приходченко. «Образование наночастиц АТО из пероксидсодержащих растворов: новый способ формирования пленок диоксида олова из основных растворов». Тезисы докладов V конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Москва. 1 – 30 ноября. 2010. С.45.
6. Мельник Е.А., **Михайлов А.А.**, Чураков А.В., Приходченко П.В., Новоторцев В.М., Трипольская Т.А. «Строение гидроксоантимонатов щелочных металлов по данным спектральных исследований и рентгеноструктурного анализа». Тезисы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Суздаль. 6 – 11 июня. 2011. С.199.
7. **Михайлов А.А.**, Сладкевич С., Трипольская Т.А., Лев О., Новоторцев В.М., Приходченко П.В. «Образование наночастиц допированного сурьмой диоксида олова из основных пероксидсодержащих растворов». Тезисы XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Суздаль. 6 – 11 июня. 2011. С.540.
8. P. Prihodchenko, S. Sladkevich, **A. Mikhaylov**, A. Churakov, T. Tripol'skaya, O. Lev. Tin hydroperoxocomplexes – precursors of tin oxide nanoparticles and thin films. EICC-1 First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference. Manchester. April 11 – 14. 2011. MG_P01.
9. S. Sladkevich, **A. Mikhaylov**, P. Prihodchenko, O. Lev. Antimony doped tin oxide (ATO) coating from basic solutions of peroxyantimonate and peroxyantimonate. EICC-1 First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference. Manchester. April 11 – 14. 2011. IM_P03.
10. **Михайлов А.А.**, Приходченко П.В. «Формирование наночастиц допированного сурьмой диоксида олова из основных пероксидсодержащих прекурсоров – новый подход к формированию прозрачных проводящих покрытий АТО». Тезисы VI Всероссийской конференции молодых учёных, студентов и аспирантов с международным участием Менделеев-2012. Санкт-Петербург. 3-6 апреля. 2012. Т.2. С. 97.