

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В СУСПЕНЗИИ ОКСОГИДРОКСИДА ОЛОВА (II), ПРЕДШЕСТВЕННИКА СИНТЕЗА ОКСИДОВ ОЛОВА (II), (IV)С.А. Кузнецова¹

onm@xf.tsu.ru

К.В. Лисица¹

finderhell@gmail.com

А.Г. Мальчик²

ale-malchik@yandex.ru

В.В. Козик¹

vkozik@mail.ru

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Российская Федерация

²Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,
Юрга, Кемеровская обл., Российская Федерация

Аннотация

Установлены процессы взаимодействия $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ с хлоридом аммония в водной суспензии, приводящие к изменению содержания растворенного в ней кислорода. Определена растворимость кислорода воздуха в водных растворах аммиака с хлоридом аммония и показано, что с увеличением концентрации аммиака растворимость кислорода возрастает. Описано изменение растворимости $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в растворах хлорида аммония с увеличением концентрации NH_4Cl от 0,27 до 5,45 моль/л при температуре 20 °С. Термической и СВЧ-обработками суспензий на основе дисперсной фазы $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ и дисперсионной среды раствора хлорида аммония различной концентрации получены смеси оксида олова (II) с оксидом олова (IV), определены условия получения оксида олова (II) без примеси оксида олова (IV). Концентрация хлорида аммония и количество растворенного $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в суспензии определяют содержание кислорода, что влияет на количественный состав смеси оксидов

Ключевые слова

Растворимость, кислород, раствор солей, оксогидроксиды, синтез, оксид олова (II), (IV), термическая обработка, СВЧ-обработка

Поступила в редакцию 27.02.2018
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 4.9607.2017/8.9)

Введение. В последнее время оксид олова (II) SnO широко применяется в различных областях промышленности. Являясь полупроводником p -типа с оптической запрещенной зоной 2,5...3,4 эВ и достаточно высокой емкостью 875 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$, SnO используется в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторных батареях [1–5]. В чистом виде и в смеси с оксидом алюминия SnO проявляет каталитическую активность в реакциях ацилирования эпоксицированного соевого биодизельного топлива [6]. Оптические свойства указанного оксида позволяют применять его как фотокатализатор в реакциях разложения азотсодержащих органических красителей [7–9]. Качество работы перечис-

ленных выше материалов зависит не только от дисперсности, морфологии поверхности SnO, но и от степени его чистоты. При использовании большинства способов получения SnO побочным продуктом является оксид олова (IV) SnO₂. Чистота получаемого оксида зависит от метода, состава исходных веществ, температуры и времени синтеза. Реализация таких способов получения SnO, как термическое разложение солей SnO [10], золь-гель-синтез [11], сольвотермический синтез [12], спрей-пиролиз [1], является энергозатратной, требует длительного времени и наличия инертной атмосферы при высоких значениях температуры, поскольку в атмосфере воздуха SnO окисляется. Избежать перечисленных недостатков позволяет СВЧ-обработка [13–16]. К достоинствам этого метода относится низкая продолжительность синтеза, значительная экономия энергии за счет увеличения скорости нагрева системы и скорости протекания процессов, а также возможность получения SnO без примеси SnO₂. Отсутствие изменения фазового состава при СВЧ-обработке суспензий гидроксида олова (II) авторы объясняют тем, что SnO поглощает СВЧ-излучение интенсивнее SnO₂ [14], а при обработке суспензии оксигидроксида олова (II) в пересыщенном растворе хлорида аммония [13] SnO обладает восстановительными свойствами последнего. В работе [17] предполагали, что процесс окисления может быть связан с содержанием растворенного кислорода воздуха в реакционных смесях, количество которого определяется их качественным и количественным составом.

Цель настоящей работы — определение влияния хлорида аммония на содержание кислорода в суспензии, состоящей из дисперсной фазы оксигидроксида олова (II) и дисперсионной среды — раствора хлорида аммония различной концентрации, а также установление минимального содержания хлорида аммония в суспензии для получения из нее SnO без примесей SnO₂ СВЧ- и термической обработками.

Материалы и методы решения. Оксигидроксид олова (II) получали в соответствии с методикой, изложенной в работе [13]. Металлическое гранулированное олово марки ч.д.а. растворяли в избытке концентрированной соляной кислоты марки о.с.ч. и добавляли 25 масс. % раствора аммиака марки о.с.ч. до pH = 8. Полученный осадок фильтровали, обильно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH маточного раствора и сушили при температуре 90 °С. Качественный фазовый состав осадка и продуктов его термической деструкции определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра *Rigaku Miniflex 600* (CuK α -излучение, шаг сканирования 0,02°, скорость сканирования 5 °/мин). Анализ фазового состава проводили с использованием базы данных *PCPDFWIN*, а также программы полнопрофильного анализа *POWDER CELL 2.4*. Расчет области когерентного рассеяния, по которой оценивался размер кристаллита, проводили по уравнению Шеррера, которое связывает ширину интегральной линии с размерами кристаллита:

$$\Delta(2)_{\text{инт}} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta},$$

где $\Delta(2\theta)_{\text{инт}}$ — интегральная ширина линии; θ — брэгговский угол; k — поправочный коэффициент; λ — длина волны рентгеновского излучения; L — размер кристаллического блока. Количественный фазовый анализ образцов определяли с помощью *RIR*-метода. Термическую стабильность твердой фазы оксогидроксида олова (II) в атмосфере аргона изучали с помощью термического анализатора *NETZSCH STA 449* при скорости нагрева $5^\circ/\text{мин}$ в интервале значений температуры $25\dots 1000^\circ\text{C}$, нагрев проводили в тиглях из Al_2O_3 . Энергию активации процесса разложения оксогидроксида олова (II) рассчитывали по уравнению Ерофеева — Колмогорова [18].

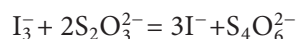
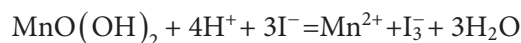
Суспензию оксогидроксида олова (II) изготовили в воде и водных растворах хлорида аммония с концентрацией $0,27\dots 5,45$ моль/л при температуре 20°C . Концентрация $5,45$ моль/л соответствует насыщенному раствору хлорида аммония.

Растворимость полученного оксогидроксида олова (II) в воде и в растворах хлорида аммония (чистота NH_4Cl соответствовала марке х.ч.) при температуре 25°C определяли комплексометрическим титрованием (давление $99,6$ кПа) с использованием стандартного раствора трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) концентрацией $0,5$ моль/л, аммиачного буфера ($\text{pH} = 8\text{--}10$) и индикатора хромогена черного. Для этого равные массы образца оксогидроксида олова (II) помещали в воду или в растворы хлорида аммония (концентрация $0,27\dots 5,45$ моль/л) и оставляли на 10 дней в темном месте при комнатной температуре. Для предотвращения окисления олова (II) в олово (IV) во все растворы добавляли металлическое олово. В течение указанного времени в растворе достигалось истинное равновесие. Доказательством присутствия истинного равновесия являлось то, что после нагрева растворов до температуры 60°C и их охлаждения до температуры 20°C , растворимость оксогидроксида олова (II) не изменялась. После выдерживания растворов в течение 10 дней их фильтровали от нерастворенного образца. Маточный раствор титровали трилоном Б. Чистота всех используемых реактивов для комплексометрического титрования соответствовала маркам ч.д.а.

В водном растворе NH_4Cl реализуется равновесие соли с продуктами ее гидролиза — NH_4OH и HCl . Поскольку после внесения оксогидроксида олова (II) в раствор возможно его взаимодействие с продуктами гидролиза, в работе исследовали pH растворов хлорида аммония до и после растворения в них оксогидроксида олова (II). Перед измерением pH растворов оксогидроксида олова (II) в хлориде аммония нерастворенный оксогидроксид отфильтровывали. Измерения pH выполняли с помощью лабораторного иономера *I-160 MI* с комбинированным стеклянным электродом.

Концентрацию растворенного кислорода в растворах аммиака с хлоридом аммония определяли йодометрическим методом. Основа метода — взаимодействие в щелочной среде растворенного кислорода с гидроксидом марганца (II), который, связывая кислород, окисляется до $\text{MnO}(\text{OH})_2$. При подкислении раствора в присутствии избытка йодистого калия образуется йод, количество кото-

рого эквивалентно содержанию кислорода. Содержание йода определяли титрованием раствором тиосульфата (титр раствора тиосульфата натрия устанавливали по бихромату калия марки ч.д.а):



В качестве индикатора использовали крахмал. Массовое содержание растворенного в воде кислорода находили по формуле

$$C_{\text{O}_2} = \frac{MC_m V_m V \cdot 1000}{V_2 (V - V_1)},$$

где M — масса миллимоля кислорода, $M = 8$ мг/ммоль; C_m — молярная концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; V_m — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, использованный для титрования; V — объем склянки; V_1 — суммарный объем растворов MnCl_2 и KI ; V_2 — объем аликвоты пробы, титруемой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для оценки погрешности экспериментальных результатов анализа провели статистическую обработку нескольких выборок.

Полученные образцы суспензий подвергали термической обработке на песчаной бане (МИМП-БП) в течение 80 мин (температура в суспензии не превышала 100 °С) и в СВЧ-печи (2450 МГц, 539 Вт) в течение 15 мин (температуру не контролировали, 15 мин наблюдали кипение суспензии).

Полученные результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА, полученный оксигидроксид олова (II) имеет состав $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (рис. 1). Тетрагональная структура $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ представляет собой псевдокубические Sn_6O_8 -кластеры. Восемь атомов кислорода расположены над центрами граней Sn_6 октаэдра. Кластеры Sn_6O_8 соединены друг с другом посредством водородных связей [19]. Параметры решетки полученных кристаллов $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ имеют значения: $a = b = 7,962151$ нм; $c = 9,142758$ нм. Область когерентного рассеяния составляет 22 нм по направлению [101] и 14 нм по направлению [002].

В работе [17] установлено, что в атмосфере аргона процесс разложения $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ протекает в два этапа. Первый этап, в интервале значений температуры 20...230 °С, сопровождается одним эндотермическим эффектом с максимумом при температуре 146,9 °С, второй этап, в интервале значений температуры 430...700 °С, — экзотермическими эффектами (484,0 °С; 682,8 °С) с экспериментально рассчитанной потерей массы 5,54 % (рис. 2).

В настоящей работе рассчитаны значения энергии активации каждого этапа. Первый этап разложения требует энергию активации, равную 42,49 кДж/моль, второй этап — 178,12 кДж/моль. Следовательно, химическое разложение $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ с образованием SnO происходит в интервале значений температуры 430...700 °С. Низкое значение энергии активации первого этапа разложения свидетельствует об удалении физически связанных молекул, которыми могут быть молекулы воды,

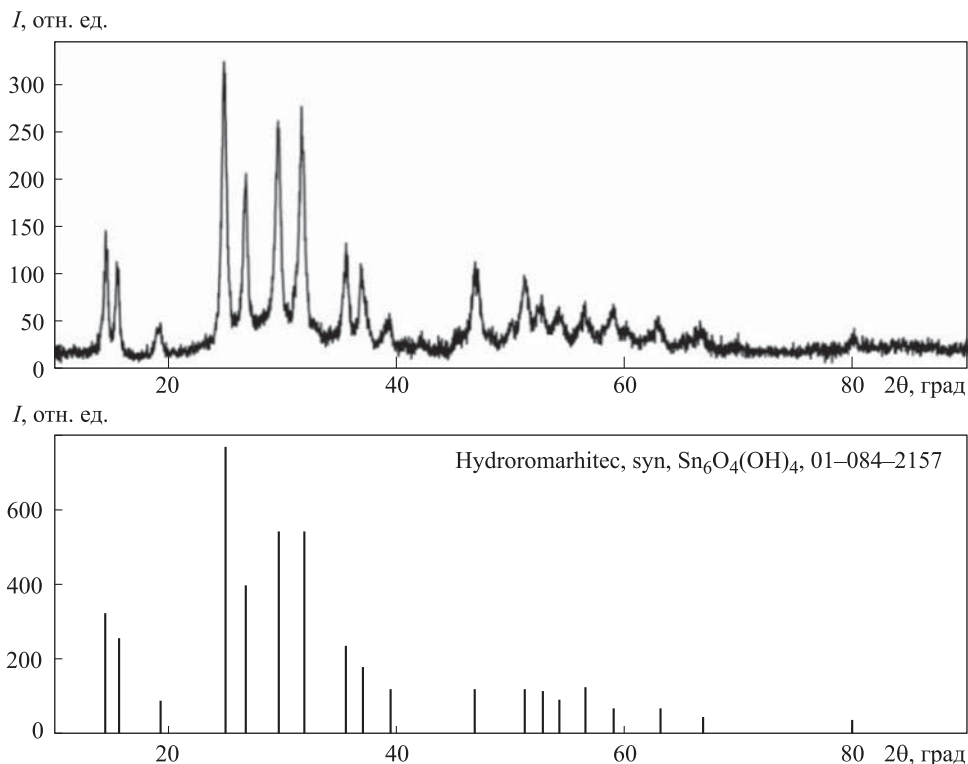
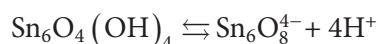


Рис. 1. Рентгенограмма твердой фазы суспензии

оставшиеся в процессе сушки $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. При отсутствии изменения массы в интервале значений температуры 230...430 °С на DSC-кривой (см. рис. 2) наблюдается один эндотермический эффект с максимумом при температуре 346,8 °С, который характеризуется значением энергии активации 32 кДж/моль и соответствует плавлению $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Следовательно, разложение твердого $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в атмосфере аргона начинается после его плавления при температуре около 400 °С.

Однако разложение $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в растворе хлорида аммония (суспензия) наблюдается при температуре, не превышающей температуру кипения суспензии, как под воздействием СВЧ-излучения, так и на песчаной бане. Этот факт указывает на то, что $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ начинает разлагаться в растворенной форме. Установлено, что растворимость оксигидроксида олова (II) в воде при температуре 20 °С составляет $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Значение pH этого раствора 4,54. Следовательно, в воде $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в растворенном виде диссоциирует по типу кислоты:



При сравнении pH растворов хлорида аммония до и после растворения в них $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ определено, что в последних pH растворов выше. Этот факт свидетельствует о взаимодействии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (проявляет амфотерные свой-

ства) с продуктом гидролиза — соляной кислотой, что и приводит к увеличению рН и растворимости $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$:

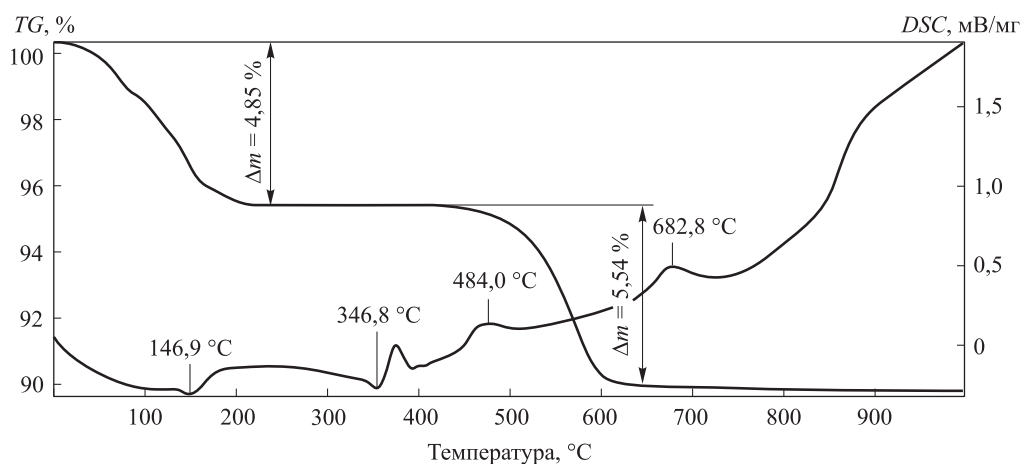
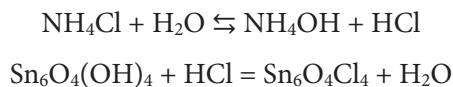


Рис. 2. Термограмма разложения $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в атмосфере аргона

С увеличением концентрации NH_4Cl растворимость $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ возрастает и в насыщенном растворе при температуре 20 °С (табл. 1) составляет $8,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН = 5,62.

Таблица 1

Результаты комплексонометрического титрования и рН-метрии водных растворов хлорида аммония до и после выдерживания в них $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$

Концентрация NH_4Cl , моль/л	рН (NH_4Cl)	рН (NH_4Cl + $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$)	Концентрация Sn^{2+} , 10^{-4} моль/л
5,45	4,97±0,02	5,62±0,02	8,3±0,3
3,88	5,00±0,02	5,58±0,02	7,2±0,3
2,72	5,02±0,02	5,55±0,02	7,0±0,3
1,36	5,05±0,02	5,43±0,02	6,6±0,3
0	6,52±0,02	4,54±0,02	1,5±0,3

Результаты РФА образцов, полученных после выдерживания водных суспензий $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ на водяной бане в течение 80 мин, а также в СВЧ-печи в течение 15 мин, показали, что состав твердой фазы суспензии постоянен. Однако после термической обработки суспензий $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в растворах хлорида аммония с концентрацией 0,27; 3,88; 5,45 моль/л в этих же условиях образуется смесь SnO с SnO_2 (рис. 3), а после термической обработки суспензии с концентрацией хлорида аммония 2,72 моль/л появляется образец, представляющий 100 % фазу SnO .

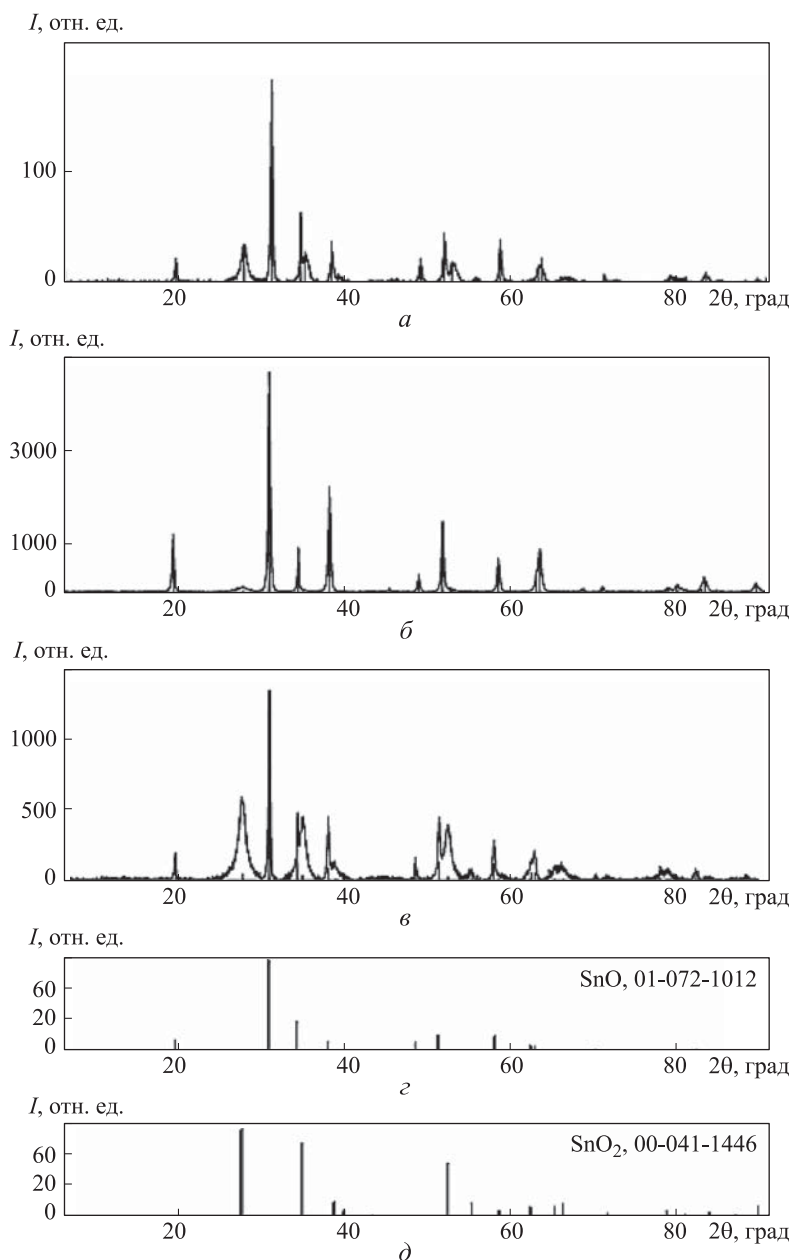


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных из суспензий $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ в растворах с различной концентрацией хлорида аммония 0,27 (а), 3,88 (б), 5,45 моль/л (в) и образцов SnO 01-072-1012 (з), SnO₂ 00-041-1446 (д)

Количественный РФА показал, что массовое содержание SnO в смеси SnO с SnO₂, полученной термической обработкой на песчаной бане, возрастает до 100 масс. % при увеличении концентрации NH₄Cl в суспензии до 2,72 моль/л (рис. 4), где содержание Sn^{2+} $7,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,3$ моль/л, pH = 5,55.

Дальнейшее увеличение концентрации хлорида аммония в суспензии $3,88...5,45$ моль/л (насыщенный раствор NH_4Cl) приводит к возрастанию содержания SnO_2 до $2...43$ масс. %. Такая закономерность изменения содержания SnO_2 в смесях с SnO прослеживается для всех образцов, полученных как в СВЧ-печи, так и на песчаной бане (см. рис. 4).

Окисление олова (II) до олова (IV) в исследуемых растворах может происходить только лишь при наличии в них растворенного кислорода, количество которого зависит от природы и общей концентрации веществ в растворе [20]. Поскольку природа веществ в таких растворах одинакова, на растворение кислорода влияет их концентрация. Самое большое изменение рН ($4,97-5,62$) раствора после внесения $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (см. табл. 1) наблюдается при концентрации NH_4Cl $5,45$ моль/л, где растворимость $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ максимальна. Следовательно, такое изменение рН объясняется большей нейтрализацией соляной кислоты HCl за счет взаимодействия с ней $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, что приводит к увеличению концентрации гидроксида аммония в растворе. При определении содержания кислорода Sn^{2+} является мешающим ионом, а при добавлении маскирующих его ионов изменяется состав раствора и, следовательно, растворимость кислорода. В работе исследованы модельные системы, представляющие собой водные растворы аммиака с хлоридом аммония различной концентрации. При увеличении концентрации аммиака в растворе хлорида аммония количество растворенного кислорода возрастает (табл. 2).

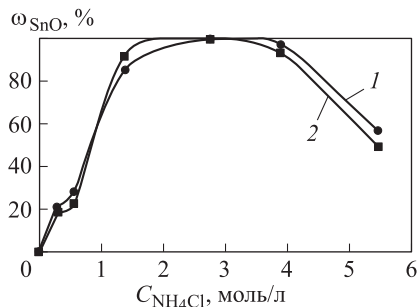


Рис. 4. Зависимость массового содержания SnO в смеси SnO с SnO_2 , полученных термической (1) и СВЧ- (2) обработками, от концентрации хлорида аммония

Таблица 2

Содержание кислорода в водных растворах аммиака с хлоридом аммония

Концентрация компонентов раствора, моль/л		Содержание растворенного кислорода, мг/дм ³
NH_4Cl	NH_3	
2,57	0,33	$2,00 \pm 0,05$
2,57	1,66	$4,73 \pm 0,05$
3,08	0,33	$1,76 \pm 0,05$
3,08	1,33	$2,71 \pm 0,05$
3,61	1,00	$2,47 \pm 0,05$
3,61	1,33	$2,62 \pm 0,05$

Приведенные данные согласуются с результатами исследований, представленными в работе [20], в которой упоминается, что в водных растворах аммиака наблюдается увеличение растворимости кислорода при росте его концентрации.

Выводы. Показано, что при одинаковом содержании хлорида аммония с увеличением в растворе концентрации аммиака растворимость кислорода возрастает. Для получения SnO без примесей SnO₂ концентрация хлорида аммония в суспензии Sn₆O₄(OH)₄ должна составлять 2,72 моль/л. При этой концентрации соли в суспензии достигается необходимая для термического разложения растворимость Sn₆O₄(OH)₄, приводящая к pH = 5,55. В этих условиях в суспензии содержится минимальное количество кислорода воздуха, которого недостаточно для окисления олова (II) до олова (IV) при разложении Sn₆O₄(OH)₄ как на песчаной бане, так и под действием СВЧ-излучения. Влияние содержания хлорида аммония в суспензии Sn₆O₄(OH)₄ на количество растворенного кислорода в ней объясняется увеличением растворения оксигидроксида олова (II), что приводит к увеличению pH раствора за счет роста концентрации гидроксида аммония, определяющего содержание кислорода.

Отсутствие разложения Sn₆O₄(OH)₄ в водной суспензии без хлорида аммония на песчаной бане и при СВЧ-обработке в исследуемых условиях может быть связано с низкой растворимостью оксигидроксида олова (II) в воде — $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim J.H., Jeon K.M., Park J.S., Kang Y.Ch. Excellent Li-ion storage performances of hierarchical SnO–SnO₂ composite powders and SnO nanoplates prepared by one-pot spray pyrolysis // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 359. P. 363–370. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.105
2. Flame synthesis of single crystalline SnO nanoplatelets for lithium-ion batteries / Y. Hu, K. Xu, L. Kong, H. Jiang, L. Zhang, Ch. Li // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 242. P. 220–225. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.054
3. A facile one-pot reduction method for the preparation of a SnO/SnO₂/GNS composite for high performance lithium ion batteries / X.T. Chen, K.X. Wang, Y.B. Zhai, et al. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. No. 8. P. 3137–3143.
4. Yue W., Yang S., Ren Y., Yang X. In situ growth of Sn, SnO on graphene nanosheets and their application as anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 92. P. 412–420. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.01.058
5. Syntheses, characterizations, and applications in lithium ion batteries of hierarchical SnO nanocrystals / Q. Dai, D. Li, Y. Wei, et al. // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 14140–14144. DOI: 10.1021/jp905668p
6. Acylation of epoxidized soybean biodiesel catalyzed by SnO/Al₂O₃ and evaluation of physical chemical and biologic activity of the product / R.S. Oliveira, P.M.A. Machado, H.F. Ramalho, E.T. Rangel, P.A.Z. Suarez // *Industrial Crops & Products*. 2017. Vol. 104. P. 201–209. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.04.049
7. Pichugina A.A., Kuznetsova S.A., Tsyro L.V. Aside-base properties of the surface SnO // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 670. P. 62–68. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.62
8. Kuznetsova S.A., Pichugina A.A., Kozik V.V. Microwave synthesis of a photocatalytically active SnO-based material // *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. Iss. 4. P. 387–391. DOI: 10.1134/S0020168514040086

9. *Room-temperature* synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of SnO nanosheet-based flowerlike architectures / B. Liu, J. Ma, H. Zhao, Y. Chen, H. Yang // *Appl. Phys. A*. 2012. Vol. 107. Iss. 2. P. 437–443. DOI: 10.1007/s00339-012-6760-6
10. *Xu X.B., Ge M.Y., Stahl K., Jiang J.Z.* Growth mechanism of cross-like SnO structure synthesized by thermal decomposition // *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 482. No. 4-6. P. 287–290. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.10.012
11. *Synthesis* and characterization of SnO-carbon nanotube composite as anode material for lithium-ion batteries / M.H. Chen, Z.C. Huang, G.T. Wu, G.M. Zhu, J.K. You, Z.G. Lin // *Mater. Res. Bull.* 2003. Vol. 38. No. 5. P. 831–836. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00063-1
12. *Solvothermal* preparation and morphological evolution of stannous oxide powders / M.H. Chen, Z.C. Huang, G.T. Wu, G.M. Zhu, J.K. You, Z.G. Lin // *Materials Letters*. 2001. Vol. 48. No. 2. P. 99–103. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00286-X
13. *Kuznetsova S.A., Pichugina A.A.* Synthesis and properties of SnO prepared from ammoniacal and carbonate suspensions of tin (II) hydroxy compound under microwave radiation // *Russ. J. of Appl. Chemistry*. 2015. Vol. 88. Iss. 6. P. 1082–1085. DOI: 10.1134/S1070427215060312
14. *Microwave-assisted* solution synthesis of SnO nanocrystallites / D.Sh. Wu, Ch.Y. Han, Sh.Y. Wang, N.L. Wu, I.A. Rusakova // *Materials Letters*. 2002. Vol. 53. Iss. 3. P. 155–159. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00468-2
15. *Microwave-assisted* hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders / F.I. Pires, E. Joanni, R. Savu, M.A. Zaghet, E. Longo, J.A. Varela // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. Iss. 2. P. 239–242. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.05.006
16. *Facile* synthesis of self-assembled SnO nano-square sheets and hydrogen absorption characteristics / I.M. Zubair, F. Wang, T. Feng, H. Zhao, et al. // *Mater. Res. Bull.* 2012. Vol. 47. Iss. 11. P. 3902–3907. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.07.002
17. *Kuznetsova S., Lisitsa K.* Synthesis of tin (II) oxide from tin (II) oxohydroxide // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1899. No. 1. Art. 020005. DOI: 10.1063/1.5009830
18. *Фуалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981. 110 с.
19. *Locock A.J., Ramik R.A., Back M.E.* The structures of two novel Sn²⁺ oxysalts found with romarchite and hydroromarchite as corrosion products of pewter artifacts // *The Canadian Mineralogist*. 2006. Vol. 44. P. 1457–1467.
20. *Groisman A.Sh., Khomutov N.E.* Solubility of oxygen in solutions of electrolytes // *Russ. Chem. Rev.* 1990. Vol. 59. No. 8. P. 707–727. DOI: 10.1070/RC1990v059n08ABEH003550

Кузнецова Светлана Анатольевна — канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Лисица Константин Владиславович — студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Мальчик Александра Геннадьевна — канд. хим. наук, доцент, Юргинский технологический институт Томского политехнического университета (Российская Федерация, Кемеровская обл., 652055, Юрга, ул. Ленинградская, д. 26).

Козик Владимир Васильевич — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (Российская Федерация, 634050, Томск, пр-т Ленина, д. 36).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Кузнецова С.А., Лисица К.В., Мальчик А.Г., Козик В.В. Растворимость кислорода в суспензии оксогидроксида олова (II), предшественника синтеза оксидов олова (II), (IV) // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 5. С. 112–124.
DOI: 10.18698/1812-3368-2018-5-112-124

OXYGEN SOLUBILITY IN A SUSPENSION OF TIN (II) OXYHYDROXIDE, A PRECURSOR IN THE SYNTHESIS OF TIN (II) AND (IV) OXIDES

S.A. Kuznetsova¹

onm@xf.tsu.ru

K.V. Lisitsa¹

finderhell@gmail.com

A.G. Malchik²

ale-malchik@yandex.ru

V.V. Kozik¹

vkozik@mail.ru

¹ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

² Yurga Institute of Technology, Tomsk Polytechnic University affiliate, Yurga, Kemerovo Region, Russian Federation

Abstract

The study presents the processes taking place during the interaction of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ and ammonium chloride in an aqueous suspension that cause the dissolved oxygen content to change. We determined the solubility of atmospheric oxygen in solutions of ammonia and ammonium chloride in water and showed that increasing ammonia concentration increases oxygen solubility. We describe how the solubility of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ in ammonium chloride solution varies as the NH_4Cl concentration increases from 0.27 to 5.45 mol/l at 20 °C. We conducted heat and microwave treatment of suspensions consisting of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ dispersed in ammonium chloride solutions of various concentrations and obtained mixtures of tin (II) oxide SnO and tin (IV) oxide SnO_2 ; we determined the conditions under which pure tin (II) oxide SnO may be synthesised, uncontaminated by tin (IV) oxide SnO_2 . Ammonium chloride concentration and the amount of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ dissolved in the suspension determine the oxygen content, which affects the quantitative composition of the oxide mixture

Keywords

Solubility, oxygen, salt solution, oxyhydroxide solution, synthesis, tin (II) oxide, tin (IV) oxide, heat treatment, microwave treatment

Received 27.02.2018

© BMSTU, 2018

The study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a government assignment (project no. 4.9607.2017/8.9)

REFERENCES

- [1] Kim J.H., Jeon K.M., Park J.S., Kang Y.Ch. Excellent Li-ion storage performances of hierarchical SnO–SnO₂ composite powders and SnO nanoplates prepared by one-pot spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 359, pp. 363–370. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.105
- [2] Hu Y., Xu K., Kong L., Jiang H., Zhang L., Li Ch. Flame synthesis of single crystalline SnO nanoplatelets for lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 242, pp. 220–225. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.054
- [3] Chen X.T., Wang K.X., Zhai Y.B., Zhang H.J., Wu X.Y., Wei X., Chena J.Sh. A facile one-pot reduction method for the preparation of a SnO/SnO₂/GNS composite for high performance lithium ion batteries. *Dalton Trans.*, 2014, vol. 43, no. 8, pp. 3137–3143.
- [4] Yue W., Yang S., Ren Y., Yang X. In situ growth of Sn, SnO on graphene nanosheets and their application as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 92, pp. 412–420. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.01.058
- [5] Dai Q., Li D., Wei Y., Liu B., Chen G., Zou B., Zou G. Syntheses, characterizations, and applications in lithium ion batteries of hierarchical SnO nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 2009, vol. 113, pp. 14140–14144. DOI: 10.1021/jp905668p
- [6] Oliveira R.S., Machado P.M.A., Ramalho H.F., Rangel E.T., Suarez P.A.Z. Acylation of epoxidized soybean biodiesel catalyzed by SnO/Al₂O₃ and evaluation of physical chemical and biologic activity of the product. *Industrial Crops & Products*, 2017, vol. 104, pp. 201–209. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.04.049
- [7] Pichugina A.A., Kuznetsova S.A., Tsyro L.V. Aside-base properties of the surface SnO. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 670, pp. 62–68. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.62
- [8] Kuznetsova S.A., Pichugina A.A., Kozik V.V. Microwave synthesis of a photocatalytically active SnO-based material. *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, iss. 4, pp. 387–391. DOI: 10.1134/S0020168514040086
- [9] Liu B., Ma J., Zhao H., Chen Y., Yang H. Room-temperature synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of SnO nanosheet-based flowerlike architectures. *Appl. Phys. A*, 2012, vol. 107, iss. 2, pp. 437–443. DOI: 10.1007/s00339-012-6760-6
- [10] Xu X.B., Ge M.Y., Stahl K., Jiang J.Z. Growth mechanism of cross-like SnO structure synthesized by thermal decomposition. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, vol. 482, no. 4-6, pp. 287–290. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.10.012
- [11] Chen M.H., Huang Z.C., Wu G.T., Zhu G.M., You J.K., Lin Z.G. Synthesis and characterization of SnO-carbon nanotube composite as anode material for lithium-ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, 2003, vol. 38, iss. 5, pp. 831–836. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00063-1
- [12] Chen M.H., Huang Z.C., Wu G.T., Zhu G.M., You J.K., Lin Z.G. Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders. *Materials Letters*, 2001, vol. 48, iss. 2, pp. 99–103. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00286-X
- [13] Kuznetsova S.A., Pichugina A.A. Synthesis and properties of SnO prepared from ammoniacal and carbonate suspensions of tin (II) hydroxy compound under microwave radiation. *Russ. J. of Appl. Chemistry*, 2015, vol. 88, iss. 6, pp. 1082–1085. DOI: 10.1134/S1070427215060312
- [14] Wu D.Sh., Han Ch.Y., Wang Sh.Y., Wu N.L., Rusakova I.A. Microwave-assisted solution synthesis of SnO nanocrystallites. *Materials Letters*, 2002, vol. 53, iss. 3, pp. 155–159. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00468-2

[15] Pires F.I., Joanni E., Savu R., Zaghete M.A., Longo E., Varela J.A. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, iss. 2, pp. 239–242. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.05.006

[16] Zubair I.M., Wang F., Feng T., Zhao H., Rafi Y.R., un Din R., Qurat H.F., ul ain Javed Q., Khan D.F. Facile synthesis of self-assembled SnO nano-square sheets and hydrogen absorption characteristics. *Mater. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, iss. 11, pp. 3902–3907. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.07.002

[17] Kuznetsova S., Lisitsa K. Synthesis of tin (II) oxide from tin (II) oxohydroxide. *AIP Conf. Proc.*, 2017, vol. 1899, no. 1, art. 020005. DOI: 10.1063/1.5009830

[18] Fialko M.B. Neizotermicheskaya kinetika v termicheskom analize [Non-isothermic kinetics in thermal analysis]. Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta Publ., 1981. 110 p.

[19] Locock A.J., Ramik R.A., Back M.E. The structures of two novel Sn²⁺ oxysalts found with romarchite and hydromarchite as corrosion products of pewter artifacts. *The Canadian Mineralogist*, 2006, vol. 44, pp. 1457–1467.

[20] Groisman A.Sh., Khomutov N.E. Solubility of oxygen in solutions of electrolytes. *Russ. Chem. Rev.*, 1990, vol. 59, no. 8, pp. 707–727. DOI: 10.1070/RC1990v059n08ABEH003550

Kuznetsova S.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Lisitsa K.V. — student, Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Malchik A.G. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Yurga Institute of Technology, Tomsk Polytechnic University affiliate (Leningradskaya ul. 26, Yurga, Kemerovo Region, 652055 Russian Federation).

Kozik V.V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Kuznetsova S.A., Lisitsa K.V., Malchik A.G., Kozik V.V. Oxygen Solubility in a Suspension of Tin (II) Oxyhydroxide, a Precursor in the Synthesis of Tin (II) and (IV) Oxides. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 5, pp. 112–124 (in Russ.).

DOI: 10.18698/1812-3368-2018-5-112-124