

держаших как частицы серебра, так и частицы меди, таких процессов не наблюдалось. После 9 дней эксперимента, рост плесневых грибов усилился и составил уже 50% площади поверхности исходного водно-желатинового образца. Тогда же появились участки плесневых грибов на поверхности образца, содержащего частицы меди (5% поверхности). Поверхность образца, содержащего частицы серебра по-прежнему оставалась без грибов. Лишь по истечении 2,5 недель началось развитие плесневых грибов на образце, содержащем частицы серебра в концентрации 5×10^{-5} г Ag/л, доля пораженной поверхности составляла 3%. В образцах, содержащих частицы серебра в концентрации 5×10^{-4} г Ag/л, рост плесневых грибов не наблюдался даже через четыре недели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашем исследовании было установлено, что полимеры типа ПВП являются не только эффективными стабилизаторами для частиц металлов, но и, в частности, для се-

ребра проявляют восстановительные свойства. Полученные в среде ПВП частицы серебра и меди обладают однородностью, биологической активностью и могут сохранять свои свойства в течении длительных промежутков времени. Изменяя величину соотношения ПВП/AgNO₃ возможно управлять формой и размером образующихся ультрадисперсных частиц. Химическая стойкость и отсутствие токсичности ПВП позволяют широко применять полученные материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул, Ч., Оуэнс, Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера. 2005. – 336 с.
2. Chou, K. S., Ren, C. Y. // Mater. Chem. and Phys. 2000, Vol. 64: P. 241.
3. Ершов Б. Г. // Росс. Хим. Журн. 2001. Т. XLV. № 3. С. 278 - 286.
4. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеры. – М.: Наука. 1970. – 99 с.

СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНООКСИДА ОЛОВА (IV), ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ОЛОВА (II)

С.А. Кузнецова, В.В. Козик

В микроволновом поле проведен синтез наноксида олова (IV) с размером области когерентного рассеивания 9 нм. Изучена его структура и морфология поверхности. Показано, что поверхность SnO₂ обладает кислотными свойствами по Льюису с высокой концентрацией координационно-ненасыщенного олова (IV).

ВВЕДЕНИЕ

Изучение микроволнового воздействия на твердофазные и жидкофазные системы в настоящее время является перспективным [1, 2]. Это обусловлено тем, что при незначительной продолжительности нагрева можно достигать высоких температур синтеза материалов, создавать неравновесные условия, проводить спекание порошков, изменять морфологию поверхности и т.д. Данная работа посвящена изучению структуры, морфологии поверхности и кислотно-основных свойств наноксида олова (IV), полученного под воздействием микроволнового излучения (СВЧ). Выбор оксида обусловлен его широким при-

менением в фотокатализе, оптоэлектронной промышленности, газовых датчиках и литиевых батареях [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксидов проводили в стандартной микроволновой печи (частота 2,45 МГц). Исходная система для получения оксидов готовилась путем растворения металлического олова в концентрированной соляной кислоте и последующем осаждении гидроксоформы олова (II) избытком 25% раствора аммиака. Схема приготовления оксида олова (IV) приведена на рисунке 1. Исследование фазового состава и структурных параметров, высушенного прекурсора и полученных об-

СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНООКСИДА ОЛОВА (IV), ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ОЛОВА (II)

разцов оксида олова, проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), с использованием баз данных PCDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Изучение морфологии поверхности диоксида олова выполнено на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515. Удельная поверхность - на приборе Chemisorb 2750, с использованием в качестве адсорбата азота.

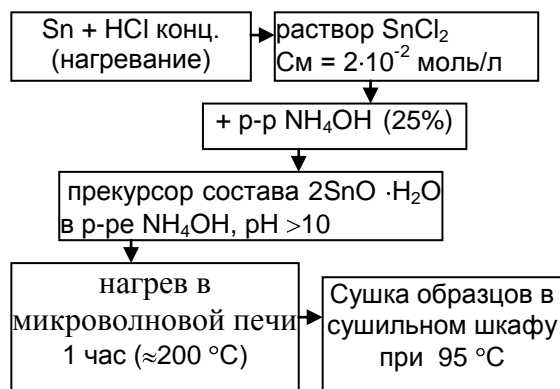


Рисунок 1. Схема приготовления наноксидов олова (IV)

Кислотно-основные свойства поверхности образцов SnO_2 , полученных микроволновым способом и отжигом высушенного прекурсора в муфельной печи при 600°C , определены методами ИК-спектроскопии и рН-метрии. Кислотность (рН) суспензий измерена на иономере со стеклянными электродами. ИК – спектры сняты на спектрофотометре Nicolet 6700 с приставкой НПВО (нарушенное плоское внутреннее отражение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограмм высушенного прекурсора указывает на то, что при осаждении Sn^{2+} из солянокислого раствора 25% раствором гидроксида аммония образуется гидратированный оксид олова (II) ($2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Данный образец не имеет преимущественной ориентации, кристаллизуется в тетрагональном типе кристаллической решетки с параметрами, $a = 7,958$ нм, $c = 9,146$ нм. Средний размер областей когерентного рассеивания (ОКР) составляет 29 нм. Значение удельной поверхности - $23,1\text{ м}^2/\text{г}$. Микрофотография данного образца представлена на рисунке 2. Как видно из рисунка, вещество $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в твердой фазе образует агломераты, имеющие в среднем размер несколько сотен нанометров (300-600нм). Частицы правильной круглой формы.

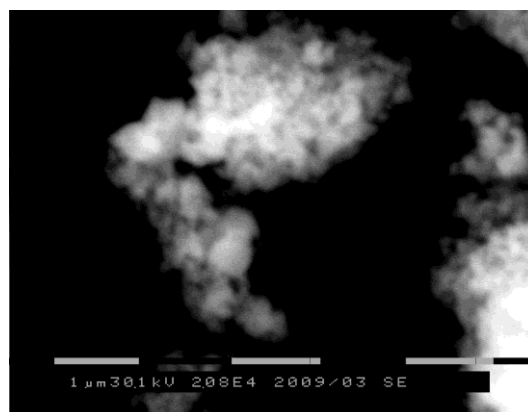


Рисунок 2. Морфология поверхности высушенного прекурсора

После нагрева прекурсора в микроволновой печи (мощность 400 Вт) 1 час цвет его практически не изменяется. Рентгенофазовый анализ полученного порошка указывает на то, что из $2\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ образуется оксид олова (IV) тетрагональной структуры. Параметры решетки: $a = 4,774$ нм, $c = 3,217$ нм. Кристаллического SnO_2 содержится порядка 60%, остальные 40% приходятся на аморфную фазу. Для формирования однофазной системы следует повысить время обработки прекурсора в микроволнах до 1,5 часов. Тайваньские исследователи [4] при 10 минутном микроволновом нагреве того же прекурсора получили SnO . Отсутствие окисления олова (II) было объяснено интенсивным поглощением микроволнового излучения оксидом олова (II). На наш взгляд изменение фазового состава больше связано со временем воздействия микроволн и мощностью (температурой) нагрева.

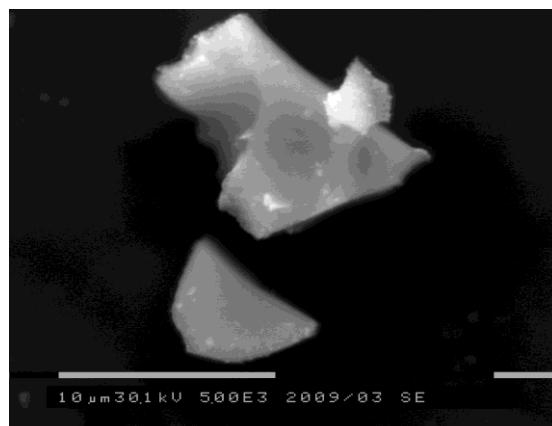


Рисунок 3. Морфология поверхности образцов SnO_2

На рисунке 3 представлена морфология поверхности SnO_2 . Частицы SnO_2 слипшиеся и достаточно крупные. Самые мелкие - имеют размер порядка 200 нм.

Они имеют четкую огранку и образуют агломераты правильной формы, с удельной поверхностью 127,5 м²/г. Значение удельной поверхности SnO₂ согласуется с литературными данными [5], где диоксид олова, с удельной поверхностью 122,5 м²/г, получен микроволновым нагревом при 160 °С за 10 мин из раствора SnCl₄·5H₂O с добавками поверхностно-активных веществ. Размер ОКР диоксида олова в нашем случае достигает порядка 9 нм (в [6]– 10-11 нм).

Кислотно-основные свойства поверхности диоксидов олова, полученных микроволновым способом, а также путем отжига прекурсора в муфельной печи при 600 °С, приведены на рисунке 4.

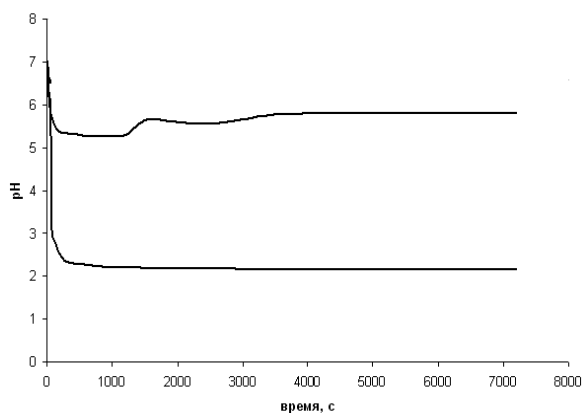


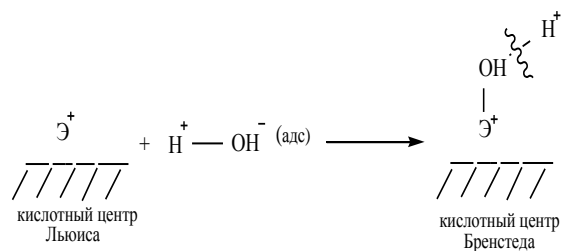
Рисунок 4. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий диоксида олова: 1) микроволновой способ; 2) отжиг в печи

Значение pH для SnO₂, приготовленного микроволновым способом, более резко изменяется в первые 5 минут измерения от 7,05 до 2,9. Затем происходит постепенное уменьшение pH до равновесного значения pH_{ит} = 2,17 (рисунок 3, кривая 1). Это может быть обусловлено большим количеством кислотных центров Льюиса на поверхности оксида. Так как изменение pH суспензии за 5-10 с. в данном образце незначительно (ΔpH = 0.06), количество поверхностных групп адсорбированной воды в воздушно-сухом состоянии оксида мало.

Кислотные свойства поверхности SnO₂, полученного отжигом высушенного прекурсора в муфельной печи, выражены меньше. Значение pH_{суп.2ч} изменяется от 6,75 до 5,77 (рисунок 3, кривая 2). Равновесие в системе наступает при pH_{ит} = 5.77.

Молекулярный механизм процесса гидратации твердого тела в результате адсорб-

ции воды на поверхности оксида олова (IV) можно представить следующим образом:



В спектрах оксидов, кроме полос поглощения, обусловленных собственными колебаниями решеток оксидов, проявляются характерные для каждого индивидуального оксида частоты в области выше частот собственного поглощения кристалла. Эти полосы поглощения объясняются колебаниями связей поверхностный катион – кислород различной прочности. Так для SnO₂ область собственных колебаний 670, 610 см⁻¹, а область частот выше частот собственного поглощения 1060, 970 см⁻¹ [7]. Также на поверхности оксидов могут возникать молекулярные формы адсорбированного кислорода. На дефектном диоксиде олова кислород адсорбируется в виде двух ионов O₂⁻, стабилизированных на ионах Sn²⁺ (ν_{O-O} = 1045 см⁻¹) и Sn⁴⁺ (ν_{O-O} = 1190 см⁻¹). [7]. В тоже время диоксид олова не относится к объектам благоприятным для изучения ИК-спектров поверхностных гидроксильных групп, в первую очередь из-за плохого пропускания в спектральной области 3900 – 3100 см⁻¹. Поэтому ИК – спектры полученных образцов сняты в области частот 2400 - 400 см⁻¹. Как видно из рисунка 4, ИК – спектр SnO₂ содержит полосы поглощения с несколькими максимумами: 427,5 см⁻¹, 440,4 см⁻¹, 506,5 см⁻¹, 605,6 см⁻¹. Все они могут быть определены как полосы поглощения, принадлежащие к валентным колебаниям металл – кислород (ν_{O-SnO}), которые можно рассматривать как колебания связей Sn – O с разной координационной насыщенностью олова (IV).

Частота колебаний уменьшается с увеличением координационного числа катиона на поверхности оксида. Пик с максимум при 1259 см⁻¹ может характеризовать колебания связи O – O молекулярных незаряженных форм адсорбированного кислорода, проявившийся в спектре, вследствие поляризующего действия поверхности оксида.

СТРУКТУРА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНООКСИДА ОЛОВА (IV), ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ НАГРЕВОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ОЛОВА (II)

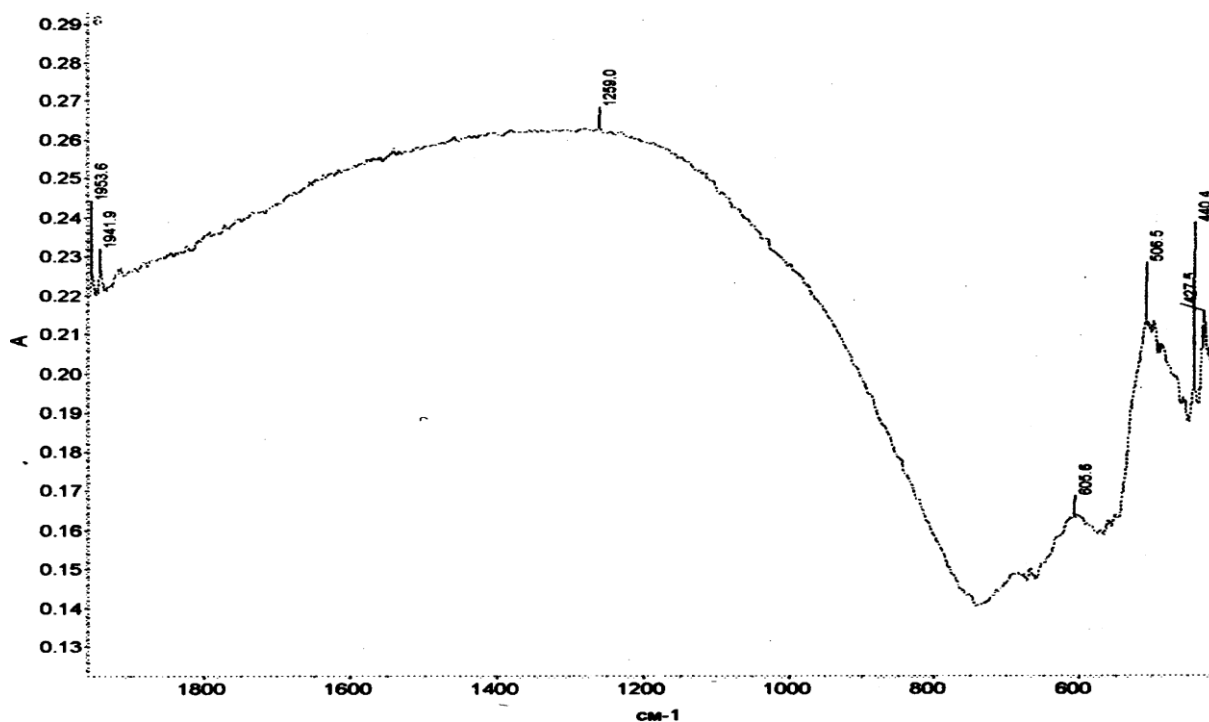


Рисунок 5. ИК спектр SnO₂, полученный микроволновым способом

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, микроволновой нагрев аммиачного раствора 2SnO·H₂O позволяет получать наноксид SnO₂ структуры типа рутила, с размером кристаллита 9 нм и агрегатами частиц не менее 200 нм. Поверхность таких образцов оксида олова (IV) более развита, и является твердой кислотой Льюиса с высокой концентрацией координационно ненасыщенного олова (IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76. Вып. 5. С. 1-18.
2. Jun-Jie Zhu, Jian-Min SnO₂ Zhu, Xue-Hong Liao, Jiang-Lin Fang, Miao-Gao Zhou, Hong-Yuan Chen. Rapid synthesis of nanocrystalline powders by microwave heating method // Materials Letters. 2002. № 53. P.12 -19.
3. Мясоедов Б.Ф. Давыдов А.В. Химические сенсоры: возможности и перспективы // Ж. аналит. химии. 1990. Т. 45. Вып. 7. С. 1259 - 1266.
4. Dien Shi Wu, Chin-Yu Han, Shi-Yu Wang, Nae-Lih Wu, I.A.Rusakova Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites // Materials Letters. 2002. № 52. P. 155 -159.
5. Guangcheng Xi, Yanting He, Qing Zhang, Haiqing Xiao, Xing Wang, Chao Wang. Synthesis of crystalline microporous SnO₂ via a surfactant- assisted microwave heating method's general and rapid method for the synthesis of metal oxide nanostructures // J. Phys. Chem. 2008. № 112. P. 11645 – 11649.
6. T. Krishna Kumar, R. Jayaprakash, M. Parthibavarman, A. R. Phani, V.N.Singh, B. R. Mehta. Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO₂ nanoparticles // Materials Letters. 2009, рукопись. – 3с.
7. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. – Новосибирск: Наука. 1984. С.44-61.