

# Формирование проводящих прозрачных покрытий на поверхности минералов из пероксидных растворов

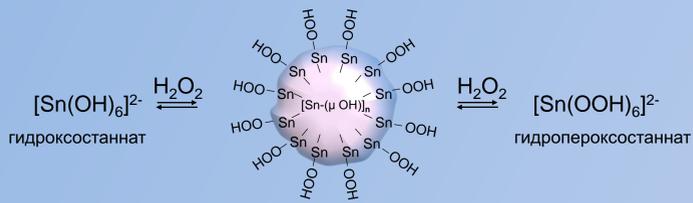
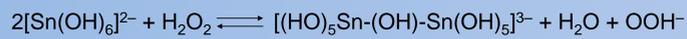
А.А. Михайлов, С. Сладкевич, Т.А. Трипольская, О. Лев, В.М. Новоторцев, П.В. Приходченко.

## Равновесие в системе $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2 - [\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$

### 1. $\text{H}_2\text{O}_2$ как лиганд:

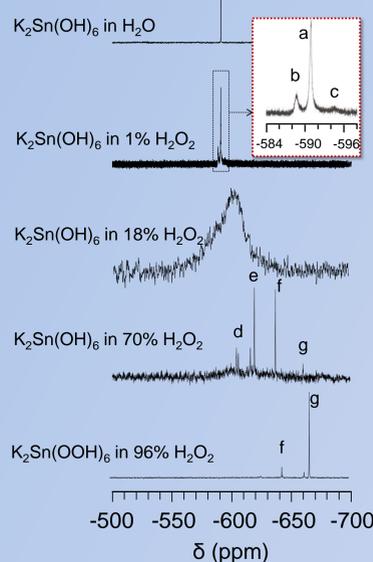


### 2. $\text{H}_2\text{O}_2$ как кислота:



По данным  $^{119}\text{Sn}$  ЯМР в системе гидрохлорид –  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$  при высоких концентрациях пероксида водорода (>50%) существуют мономерные формы гидропероксокомплексов олова (IV), в том числе анион  $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ . В области низких концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  (<30%) образуются гидроксомостиковые олигомерные формы олова (IV) с концевыми гидропероксогруппами.

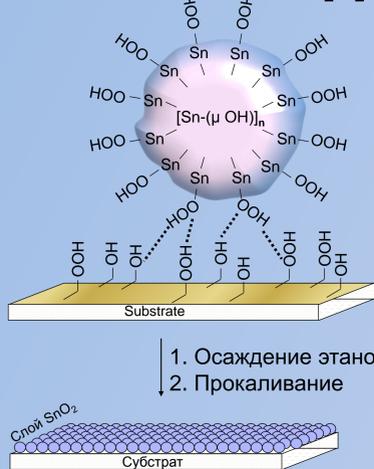
### $^{119}\text{Sn}$ ЯМР исследования системы



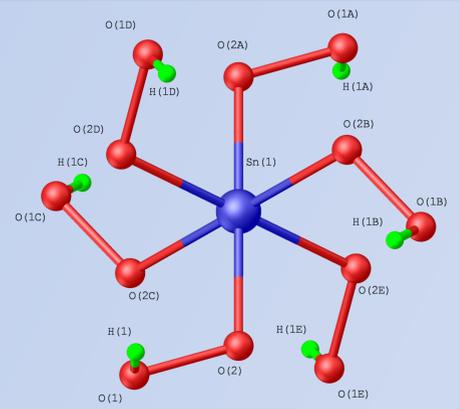
Анион	Экспериментальные хим. сдвиги (м.д.)	Обозначение на рисунке
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	-590.5	a
$[\text{Sn}(\text{OOH})(\text{OH})_5]^{2-}$	-588.5	b
$\text{trans-}[\text{Sn}(\text{OOH})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	-594.4	c
$\text{cis-}[\text{Sn}(\text{OOH})_2(\text{OH})_4]^{2-}$		
$\text{mer-}[\text{Sn}(\text{OOH})_3(\text{OH})_3]^{2-}$	-604.6	d
$\text{fac-}[\text{Sn}(\text{OOH})_3(\text{OH})_3]^{2-}$		
$\text{trans-}[\text{Sn}(\text{OOH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$	-617.2	e
$\text{cis-}[\text{Sn}(\text{OOH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$	-621.0	
$[\text{Sn}(\text{OOH})_5(\text{OH})]^{2-}$	-638.2	f
$[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$	-660.9	g

Буквенные обозначения соответствуют анионам в таблице.

## $\text{H}_2\text{O}_2$ – активатор поверхности



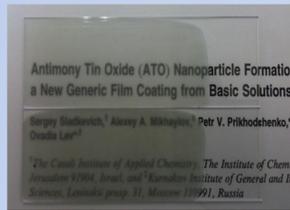
Прекурсор для формирования покрытия АТО представляет собой водно-пероксидный раствор (концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  ~15%) гидрохлоридата и гидрохлорид-антимоната тетраметиламмония. Субстрат вносится в раствор прекурсора и приливается избыток этанола, в результате чего идет осаждение частиц на поверхности материала.



Кристаллическая структура аниона  $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$  в гидропероксохлоридате цезия по данным рентгеноструктурного анализа.

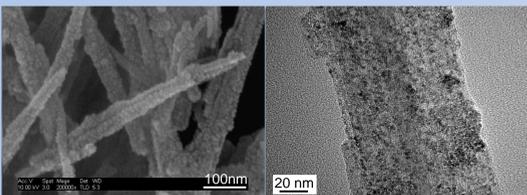


Непокрытый минерал (слева),  
Минерал, покрытый АТО (в середине),  
Минерал, дважды покрытый АТО (справа)

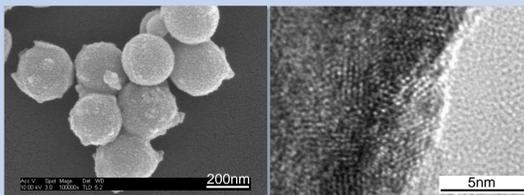


Прозрачная и проводящая пленка,  
содержащая покрытый АТО  
минерал, нанесенная на стекло.

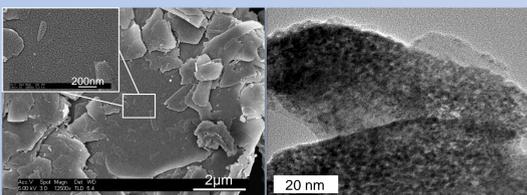
## Данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии:



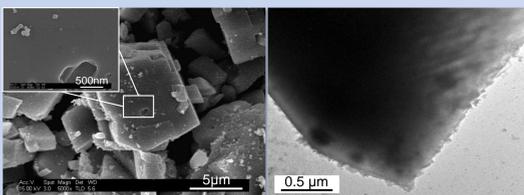
АТО-каолин



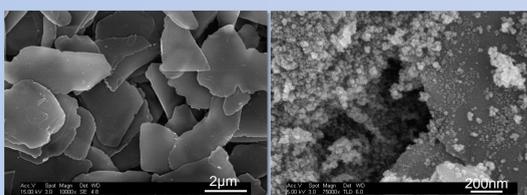
АТО- частицы силикагеля



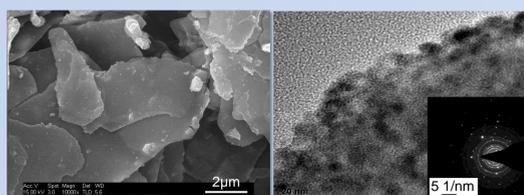
АТО-сепиолит



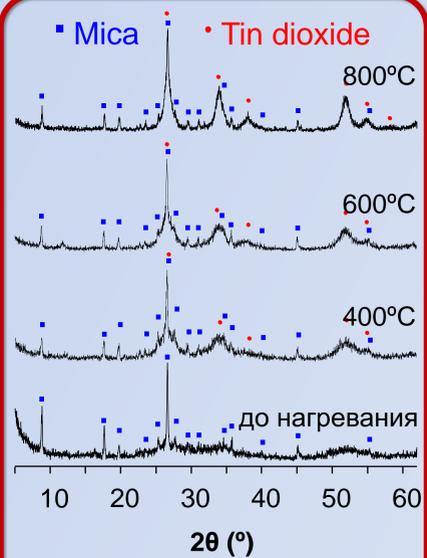
АТО-карбонат кальция



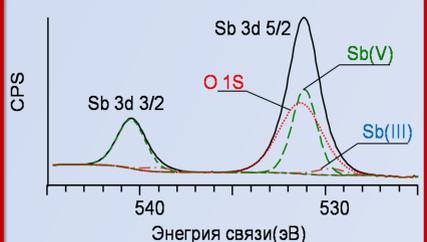
Чистая мика Покрытие АТО из прекурсора  
в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}_2$



Минерал, покрытый АТО с использованием  
пероксидсодержащего прекурсора



Данные рентгенофазового анализа минерала, покрытого гидрохлоридом и пероксоантимонатом (до нагревания) и минерала, с сформировавшимся при разных температурах покрытием АТО.



Сигнал сурьмы в рентгенофотозлектронном спектре образца, покрытого АТО и выдержанного при 800°C

## Вывод:

Предложен новый способ формирования прозрачного проводящего покрытия диоксида олова, допированного сурьмой, (АТО) на поверхности минералов, в том числе, неустойчивых в кислых средах. Формирование пленки осуществляется из раствора пероксохлоридата и пероксоантимоната, не содержащего органических лигандов, и происходит преимущественно на поверхности субстрата. Прозрачная проводящая (15  $\Omega$  см) пленка представляет собой наночастицы АТО диаметром 5 нм. Механизм формирования наночастиц и отсутствие агломерации в растворе объясняется кислотными и координационными свойствами пероксида водорода. Предполагается, что предпочтительное осаждение наночастиц АТО на поверхности субстрата обусловлено образованием водородных связей между частицами гидропероксохлоридата и активированной пероксидом водорода поверхностью минерала.

## Публикации:

1. A. V. Churakov, S. Sladkevich, O. Lev, T. A. Tripol'skaya, P. V. Prikhodchenko. Cesium Hydroperoxostannate: First Complete Structural Characterization of a Homoleptic Hydroperoxocomplex. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4762–4764.
2. S. Sladkevich, V. Gutkin, O. Lev, E. A. Legurova, D. F. Khabibulin, M. A. Fedotov, V. Uvarov, T. A. Tripol'skaya, P. V. Prikhodchenko. Hydrogen peroxide induced formation of peroxostannate nanoparticles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009, 50, 229–240.
3. S. Sladkevich, A. A. Mikhaylov, P. V. Prikhodchenko, T. A. Tripol'skaya, O. Lev. Antimony Tin Oxide (ATO) Nanoparticle Formation from  $\text{H}_2\text{O}_2$  Solutions: a New Generic Film Coating from Basic Solutions. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9110–9112.
4. Т.А. Трипольская, Г.П. Пилипенко, Е.А. Легурова, И.В. Похабова, П.В. Приходченко. Новые пероксидные производные синтетических монтмориллонитовых структур. // *Журн. Неорган. Хим.* 2009 Т. 54. №4 С. 565 – 569.