

УДК 54–168:546.05:546.814–31

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ SrSnO₃/SnO₂ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРЕКУРСОРА

© 2022 г. А. В. Логинов^{1, 2, *}, А. И. Апарнев¹, Н. Ф. Уваров^{1, 2}

¹Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: loginov@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Из солянокислых растворов стронция и олова(IV) добавлением аммиака до pH 10 получен двойной гидроксид олова(IV)-стронция SrSn(OH)₆, смешанный с аморфными гидратными формами диоксида олова. Методами дифференциального термического, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы процесс термолитического разложения полученного образца и фазовый состав продуктов разложения. Показано, что основные стадии дегидратации завершаются при температуре около 350°C и в результате термолитического разложения образуется рентгеноаморфный продукт, который при температуре выше 650°C переходит в наноккомпозит, состоящий из кристаллической фазы станната стронция и диоксида олова. Методом импедансометрии определены значения ионной проводимости композиционных твердых электролитов, полученных при добавлении синтезированных наноккомпозитов в ионные соединения.

Ключевые слова: наноккомпозиты, диоксид олова, гидростаннаты, станнаты щелочноземельных металлов, композиционные твердые электролиты, термолитическое разложение прекурсоров

DOI: 10.31857/S0002337X22040091

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы материалы на основе диоксида олова SnO₂, допированные различными переходными и щелочноземельными металлами, вызывают повышенный интерес исследователей, что связано с множеством перспективных областей их применения. В частности, станнаты щелочноземельных металлов используются как компоненты керамических диэлектрических материалов, термостойких конденсаторов и датчиков различных газов [1–5]. Наностержни SrSnO₃, полученные термолитическим и гидротермальным методами, применяются в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах, т. к. они обладают разрядной емкостью до 200 мАч/г и улучшенной циклируемостью [6–11]. Материалы на основе SrSnO₃ проявляют люминесцентные и фотокаталитические свойства, а также на его основе синтезируются керамические пигменты [12–15]. Одним из наиболее перспективных методов получения станната стронция является разложение прекурсора — смешанного гидроксида стронция и олова(IV) SrSn(OH)₆.

Цель работы — синтез и исследование наноккомпозитов SrSnO₃/SnO₂, полученных термическим

разложением двойного гидроксида SrSn(OH)₆, синтезированного из растворов, содержащих хлориды олова(IV) и стронция, а также возможности использования композитов на основе SrSnO₃/SnO₂ в качестве оксидных гетерогенных добавок для получения композиционных твердых электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: SrCl₂ · 6H₂O (ГОСТ 4140-73, квалификация “ч.”), SnCl₄ · 5H₂O (ТУ 2623-02-40897595-99, квалификация “ч. д. а.”), NH₄OH (ГОСТ 24147-80, квалификация “ос. ч.”) (все производства ОАО “Реактив”). Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью системы очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp.).

Смешанный гидроксид олова-стронция состава SrSn(OH)₆ был синтезирован осаждением из 1 М растворов SrCl₂ · 6H₂O и SnCl₄ · 5H₂O раствором аммиака при pH ~ 10.5. При этом раствор аммиака добавляли с постоянной скоростью 2.5 мл/мин (дозирование реагента осуществлялось перистальтическим насосом ЛАБ-НП-1) к смеси солянокис-

лых растворов стронция и олова(IV) при интенсивном перемешивании в течение 4 ч при комнатной температуре. Полученные осадки отделялись центрифугированием, промывались дистиллированной водой до достижения отрицательной качественной реакции на присутствие ионов Cl^- в растворе и сушили при 100–110°C в течение 6 ч. Далее проводили термическую обработку порошков в муфельной печи SNOL 6,7/1300 при заданных температурах 300, 500 и 700°C в течение 4 ч.

Микроструктуру и рентгенофазовый анализ (РФА) порошков изучали методом рентгеновской дифракции на приборах Bruker D8 Advance и ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF4. Средний размер кристаллитов фаз оценивали по уширению рефлексов на дифрактограммах с помощью формулы Шеррера

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

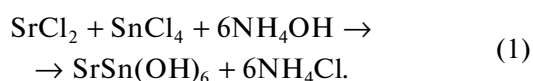
где d – средний размер кристаллов, λ – длина волны рентгеновского излучения (1.54051 Å), β – ширина пика на половине высоты, θ – угол дифракционного пика, $k = 0.9$. Термический анализ высушенных порошков проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH Jupiter 449C STA, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (TG-QMS), в потоке аргона при температурах в диапазоне 20–1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены на приборе HITACHI TM1000, параллельно исследовался элементный состав образца с помощью энергодисперсионного анализатора TM-1000 Oxford Instrument.

Ионную проводимость измеряли на таблетированных образцах с серебряными электродами по двухэлектродной схеме в вакууме (5×10^{-2} мм рт. ст.) в интервале температур от 40 до 200°C на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц–1 МГц.

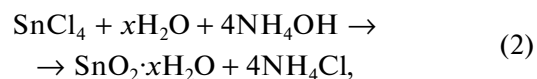
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА в свежесозданном образце присутствует только одна кристаллическая фаза – смешанный гидроксид стронция и олова(IV) состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ (рис. 1, дифрактограмма 1).

Процесс образования смешанного гидроксида описывается уравнением реакции

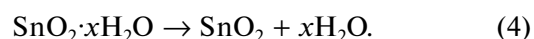
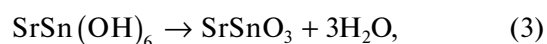


Параллельно протекает реакция гидролиза хлорида олова в присутствии гидроксида аммония



в результате которой в образце образуется смесь гидратных форм диоксида олова.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа исходного образца (рис. 2) при нагревании на воздухе в интервале температур 100–350°C наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с потерей массы в результате дегидратации двойного гидроксида $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ и гидрата $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с уравнениями реакций



По данным РФА, образец, полученный прогревом смешанного гидроксида при 300°C в течение 4 ч, представляет собой рентгеноаморфный продукт (рис. 1, дифрактограмма 2). В процессе нагревания образца при 500°C происходит кристаллизация – переход аморфной фазы в нанокompозит, представляющий собой смесь нанокристаллических фаз SrSnO_3 и SnO_2 (рис. 1, дифрактограмма 3). Полученный станнат стронция имеет структуру перовскита, диоксид олова – касситерита, параметры их кристаллических решеток согласуются с данными PDF4 (Cards 74-1298 и 41-14455). При последующем прокаливании при 680–700°C наблюдается экзотермический эффект, который указывает на протекание процесса разложения SrSnO_3 с образованием фазы SnO_2 и слабо окристаллизованных частиц фазы Sr_2SnO_4 со структурой шпинели (Card 24-1241, PDF4) (рис. 1, дифрактограмма 4).

На СЭМ-изображениях свежесозданного образца отчетливо видны агрегированные частицы смешанного гидроксида $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ стержнеобразной формы размером до 3 мкм с высокой степенью агломерации (рис. 3а). После прокаливании до температуры 700°C частицы сохраняли стержнеобразную форму (рис. 3б, 3в). Размер стержней после прокаливании достигал 6–7 мкм, однако их диаметр слегка уменьшался, а частицы становились менее агрегированными. При проведении элементного анализа было установлено, что содержание олова на поверхности образца SrSnO_3 , полученного после термообработки, значительно превосходит содержание стронция (72% Sn, 28% Sr). Можно предположить, что в полученных композитах поверхность относительно крупных частиц SrSnO_3 покрыта тонким слоем мелких кристаллитов диоксида олова. Это предположение подтверждается оценкой размера частиц с помощью уравнения Шеррера. В нанокompозитах, прогрее-

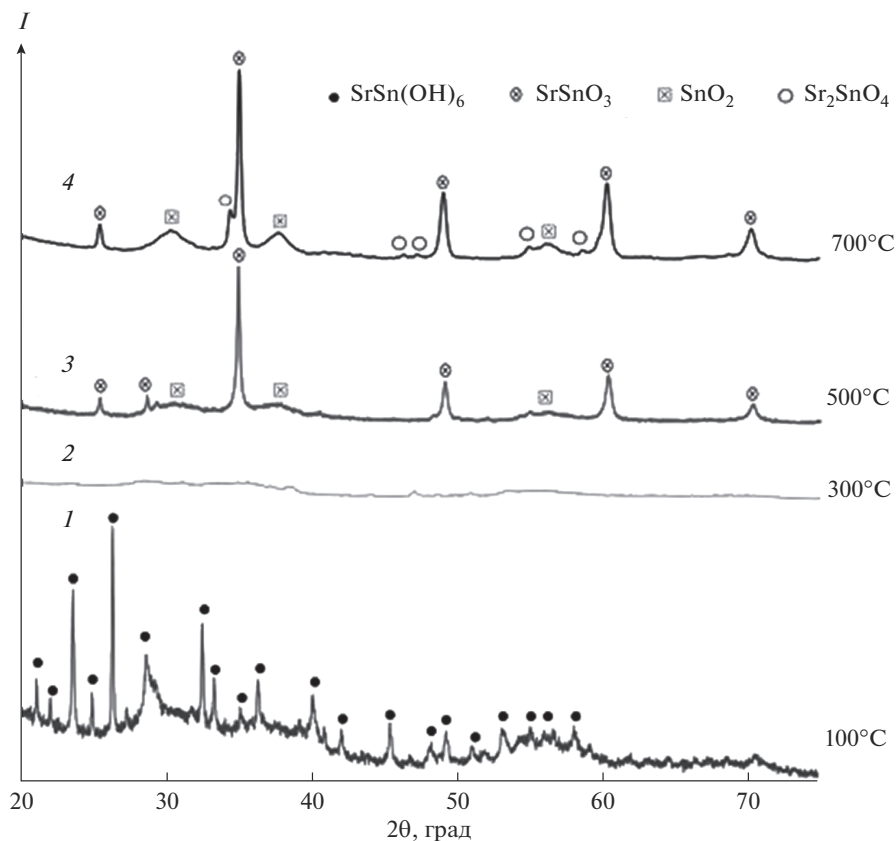


Рис. 1. Дифрактограммы SrSn(OH)₆ (1) и продуктов его разложения (2–4).

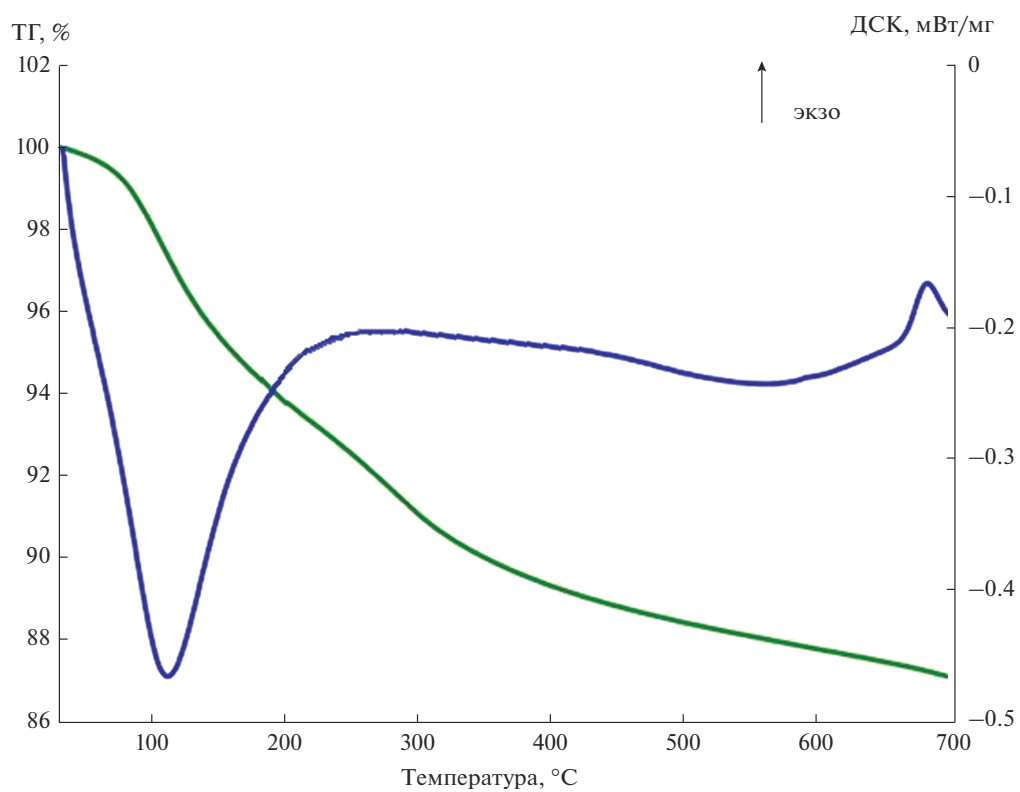


Рис. 2. Результаты термического анализа образца SrSn(OH)₆, полученного осаждением.

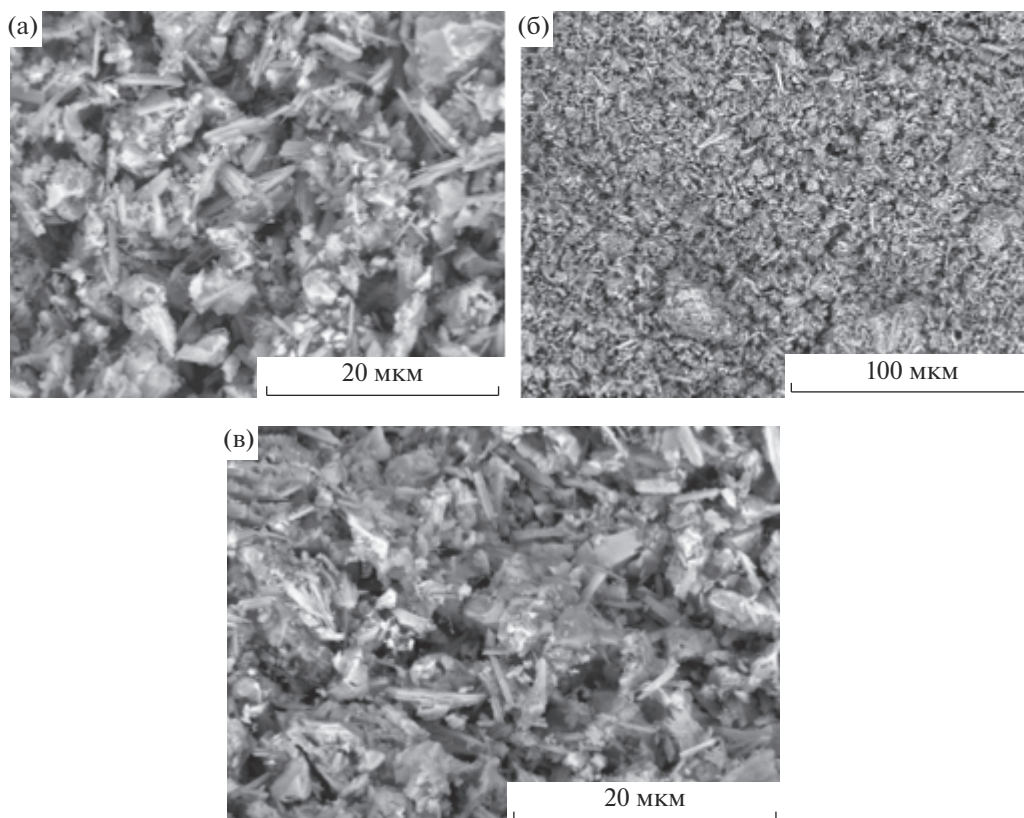


Рис. 3. СЭМ-снимки свежеосажденного $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ (а), после прокаливания при 700°C агрегатов (б) и частиц (в).

тых при 700°C , размер частиц SrSnO_3 и SnO_2 составляет 85 и 7 нм соответственно.

Порошки нанокompозита $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ были испытаны в качестве оксидных гетерогенных добавок для получения композиционных твердых электролитов на основе ионных солей. Концен-

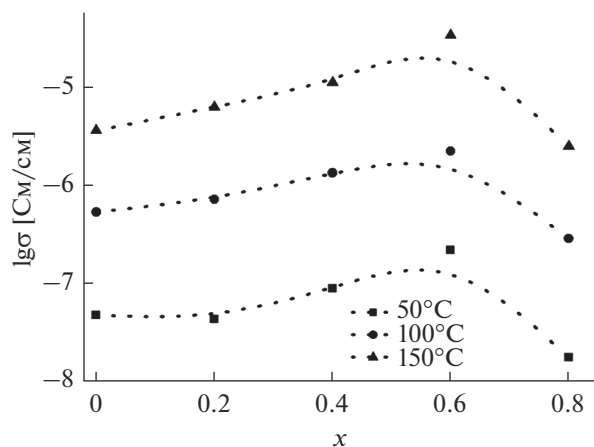


Рис. 4. Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CsNO}_2 \cdot x(\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2)$ от концентрации оксидной добавки.

трационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CsNO}_2 \cdot x(\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2)$ представлена на рис. 4. При увеличении концентрации добавки $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ проводимость нитрита цезия увеличивается и достигает максимума при 60%. При дальнейшем увеличении количества добавляемого нанокompозита $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ наблюдается уменьшение ионной проводимости. Наличие тонкого слоя нанокристаллического диоксида олова на поверхности частиц SrSnO_3 оказывает дополнительное влияние на рост проводимости за счет увеличения площади контакта фаз ионный проводник/оксид. Характер изменения проводимости типичен для композиционных твердых электролитов, ионная проводимость которых осуществляется за счет границ раздела ионная соль/оксид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что при осаждении смешанного гидроксида олова(IV) и стронция из солянокислых растворов получен гексагидроксостаннат(IV) стронция $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ с примесью гидратных форм диоксида олова. Смешанный гидроксид $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ стабилен в интервале температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ и при термоллизе образует аморфную фазу. При температуре 500°C

аморфная фаза рекристаллизуется с образованием наноконпозитов SrSnO₃/SnO₂. В результате термического разложения полученных образцов образуются агрегированные частицы станната стронция со стержневой морфологией размером до 7 мкм, поверхность которых покрыта мелкими частицами диоксида олова. При нагревании выше 680–700°C станнат стронция SrSnO₃ частично разлагается с образованием фаз Sr₂SnO₄ и SnO₂, т.е. образуется трехфазный наноконпозит SrSnO₃/Sr₂SnO₄/SnO₂.

Исследована ионная проводимость композиционных твердых электролитов на основе нитрита цезия с добавкой наноконпозита SrSnO₃/SnO₂, полученного термическим разложением SrSn(OH)₆. Композиты состава CsNO₂–(SrSnO₃/SnO₂) обладают повышенной ионной проводимостью, превышающей проводимость чистого нитрита цезия при 200°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (проект FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yanpei L., Jing C., Jiawen L., Yu S., Xiaofang L., Danzhen L. Hydroxide SrSn(OH)₆: A New Photocatalyst for Degradation of Benzene and Rhodamine B // *Appl. Catal.*, B. 2016. V. 182. P. 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.051>
2. Stanulis A., Sakirzanovas S., Van Bael M., Kareiva A. Sol–gel (Combustion) Synthesis and Characterization of Different Alkaline Earth Metal (Ca, Sr, Ba) Stannates // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 64. P. 643–652. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2896-2>
3. Kumar A., Khan B., Yadav V., Dixit A., Kumar U., Singh M. Rietveld Refinement, Optical, Dielectric and ac Conductivity Studies of Ba-Doped SrSnO₃ // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 16838–16848. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04240-7>
4. Cerda J., Arbiol J., Dezanneau G., Diaz R., Morante J.R. Perovskite-Type BaSnO₃ Powders for High Temperature Gas Sensor Applications // *Sens. Actuators, B.* 2002. V. 84. № 1. P. 21–25.
5. Marikutsa A., Romyantseva M., Baranchikov A., Gaskov A. Nanocrystalline BaSnO₃ as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO₂ // *Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 8. № 9. P. 6437–6454. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>
6. Kamimura S., Yamada H., Xu C. Strong Reddish-Orange Light Emission from Stress-Activated Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}:Sm³⁺ (n = 1, 2, ∞) with Perovskite-Related Structures // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 9. P. 091113–091115. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
7. Zulueta Y.A., Mut R., Kaya S., Dawson J.A., Nguyen M.T. Strontium Stannate as an Alternative Anode Material for Li-Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. № 27. P. 14947–14956. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02652>
8. Alammr T., Hamm I., Grasmik V., Wark M., Mudring A. Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite SrSnO₃ Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic Applications // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 12. P. 6920. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00279>
9. Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. Study of Thermal Decomposition of Hexahydroxostannates(IV) MSn(OH)₆, (M = Mg, Sr, Ca) // *Mater. Today.* 2020. V. 25. № 3. P. 477–479. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.242>
10. Stanulis A., Selskis A., Ramanauskas R., Beganskiene A., Kareiva A. Low temperature Synthesis and Characterization of Strontium Stannate-Titanate Ceramics // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 130. № 3. P. 1246–1250. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.005>
11. Зима Т.М., Малыгин И.В. Гидротермальный синтез и исследование наноструктурированного диоксида олова, легированного кобальтом // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 3. С. 290–297. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020155>
12. Yang D.Q., Zhang C., Dong L.M., Hou X.D., Zheng W.K., Xu J.Z., Ma H. Y. Synthesis and Properties of SrSn(OH)₆ Nanorods and Their Flame Retardancy and Smoke Suppression Effects on Epoxy Resin // *J. Coat. Technol. Res.* 2019. V. 16. № 6. P. 1715–1725. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00254-x>
13. Hu X., Lv G., Jia Z., Jiang J., Xiao T., Yuan M., Tang Y. A General Sonochemical Approach to Rapid Synthesis of 1D Single-Crystalline MSn(OH)₆ (M = Ba, Ca, Sr) Nanostructures // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 21. P. 9008–9013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.088>
14. Dohnalova Z., Gorodylova N., Sulcova P., Vlcek M. Synthesis and Characterization of Terbium-Doped SrSnO₃ Pigments // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 8B. P. 12637–12645. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.110>
15. Agafonov A.V., Grishina E.P. Nanocomposites of Inorganic Oxides with Ionic Liquids. Synthesis, Properties, Application (Review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 13. P. 1641–1648. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130023>