

Гибридный материал поливиниловый спирт—оловянная кислота/оксид олова

© И.Ю. Просанов¹, Ю.А. Чесалов², К.Б. Герасимов¹, Н.В. Булина¹

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 24 января 2013 г.)

Получены гибридные материалы: поливиниловый спирт (ПВС)—оловянная кислота и ПВС—SnO₂ в виде прозрачных пленок. Проведены их исследования методами оптической спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, масс-спектрометрии, а также электрические измерения. Рассмотрена модель, согласно которой в этих материалах образуются полимерные цепи неорганического компонента, соединенные с углеродными полимерными цепями координационными связями. Обнаружена фотопроводимость в системе ПВС—SnO₂.

1. Введение

Гидроксиды некоторых химических элементов можно рассматривать как неорганические полимеры [1]. В ходе их полимеризации происходит преобразование гидроксильных групп самого гидроксида и молекул растворителя. Если процесс полимеризации проводить в присутствии поливинилового спирта (ПВС), то его гидроксильные группы, прочно связанные с углеродной цепью, могут принимать участие в полимеризации неорганического компонента смеси. Таким образом, структура ПВС будет определять структуру конечного продукта. Можно ожидать, что в результате такого взаимодействия может быть получена не просто смесь органического и неорганического полимеров, а фактически материал нового типа, имеющий особые физико-химические свойства. Далее, подвергая его различным физическим воздействиям и химическим превращениям, можно получить широкий класс производных продуктов.

Руководствуясь этими соображениями, мы сделали попытки получить гибридные соединения ПВС с гидроксидами цинка, титана и олова. Наиболее определенный результат был достигнут с последним из них. Гидроксид четырехвалентного олова Sn(OH)₄ обычно рассматривают как оловянную кислоту H₄SnO₄. Она может быть получена при высушивании коллоидного раствора, образовавшегося при взаимодействии аммиачного раствора и соли олова. На практике этот продукт содержит переменное количество воды, и его можно представить как смесь кислот H₄SnO₄, H₂SnO₃ и H₁₀Sn₅O₁₅. При обезвоживании происходит его полимеризация и образование оксида олова SnO₂ в аморфном или кристаллическом состоянии [2]. На рис. 1 представлены фрагменты структур ПВС и β-оловянной кислоты, а также структур, которые предположительно могут образовываться при последовательном обезвоживании гидроксида олова в ПВС. В настоящей работе использовались

методы оптической спектроскопии ультрафиолетового (UV), видимого (VIS) и инфракрасного диапазонов, а также спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, масс-спектрометрии и электрические измерения для исследования свойств полученного материала.

2. Техника эксперимента

В экспериментах использовался ПВС марки 11/2 российского производства, пятиводный хлорид олова марки ч, гидроксид калия марки чда и 25 wt.% водный раствор аммиака марки осч. Образцы для исследова-

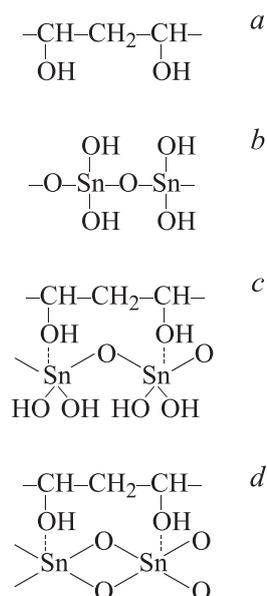


Рис. 1. Фрагменты молекулярных структур ПВС (a), оловянной кислоты (b) и предполагаемых гибридных соединений ПВС—оловянная кислота (c) и ПВС—SnO₂ (d).

ний готовились в виде пленок толщиной $120\ \mu\text{m}$, для электрических измерений — $30\ \mu\text{m}$. Сначала пятиводный хлорид олова $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смешивался с 10 wt.% водным раствором ПВС. Этот состав выливался в чашку Петри и высушивался при температуре 320 К в течение суток. Количество реагентов подбиралось таким образом, чтобы один атом олова приходился на четыре звена ПВС. Полученные пленки подвергались химической обработке водным раствором аммиака. После промывания и высушивания на образцах проводились измерения, затем они прогревались в вакууме ($p \sim 1\ \text{Pa}$) при 435 К в течение 3 h и снова подвергались исследованию. Последним видом химической обработки было воздействие раствора щелочи КОН. Его целью было разделение продуктов химических превращений. Оловянная кислота растворяется в растворах щелочей, а оксид олова нет. Однако вещества, диспергированные на молекулярном уровне, часто проявляют более высокую химическую активность, но тогда в случае полного удаления неорганического компонента можно было бы определить роль органического полимера в формировании свойств гибридного материала.

В качестве подложек при определении электрических свойств применялись стеклянные пластинки толщиной 1 mm с проводящим слоем оксида олова. Второй электрод представлял собой нанесенный на полимер слой графита.

Рентгенофазовый анализ измельченных пленок производился на дифрактометре D8 Advance с $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением при регистрации одномерным детектором Lynx-Eye. Время накопления в точке 0.3 s. ИК-спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Digilab Excalibur 3100 с разрешением $4\ \text{cm}^{-1}$ на образцах, полученных по стандартной методике прессованием с KBr. Спектры КР получены на Фурье-спектрометре RFS 100/S. Возбуждение производилось с помощью линии 1064 nm Nd:YAG-лазера. Разрешающая способность $4\ \text{cm}^{-1}$. Спектры пропускания в видимой области исследовались на спектрофотометре СФ-56 с разрешением 5 nm.

Термогравиметрические измерения проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449F1 „Jupiter“, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C, в токе гелия марки А (чистота 99.995%) 50 ml/min. Скорость нагрева составляла 3 K/min. Масс-спектры регистрировались в режиме мультиионного детектирования (запись временных зависимостей ионных токов для выбранных значений m/e).

Для измерения проводимости на постоянном токе использовался электрометрический усилитель У5-9. Исследования на переменном токе проводились с помощью измерителя импеданса ВМ 507. Освещение образца производилось полным спектром ртутной лампы высокого давления. Освещенность составляла $100\ \text{W/m}^2$. Для сопоставления с полученным материалом использовались образцы сравнения: коммерческий оксид олова

SnO_2 компании „Merck“ № 7818 и оловянная кислота, осажденная аммиаком из водного раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3. Результаты и их обсуждение

При синтезе новых гибридных материалов необходимо добиться того, чтобы неорганические и органические полимерные молекулы взаимодействовали преимущественно друг с другом, а не разделялись на две фазы в смеси. Тогда их можно рассматривать в качестве одномерных структур и ожидать от них необычных физических свойств. Одним из признаков такой гомогенности, полученного нами материала, является его оптическая прозрачность. На рис. 2 представлены спектры пропускания пленки ПВС толщиной $120\ \mu\text{m}$ на различных стадиях обработки. Изменение границы пропускания свидетельствует о происходящих в образце химических превращениях. При воздействии аммиачного раствора на композицию ПВС– SnCl_4 в органическом полимере не должно происходить существенных изменений, возможно лишь отщепление остаточных ацетатных групп, в небольшом количестве присутствующих в ПВС. Хлорид олова превращается в малорастворимую в воде оловянную кислоту и хорошо растворимый хлорид аммония, удаляемый из системы при ее промывании водой. Положение края полосы поглощения на этом этапе определяется спектром поглощения оловянной кислоты. При дальнейшем вакуумном прогреве образца происходит дегидратация как оловянной кислоты, так и ПВС. Какой из образовавшихся продуктов определяет вид спектра поглощения, сказать сложно. После окончательной обработки образца в растворе щелочи (и промывания) вид спектра поглощения в видимой области не изменяется.

Дифрактограммы образцов ПВС и ПВС с оловянной кислотой до и после прогрева представленные на рис. 3. Две последние кривые идентичны, на них присутствуют

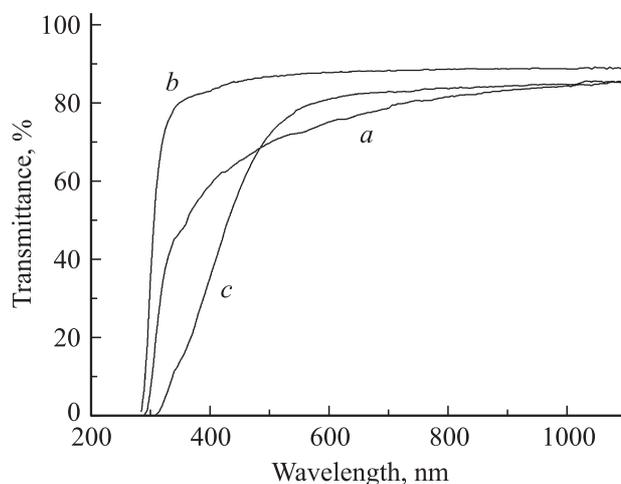


Рис. 2. UV–VIS-спектры пропускания пленки ПВС– SnCl_4 до (a) и после (b) обработки аммиаком и после прогрева (c).

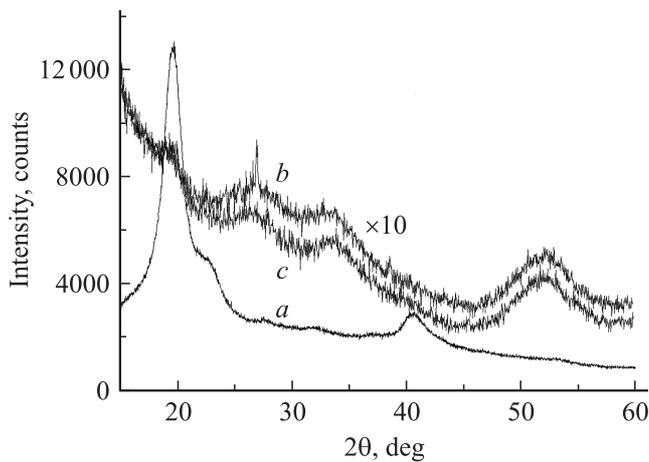


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ПВС (а), ПВС–оловянная кислота до (b) и после (c) прогрева.

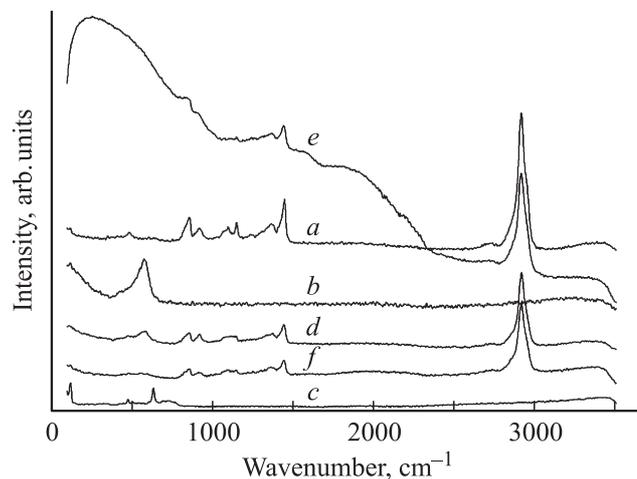


Рис. 4. Спектры КР ПВС (а), оловянной кислоты (b), SnO₂ (c), ПВС–оловянная кислота (d), ПВС–SnO₂ до (e) и после (f) обработки щелочью.

слабые дифракционные максимумы, отвечающие тетрагональной структуре SnO₂ с размером кристаллитов ~ 1.5 nm. Эти данные означают, что в образце присутствует небольшая примесь оксида олова. Возможно, она образуется при гидролизе исходного хлорида олова. Основная же часть олова находится в образце в виде аморфной фазы оловянной кислоты. На дифрактограмме исходного ПВС присутствуют два относительно сильных диффузных пика и несколько слабых полос, обусловленных кристалличностью ПВС. При образовании комплексных соединений ПВС эта структура разрушается, что и наблюдается в нашем случае: интенсивность рефлексов ПВС значительно уменьшается.

На рис. 4 изображены спектры КР образцов. Из их сопоставления можно сделать следующие выводы.

1. В спектре образца сравнения — оловянной кислоты — обнаруживаются две широкие полосы с мак-

симумами при 570 и 115 cm^{-1} . Они также наблюдаются вместе с полосами ПВС в спектре ПВС–SnCl₄ после обработки аммиаком. Полоса ПВС с максимумом при 1086 cm^{-1} , которую согласно [3] мы относим к колебаниям связи C–(OH), заметно изменяется. Это указывает на образование молекул оловянной кислоты и ее взаимодействие с гидроксильными группами ПВС.

2. После прогрева в спектре оловянной кислоты исчезает полоса при 570 cm^{-1} и появляется заметная люминесценция, на фоне которой наблюдаются полосы КР ПВС. После обработки щелочью люминесценция исчезает, полосы ПВС остаются. Полос КР, характерных для SnO₂, не появляется. Исходя из этого можно сделать вывод, что оловянная кислота преобразуется в оксид олова, имеющий иную структуру, чем обычный кристаллический SnO₂.

В ИК спектрах (рис. 5) наиболее существенными являются следующие преобразования.

1. Изменяется вид широкой полосы с максимумом в районе 3430 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи O–H ассоциированных гидроксильных групп. По сравнению с исходным ПВС появляется длинный „хвост“ этой полосы, тянущийся в сторону малых волновых чисел.

2. Максимум полосы ПВС 1453 cm^{-1} , который можно отнести к структурно-чувствительным „ножничным“ колебаниям — CH₂-групп [4], смещается к 1433 cm^{-1} .

3. Исчезает полоса ПВС при 1144 cm^{-1} , характеризующая степень его кристалличности [5].

4. После обработки гидроксидом калия исчезает полоса с максимумом при 1706 cm^{-1} , вызванная валентными колебаниями связи C–O остаточных одиночных ацетатных групп [5]. Очевидно, происходит их отщепление под действием щелочи.

5. Наибольший интерес представляет область волновых чисел меньше 750 cm^{-1} , где наблюдаются полосы колебаний Sn–O. У ПВС в этой области наблюдается широкая полоса либрационных колебаний гидроксиль-

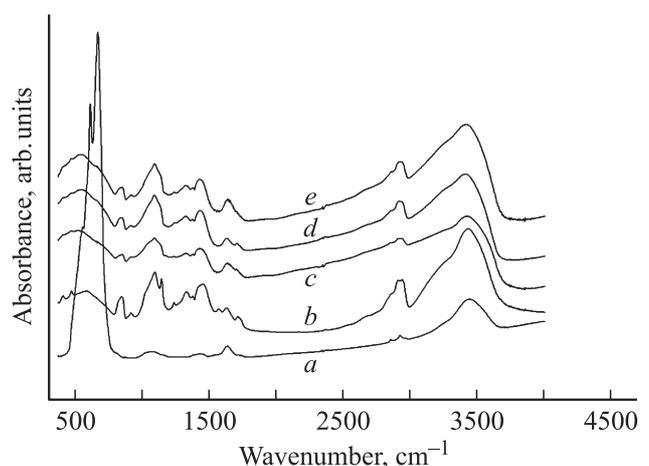


Рис. 5. ИК-спектры SnO₂ (а), ПВС (b), ПВС–оловянная кислота (c), ПВС–SnO₂ до (d) и после (e) обработки щелочью.

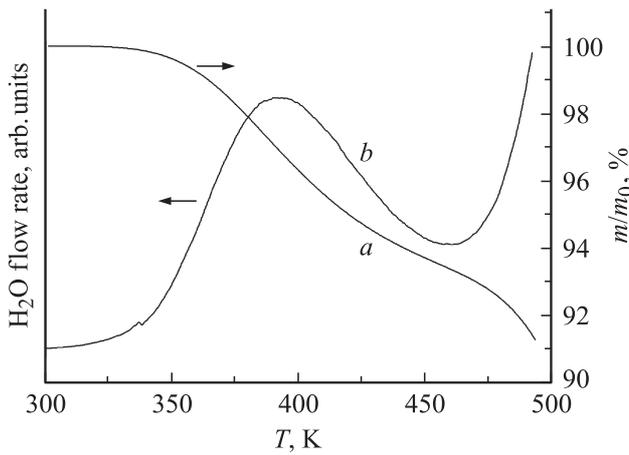


Рис. 6. Термограмма (a) и масс-спектрометрическая зависимость выделения воды (b) образца ПВС–оловянная кислота. m/m_0 — отношение масс исследуемого и исходного (m_0) образцов.

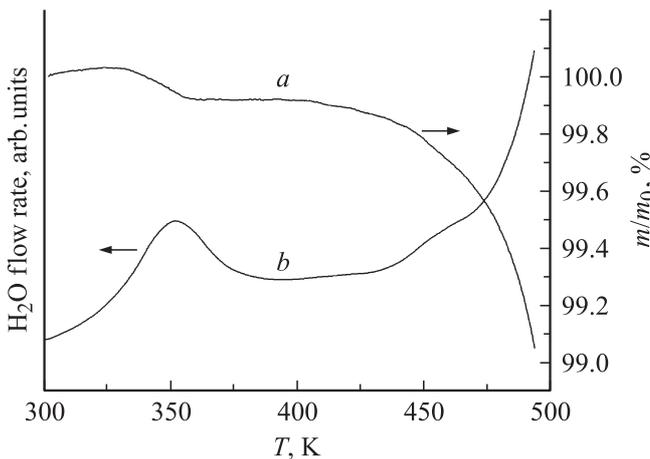


Рис. 7. Термограмма (a) и масс-спектрометрическая зависимость выделения воды (b) исходного ПВС.

ных групп с максимумом при 585 см^{-1} . В спектре ПВС– SnCl_4 после обработки аммиаком в этой области поглощение усиливается, его максимум приходится на 526 см^{-1} . После прогрева этот максимум смещается к 546 см^{-1} . В работах [6–14] в этой области наблюдались полосы поглощения наночастиц SnO_2 .

Данные масс-спектрометрии показывают, что при прогреве ПВС с оловянной кислотой в интервале температур от комнатной до 490 К существенного выделения газов, кроме паров воды, не происходит. Первый пик выделения воды наблюдается в районе 390 К (рис. 6). Здесь идет как выделение влаги, адсорбированной в ПВС, так и дегидратация оловянной кислоты. Следующая область газовыделения наблюдается при температуре выше 470 К. Она обусловлена дегидратацией ПВС. В нормальных равновесных условиях ПВС может содержать до 8% влаги [5]. Однако в наших образцах эта

величина должна быть значительно меньше. На рис. 7 представлены термограмма и масс-спектрометрическая кривая выделения воды из исходного ПВС, предварительно просушенного в тех же условиях, что и исследуемые образцы. На основе этих данных можно заключить, что в них содержание адсорбированной воды пренебрежимо мало. На рис. 8 приведены термограмма и масс-спектрометрическая кривая выделения воды из образца сравнения — оловянной кислоты. Они показывают, что в этом материале пик газовыделения наблюдается при 410 К. Наряду с водой обнаружено выделение небольших количеств кислорода и углекислого газа. Из сопоставления данных можно сделать вывод, что в условиях проведенной нами термической обработки оловянная кислота в ПВС должна практически полностью переходить в оксид олова.

На постоянном токе при напряженности электрического поля $3 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^4\text{ В/см}$ наблюдались нелинейная вольт-амперная зависимость (рис. 9) и заметная фотопроводимость. Удельное сопротивление полученно-

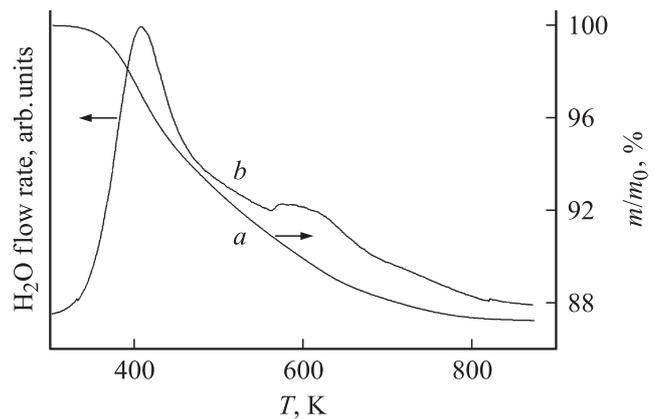


Рис. 8. Термограмма (a) и масс-спектрометрическая зависимость выделения воды (b) образца оловянной кислоты.

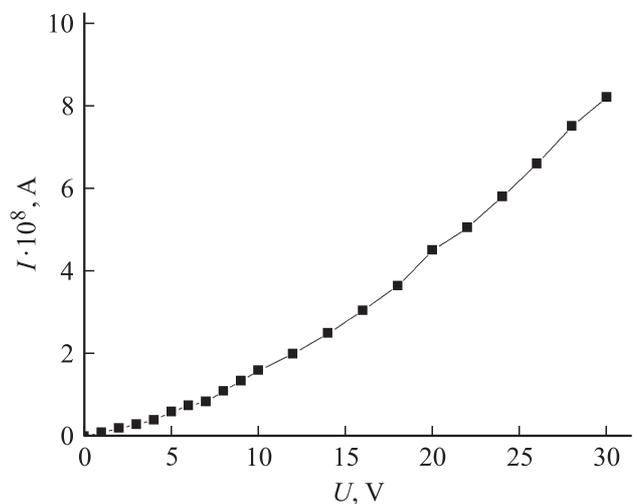


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика образца ПВС– SnO_2 .

го материала при комнатной температуре составило $\rho \approx 2 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, что сопоставимо с удельным сопротивлением ПВС.

На рис. 10 и 11 представлена температурная зависимость тока через ячейку при напряжении 2 V. Эта зависимость приблизительно линейна от 300 до 330 K, а далее переходит в экспоненциальную: $I \sim I_0 \exp(-\Delta E/kT)$ с энергией активации $\Delta E \approx 1.5 \text{ eV}$. Такой эффект, возможно, обусловлен активацией молекулярного движения в цепях ПВС. При комнатной температуре также происходит изменение характера температурной зависимости проводимости, поскольку линейный закон при более низких температурах уже не может выполняться.

В диапазоне частот 0.05–400 kHz при комнатной температуре для образца ПВС–оловянная кислота наблюдаются две области дисперсии диэлектрической проницаемости (рис. 12, 13). После прогрева дисперсия в низкочастотной области исчезает. Отсюда можно заключить,

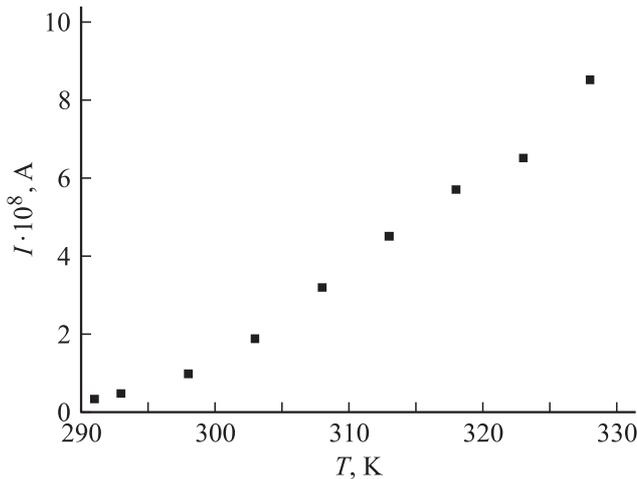


Рис. 10. Температурная зависимость тока в образце ПВС–SnO₂ в интервале температур 290–330 K.

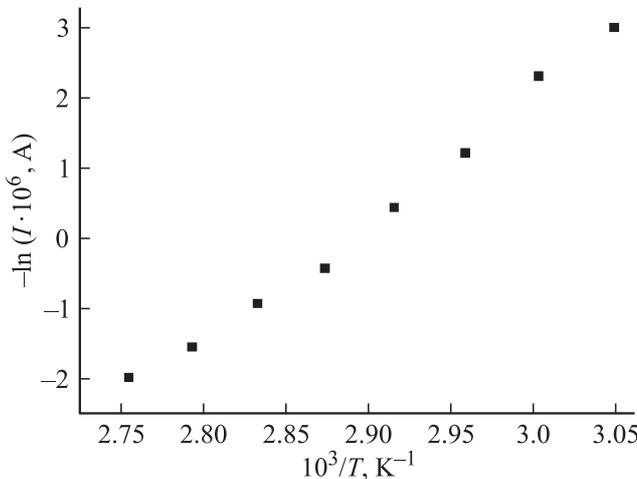


Рис. 11. Температурная зависимость тока в образце ПВС–SnO₂ в интервале температур 330–365 K.

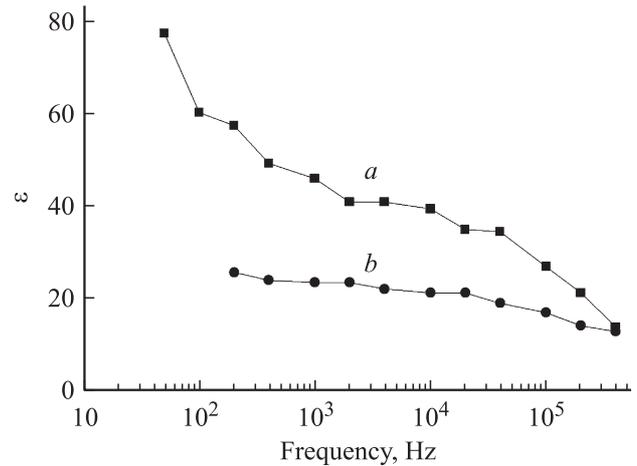


Рис. 12. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ образцов ПВС–оловянная кислота (a) и ПВС–SnO₂ (b).

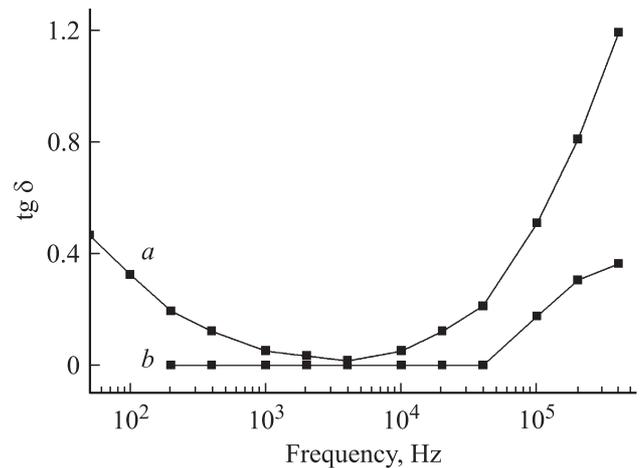


Рис. 13. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов ПВС–оловянная кислота (a) и ПВС–SnO₂ (b).

что эта область дисперсии обусловлена поляризацией гидроксильных групп оловянной кислоты.

4. Заключение

Результаты проведенных исследований, по мнению авторов, подтверждают образование гомогенных гибридных соединений ПВС–оловянная кислота и ПВС–SnO₂, в которых неорганический компонент образует полимерные цепи, ориентированные в направлении цепей органического полимера и соединенные с ними координационными связями. Наличие фотопроводимости в системе ПВС–SnO₂ открывает перспективы ее использования для создания фотоэлектронных приборов.

Список литературы

- [1] Ю.С. Черкинский. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Химия, Л. (1967). 224 с.
- [2] Р. Рипан, И. Чегяну. Неорганическая химия. Мир, М. (1971). Т. 1. 560 с.
- [3] Г.В. Сайдов, О.В. Свердлова. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Изд-во ЛГУ, Л. (1980). 136 с.
- [4] Р. Силверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Мир, М. (1977). 590 с.
- [5] М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [6] J. Zhu, Zh. Lu, S.T. Anna, D. Aurbach, A. Gedanken. Chem. Mater. **12**, 9, 2557 (2000).
- [7] X. Jiang, Y. Wang, Th. Herricks, Y. Xia. J. Mater. Chem. **14**, 4, 695 (2004).
- [8] H.-M. Xiong, D.-P. Liu, H. Zhang, J.-Sh. Chen. J. Mater. Chem. **14**, 18, 2775 (2004).
- [9] S. Chacko, N.S. Philip, K.G. Gopchandran, P. Koshy, V.K. Vaidyan. Appl. Surf. Sci. **254**, 7, 2179 (2008).
- [10] A. Yang, X. Tao, G.K.H. Pang, K.G.G. Siu. J. Am. Ceram. Soc. **91**, 1, 257 (2008).
- [11] R.G. Pavelko, A.A. Vasiliev, E. Llobet, X. Vilanova, N. Barrales, F. Medina, V.G. Sevastyanov. Sensors and actuators B **137**, 2, 637 (2009).
- [12] H. Che, Sh. Han, W. Hou, A. Liu, X. Yu, Y. Sun, Sh. Wang. Micropor. Mesopor. Mater. **130**, 1–3, 1 (2010).
- [13] F. Davar, F. Mohandes, M. Salavati-Niasari. Polyhedron **29**, 16, 3132 (2010).
- [14] T.H. Li, L.Z. Liu, X.X. Li, X.L. Wu, H.T. Chen, P.K. Chu. Opt. Lett. **36**, 21, 4296 (2011).