

## СТРОЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННОЙ И СУЛЬФАТИРОВАННОЙ ОЛОВЯННОЙ КИСЛОТЫ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2025 г. Т. С. Зюбина<sup>a,\*</sup>, А. С. Зюбин<sup>a</sup>, Р. В. Писарев<sup>a</sup>,  
А. В. Писарева<sup>a</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>b</sup>ООО “Центр водородной энергетики” (ПАО АФК “Система”),  
пр-т Академика Семенова, 3, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: zyubin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.08.2024 г.

После доработки 14.10.2024 г.

Принята к публикации 14.10.2024 г.

Различные комплексы  $H_2SnO_3$  и их гидратированные и сульфатированные производные изучены квантово-химическим методом в рамках кластерного приближения с функционалом  $\omega$ B97XD и базисами LanL2DZ(Sn) и 6-31G\*\*(O,S,H), а также с учетом периодических граничных условий с функционалом PBE и базисом проектированных плоских волн PAW. Установлено, что среди гидратированных форм наименьшими по размеру кластерами с признаками кристалла  $SnO_2$  (2–3-кратнокоординированные атомы кислорода и 5–6-кратнокоординированные атомы олова) являются кластеры  $(H_2SnO_3)_6$  с диаметром описанной сферы  $d \sim 10 \text{ \AA}$ . Энергетически выгодно их объединение (в виде глобул ( $d \sim 20 \text{ \AA}$ ), цепочек, пленок) за счет водородных связей друг с другом и молекулами воды. Возможно также их укрупнение за счет ковалентных связей  $Sn-O-Sn$  и  $Sn-OH-Sn$  с образованием разнообразных более крупных наночастиц, например  $(H_2SnO_3)_{12}$ . Интересно, что часть из них представляет собой полые структуры. Молекулы серной кислоты, адсорбированные на поверхности кластеров  $(SnO_2)_n(H_2O)_m$ , связаны с поверхностными атомами Sn анионами  $SO_4^{2-}$ , а отщепившиеся при этом протоны достраиваются каналы проводимости, формируя в них катионы  $H_3O^+$  и  $H_5O_2^+$  в дополнение к анионам  $OH^-$  и воде.

**Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование, функционал плотности, оловянная кислота, протонообменные мембранны

DOI: 10.31857/S0044457X25010097, EDN: CVIXRH

### ВВЕДЕНИЕ

Гидратированный диоксид олова применяют в качестве селективного катализатора в реакциях окислительного дегидрирования органических веществ [1]. Гелеобразные гидратированные диоксиды элементов IV группы находят также применение в качестве адсорбентов при извлечении платиноидов, золота, ртути и меди из комплексообразующих сред [2]. В последнее время наиболее широко оксиды олова используются в протонообменных (протонпроводящих) мембранных (ПОМ) для химических источников тока: в литий-ионных аккумуляторах и низкотемпературных топливных элементах. Одним из вариантов улучшения свойств ПОМ является включение в их состав наноразмерных порошков  $SnO_2$  с поверхностной функционализацией, в первую оче-

редь серной кислотой и водой. В работах [3–6] показано положительное влияние введения в мембранны протонпроводящих наполнителей, таких как гидратированный оксид олова  $(SnO_2/nH_2O)$  и его сульфатированные производные  $((SnO_2)_n(H_2SO_4)_k(H_2O)_m$ , в некоторых работах для краткости обозначенные как  $SSnO_2$ . Изменение морфологии поверхности и улучшенная гидратация отражаются на повышении протонной проводимости таких композитных мембранных и способности работать в топливных элементах в более жестких условиях. В связи с этим существенный интерес представляет изучение причин столь эффективной работы наноструктур состава  $(SnO_2)_n(H_2SO_4)_k(H_2O)_m$ .

Растворимый в кислотах и щелочах гидрат  $SnO_2/nH_2O$  ( $\alpha$ -оловянная кислота) образуется в

виде осадка, например, при гидролизе  $\text{SnCl}_4$  в присутствии  $\text{NH}_3$ . Со временем или при нагреве он переходит в  $\beta$ -оловянную кислоту, растворимую только в расплавленных щелочах. Можно предположить, что понижение реакционной способности  $\beta$ -оловянной кислоты связано с процессами поликонденсации, уменьшением числа активных  $\text{OH}$ -групп и образованием прочных связей  $\text{Sn}—\text{O}—\text{Sn}$ .

Исследования с помощью эффекта Мессбауэра и дифракции рентгеновских лучей приводят к выводу о кластерной структуре оловянных кислот [7–9]. Оловянная кислота является высокодисперсной и состоит из частиц, характеризующихся средним рентгенографическим диаметром  $d \sim 20 \text{ \AA}$ . Однако анализ изменения фактора Дебая–Валлера с изменением температуры отжига показал значительный вес в образцах оловянных кислот более мелких частиц с диаметром  $d \leq 10 \text{ \AA}$ , присутствие которых рентгенографически непосредственно не обнаруживается. Форма резонансных линий говорит о том, что ближайшее окружение атомов олова не меняется в ходе превращений оловянных кислот и соответствует октаэдру из атомов кислорода.

В зависимости от способа получения и растворимости было выделено шесть разновидностей оловянных кислот [10–12]. Например, ксерогель гидратированного диоксида олова состава  $\text{SnO}_2/1.75\text{H}_2\text{O}$  состоит из олово-кислород-гидроксильных фрагментов и представляет собой полимерную частицу, структура которой образована связями  $=\text{Sn}—\text{O}—\text{Sn}=$ ,  $=\text{Sn}—\text{O}(\text{H})—\text{Sn}=$ ,  $=\text{Sn}—\text{O}—\text{H}$  и пронизана водородными связями, в том числе с участием молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которые входят в состав поверхностных и внутренних слоев частицы [13]. В структуре гранул оловянной кислоты за счет водородных связей удерживается не более 1 моль молекул воды. Ксерогель обезвоживается в диапазоне температур 50–890°C. При нагревании до 123°C реализуются процессы в пределах индивидуальных гранул: удаляется молекулярная вода, протекает поликонденсация мостиковых групп  $=\text{Sn}—\text{O}(\text{H})—\text{Sn}=$ , часть молекул воды переходит из молекулярной в гидроксильную форму. Выше 123°C удаление воды приводит к поликонденсации оловокислородных групп, в результате чего гранулы укрупняются. При температуре  $>200^\circ\text{C}$  строение гранул определено как касситерит, покрытый слоем оксигидрата олова [14]. При нагревании до 600°C размеры частиц  $\text{SnO}_2/n\text{H}_2\text{O}$  увеличиваются от 20 до 130 Å [7, 9, 13, 15].

Таким образом, осадок оловянной кислоты можно рассматривать как разновидность неор-

ганического полимера. При его получении первой стадией является образование нестабильного гидроксида  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Стадия превращения гидроксида в гель оловянной кислоты проходит очень быстро, однако часть гидроксид-ионов остается в структуре геля  $\text{SnO}_2/2\text{H}_2\text{O}$  [16]. Согласно [13], на начальной стадии состав осадка соответствует  $\text{SnO}_2/1.75\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании до 123°C содержание воды снижается до 0.75 на  $\text{SnO}_2$ , при дальнейшем прокаливании формируются нанокристаллы касситерита с гидратированной поверхностью. В работе [17] состав оловянной кислоты при комнатной температуре соответствует соотношению  $\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$ . Анализ этих образцов показал наличие концевых и мостиковых гидроксильных групп ( $\text{Sn}—\text{OH}$  и  $\text{Sn}—(\text{OH})—\text{Sn}$  соответственно). На основании этих результатов была предложена модель, согласно которой ядро коллоидной частицы состоит из кристаллического диоксида олова, а поверхностный слой – из гидроксида олова.

Внедрение сильной неорганической кислоты в протонообменные мембранны вызывает значительный интерес из-за двойной функции – улучшения удержания воды и создания дополнительных кислотных центров [18, 19]. В работе [20] показано, что на поверхности сульфатированного диоксида олова кислотные центры Льюиса в присутствии воды могут легко переходить в кислотные центры Бренстеда, которые действуют как доноры протонов [19, 21]. В композитной мембране кислотные центры и гидрофильные сульфокислотные группы на поверхности сульфатированного диоксида олова ( $\text{SSnO}_2$ ) обладают сильными водоудерживающими свойствами. Кроме того,  $\text{SSnO}_2$  может обеспечить дополнительные места для перескока протонов с одного ионного кластера на другой, что может уменьшить сопротивление переносу протона и увеличить взаимодействие неорганических наполнителей с полимерами [4, 5]. В [5] изучено влияние сульфатации на свойства наночастиц  $\text{SnO}_2$ , включенных в состав гибридных мембранных на основе Нафиона. Выявлено, что количество сульфатных групп, хемосорбированных на поверхности  $\text{SnO}_2$ , увеличивается с уменьшением размера частиц оксида. Меньший размер кристаллитов и более высокая сульфатация поверхности способствуют большему сродству к воде и более регулярной организации ионных каналов [5].

Цель настоящей работы – изучение строения кластеров оловянной кислоты и ее сульфатированных наночастиц, моделирование протонпроводящих каналов в них и природы образования гелей на их основе.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для оценки структуры и стабильности различных вариантов формирования изучаемых систем моделирование было выполнено в рамках кластерного приближения с использованием гибридного функционала плотности  $\omega$ B97XD [22] с базисами 6-31G\*\* для атомов S, O, H [23] и LanL2DZ для Sn с псевдопотенциалом LanL2 [24,25] с помощью программного комплекса GAUSSIAN-09 [26]. Для моделирования полимерных систем (типа гелей) использовали приближение периодических граничных условий (ПГУ) с функционалом PBE [27] и базисом проектированных плоских волн (PAW [28]) с пределом по энергии 400 и 600 эВ в рамках программного комплекса VASP [29–32]. При определении энергетических характеристик изучаемых систем их геометрические параметры были оптимизированы полностью.

В настоящей работе рассчитаны кластеры с размерами описывающей сферы  $d \leq 20 \text{ \AA}$  и образованные из них полимерные нити, пленки и глобулы. Повторяющийся фрагмент, использованный для расчета в приближении ПГУ, в тексте будет взят в квадратные скобки. Например, повторяющийся фрагмент бесконечной пленки  $(\text{SnO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$  (с соотношением  $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{SO}_4/1.3\text{H}_2\text{O}$ ) обозначен как  $[(\text{SnO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

Структуры и относительные энергии наиболее типичных нанокластеров приведены на рис. 1, 2, а энергии распада на фрагменты даны в табл. 1, 2. Принятые обозначения энергии:  $E(\text{SCF})$  (рассчитанная в рамках самосогласованного поля) и  $E(H)$  (с учетом энталпии образования при температуре 298.15 К и давлении 1 атм). Энталпию рассчитывали в приближении жесткий ротор–гармонический осциллятор, для

Таблица 1. Энергии образования кластеров  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ , эВ

$(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$	SCF	$H$
$\text{H}_2\text{O} + \text{SnO}_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1)	2.5	2.4
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_2$	$2.8 \times 2$	$2.8 \times 2$
$3(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3$ (2)	$3.5 \times 3$	$3.4 \times 3$
$4(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_4$	$3.7 \times 4$	$3.6 \times 4$
$5(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_5$	$4.1 \times 5$	$4.0 \times 5$
$6(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3)	$4.2 \times 6$	$4.2 \times 6$
$12(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$ (4)	$4.9 \times 12$	$4.8 \times 12$
$16(\text{H}_2\text{SnO}_3)$ (1) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{16}$	$5.0 \times 16$	$4.9 \times 16$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3$ (2) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3)	$2.4 \times 2$	$2.3 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$ (4)	$4.0 \times 2$	$3.9 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_1$ (5) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	$2.4 \times 2$	$2.3 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	$4.7 \times 2$	$4.6 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_1$ (5) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	$2.1 \times 2$	$2.1 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	$2.6 \times 2$	$2.6 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (9)	$2.6 \times 2$	$2.5 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (9) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ (11)	$1.6 \times 2$	$1.6 \times 2$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ (11) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (12)	$1.7 \times 2$	$1.6 \times 2$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4$	3.3	3.3
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$	1.4	1.4
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ (5)	1.5	1.4
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	1.0	0.9
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ (3) $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$	1.4	1.3
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	1.1	1.0
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	$1.4 \times 2$	$1.4 \times 2$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (6)	$1.3 \times 2$	$1.2 \times 2$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (7)	$1.4 \times 4$	$1.3 \times 4$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$	$1.4 \times 6$	$1.3 \times 6$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_8$	$1.2 \times 8$	$1.1 \times 8$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{16} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$	$1.7 \times 4$	$1.7 \times 4$
$(\text{SnO}_2)_{32} + 44\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SnO}_2)_{32}(\text{H}_2\text{O})_{44}$ (8)	$2.0 \times 44$	$2.0 \times 44$

Таблица 2. Энергии образования кластеров  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$ 

$(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$	SCF	$H$
$(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OS}(\text{OH})_4$	1.9	1.9
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3\text{H}_2\text{O} + (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$	1.7	1.6
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}$	1.0	0.9
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	1.1	1.0
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$ (14)	1.1	1.0
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3 + (\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$	2.2	2.1
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$	2.1	2.0
$((\text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$	2.4	2.2
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (15)	$0.9 \times 2$	$0.9 \times 2$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ (13)	$0.8 \times 6$	$0.8 \times 6$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_8$ (16)	$0.9 \times 8$	$0.8 \times 8$
$(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6$ (13) + $14\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{14}$ (17)	$0.9 \times 14$	$0.8 \times 14$
$2(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (15) $\rightarrow (\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ (18)	$1.2 \times 2$	$1.2 \times 2$

этого были выполнены расчеты частот колебаний, значения которых для приведенных структур строго положительны. Ниже будут рассмотрены лишь наиболее энергетически выгодные конфигурации комплексов.

**Сравнительные характеристики уровней расчета.** Для сравнения энергии взаимодействия молекул воды с моделируемыми системами и энергии водородной связи между молекулами воды в рамках использованного приближения ( $\omega$ B97XD) был выполнен расчет кластера из 12 молекул воды. В рамках данной модели энергия каждой водородной связи в кластере составила 0.3 эВ(Н), что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой этой величины (0.3 эВ [33]).

Относительные энергии ( $E$ ), полученные в рамках самосогласованного поля (SCF) и с учетом энталпии ( $H$ ) при температуре 298.15 К и давлении 1 атм близки (в пределах 0.1 эВ). Переход от функционала  $\omega$ B97XD с базисом на основе гауссовых функций к расчетам на уровне PBE/PAW понижает значения энергии образования наноструктур на 1–1.5 эВ, при этом тенденции изменения энергий связи в рядах одинаковы для этих уровней расчета. Моделирование полимерных систем и пленок было выполнено в рамках приближения с использованием периодических граничных условий и базисов плоских волн. В рамках этого приближения отсутствуют краевые эффекты и эффект суперпозиции базисов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Гидратированный оксид олова ( $\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$

Рассчитанные структуры кластеров  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$  (в некоторых случаях в двух ра-

курсах) приведены на рис. 1 (относительные энергии изомеров даны после запятой в эВ), в некоторых случаях водородные связи показаны пунктирными линиями. Поскольку молекулы  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  (соотношение  $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{O}$ ) содержат два фрагмента OH и двойную связь O=Sn, они объединяются с существенным понижением полной энергии, образуя олигомеры и полимеры. Уже при объединении в димер (табл. 1, рис. 1) энергетический выигрыш превышает 2 эВ на каждый фрагмент  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . При увеличении количества объединяемых молекул  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  величина понижения энергии возрастает и выходит на насыщение, следовательно, до определенных размеров энергетически выгодно объединение в более крупные частицы. При малом количестве фрагментов  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  циклические структуры комплексов энергетически более выгодны, чем объемные, однако далее малые комплексы начинают объединяться в объемные структуры, например, две молекулы  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_3$  объединяются в  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$ , а две  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$  – в  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$  и т.д. При больших значениях  $n$  вода вытесняется на поверхность, а внутри комплекса растет область кристаллической структуры  $\text{SnO}_2$ , примером может служить структура 8 ( $(\text{SnO}_2)_{32}(\text{H}_2\text{O})_{44}$ , рис. 1).

Самыми малыми кластерами, имеющими признаки кристалла (трехкратно координированные атомы кислорода, пяти- и шестикратно координированные атомы олова), являются, например, кластеры  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6$  (структуре 3) с соотношением  $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2$  (структуре 6) с соотношением  $1\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_4$  (структуре 9) с соотношением  $1\text{SnO}_2/1.7\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 12$ – $13$  Å, рис. 1) и т.д. Наличие большого количества концевых OH-фрагментов

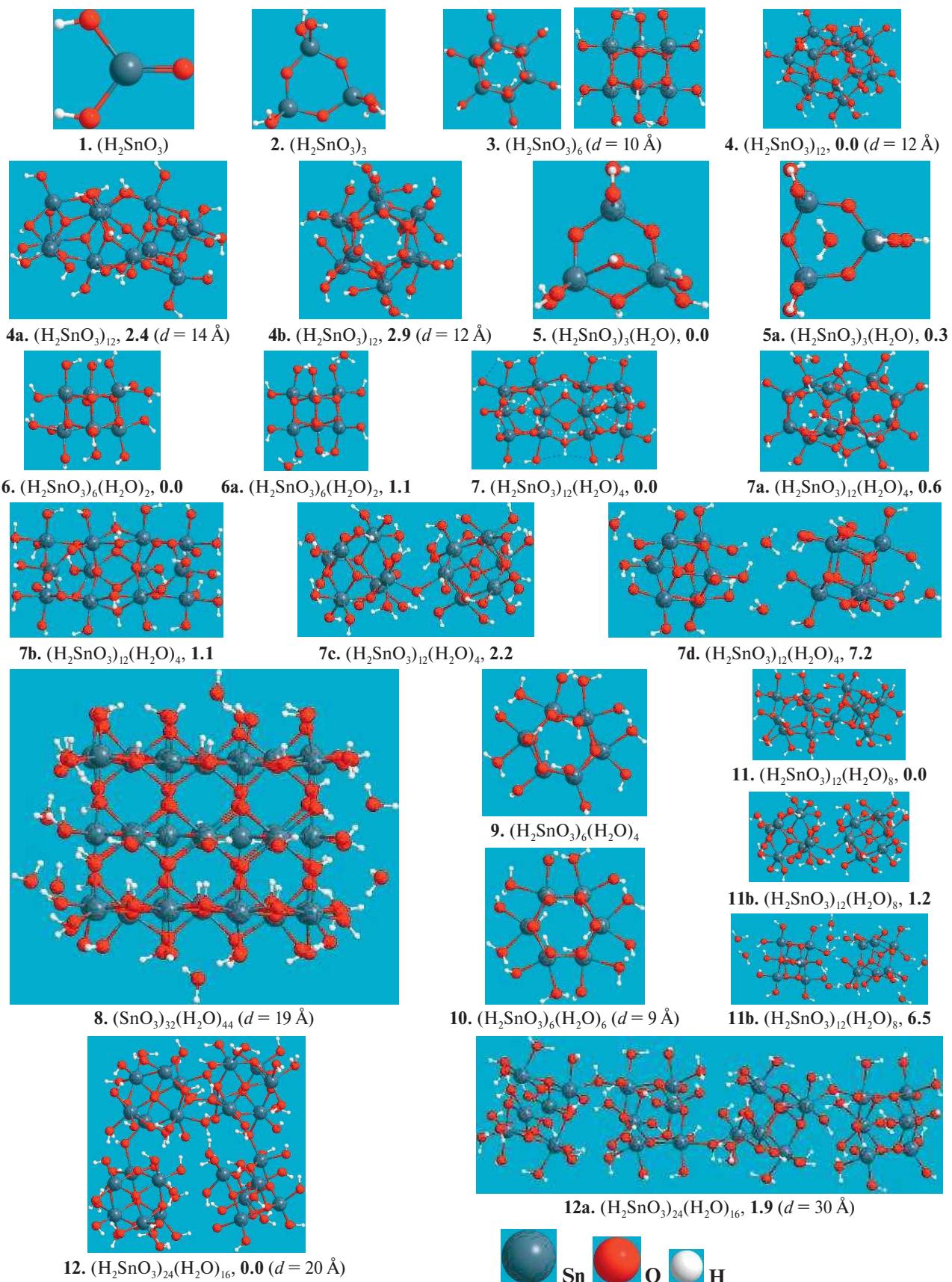


Рис. 1. Структуры  $(SnO_2)_n(H_2O)_m$ . Относительные энергии изомеров даны после запятой (в эВ).

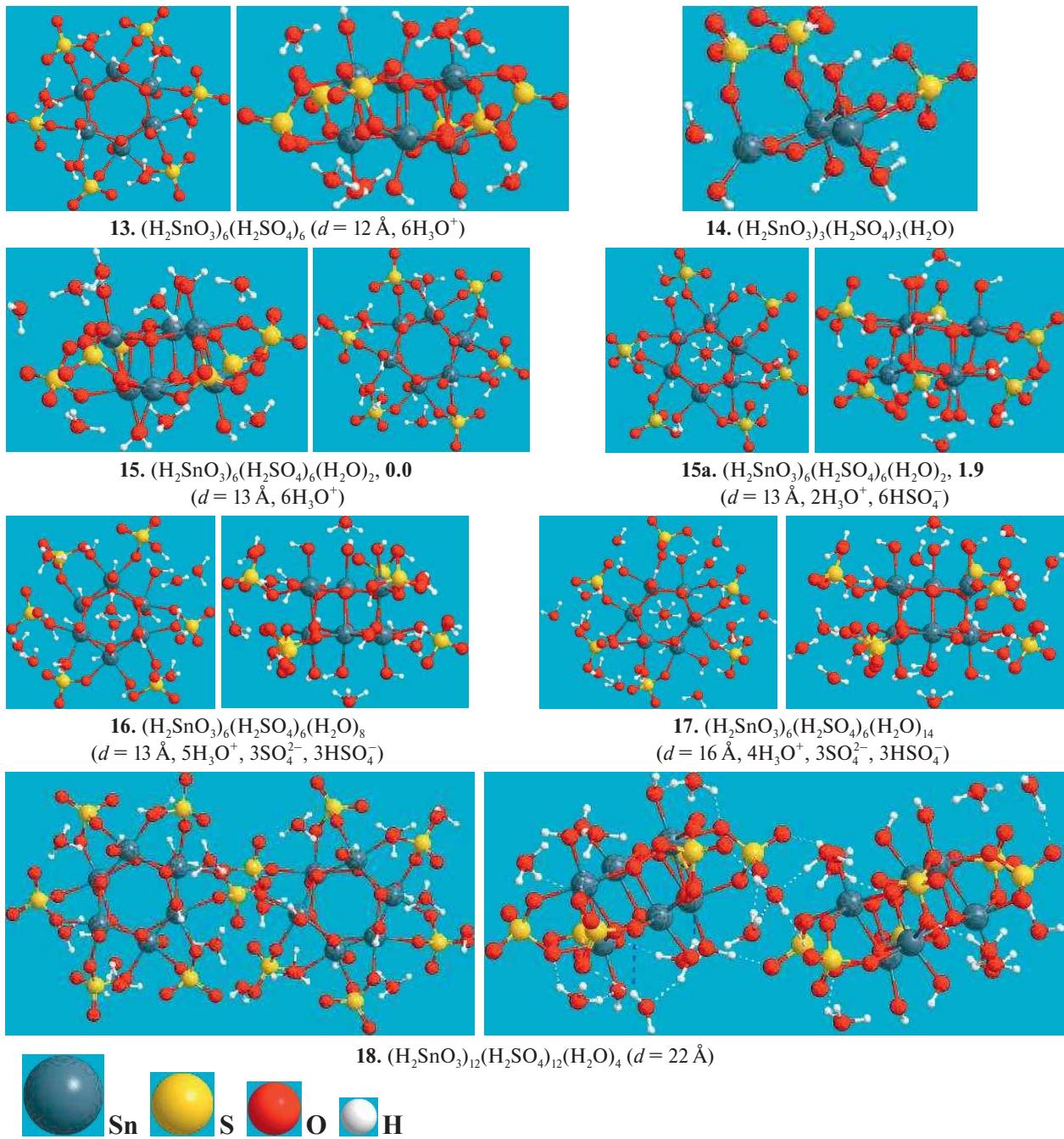


Рис. 2. Структуры  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$  (в некоторых случаях представлены в двух ракурсах). Относительные энергии даны после запятой (в эВ). В некоторых случаях пунктирными линиями показаны водородные связи.

и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к возможности слипания этих кластеров между собой. В результате образуются протяженные структуры, нити и пленки (например, типа **12** и **12a** для  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ ), глобулы (типа **4** для  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}$  или **11, 11a** для  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ ), полые крупные кластеры (**4a, 4b**), связанные водородными связями цепочки (типа **11b** для  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$ ) и т.д.

Взаимодействие с водой приводит к тому, что недокоординированные атомы олова на поверх-

ности кластера дополняют свою координацию до шести. Так, в изомере **6**  $((\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2)$  каркасные атомы кислорода и молекул воды координированы трехкратно, связанные с водой два атома олова координированы шестикратно, остальные четыре атома олова – пятикратно, концевые атомы кислорода, связанные с атомами водорода, координированы двукратно (соотношение  $1\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$ ). При образовании полимеров возможно как образование

водородно-связанных комплексов типа структуры **7d** ( $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ ), так и более энергетически выгодных ковалентно связанных (за счет мостиков  $\text{Sn}=\text{O}(\text{H})-\text{Sn}$ ) кластеров со структурами **7**, **7a**–**7c**. Последние образуются за счет того, что  $\text{OH}$ -группы на поверхности кластера обобщаются между двумя соседними атомами олова, и они оба становятся шестикратно координированными. Аналогично ведут себя и структуры  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8$  с соотношением  $1\text{SnO}_2/1.7\text{H}_2\text{O}$ . Дальнейшее добавление воды приводит к образованию структуры типа **10** ( $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ) с соотношением  $1\text{SnO}_2/2\text{H}_2\text{O}$ , где все атомы олова шестикратно координированы, поэтому ковалентно связанных полимеров типа описанных выше ожидать не следует (однако это не отрицает возможности объединения с образованием более крупных структур с выделением воды).

Наличие структур, описанных выше, может приводить к тому, что введение гидратированного оксида олова ( $\text{SnO}_2/n\text{H}_2\text{O}$ ) будет положительно влиять на свойства мембранны [4, 5]. Полученные данные хорошо согласуются с исследованиями с помощью эффекта Мессбауэра и дифракции рентгеновских лучей и выводами о кластерной и высокодисперсной структуре оловянных кислот со средним рентгенографическим диаметром частиц от 10 до 20 Å и тем, что ближайшее окружение атомов олова не меняется в ходе превращений оловянных кислот и соответствует октаэдру из атомов кислорода [7–9, 13, 14].

Значение энергии связи оловянной кислоты с молекулами воды (рассчитываемое на одну молекулу воды как  $E_{\text{в}} = \{E(\text{A}) + mE(\text{B}) - E[\text{AB}_m]\}/m$ , где  $E(\text{A})$ ,  $E(\text{B})$  и  $E[\text{AB}_m]$  – энергии кластера  $(\text{SnO}_2)_n$ , молекулы воды и кластера  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$  соответственно) больше энергии водородной связи между молекулами воды. Поэтому они с энергиями 1.4–2.0 эВ (табл. 1, рис. 1) присоединяются к кластерам оловянной кислоты, образуя протонпроводящие каналы. Однако в случае  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$  эти каналы носят хаотический характер (рис. 1).

#### Сульфатированный гидроксид олова $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$

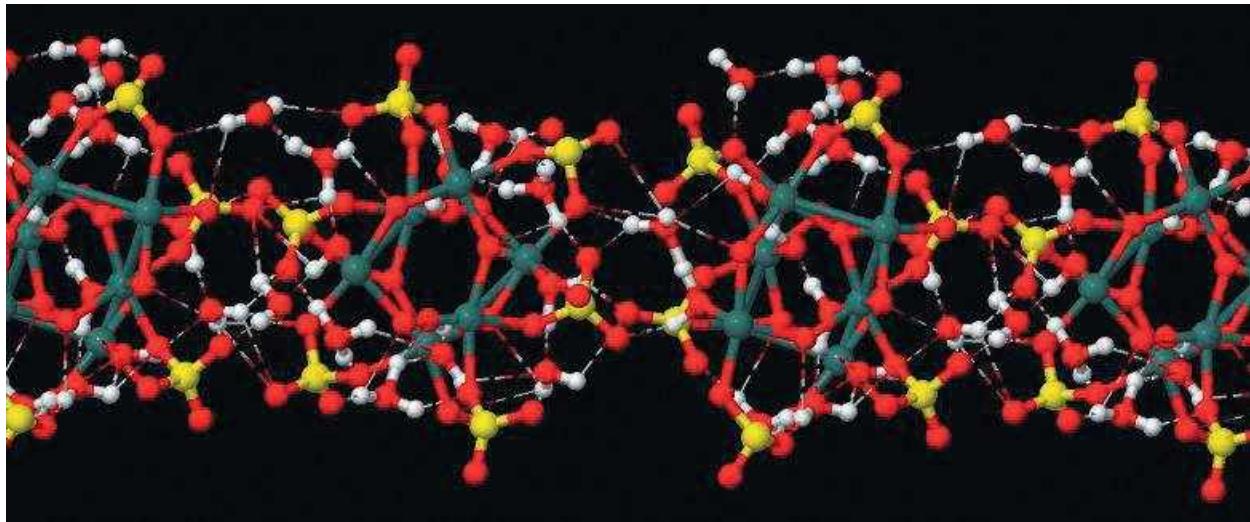
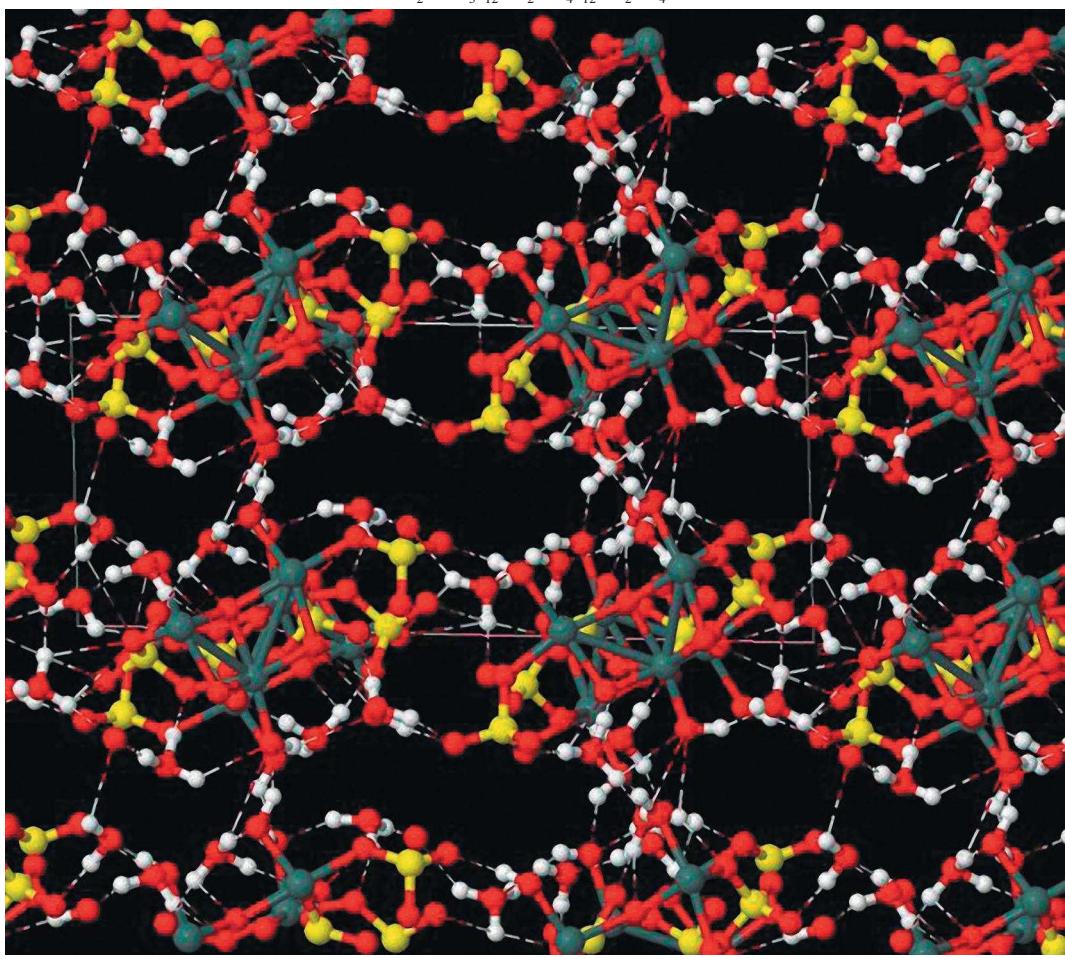
Структура комплексов  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_k(\text{H}_2\text{SO}_4)_m$  (табл. 2, рис. 2) имеет существенное сходство со строением рассмотренных выше аналогичных гидроксидов  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ . Однако образование молекулы  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$  из  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  идет с более значительным понижением энергии (табл. 2), при этом присоединение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к кластеру гидрата оловянной кислоты энергетически в полтора–два раза выгоднее, чем молекулы воды к сульфату этого кластера (табл. 1 и 2).

Например, присоединение к структуре **3** шести молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к формированию структуры **13**, в которой анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  присоединяются двумя атомами кислорода к атомам олова поверхности, а протоны кислоты объединяются с  $\text{OH}$ -фрагментами, формируя шесть катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , входящих в состав протонпроводящего слоя. На поверхности кластера чередуются отрицательно ( $Q(\text{SO}_4) = -1.3e$ ) и положительно ( $Q(\text{H}_3\text{O}) = 0.7e$ ) заряженные (по Малликену) фрагменты. Диаметр описывающей сферы при сульфатировании увеличивается с 10 (3) до 12 Å (13).

К поверхности гидратированных кластеров на основе  $\text{SnO}_2$  молекулы серной кислоты могут присоединяться двумя способами: 1) встраиваясь в систему водородных связей поверхностного слоя и частично сохраняя свою структуру, например структура **15a** ( $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ), и 2) вытесняя часть молекул воды с поверхности  $\text{SnO}_2$  и формируя анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , связанные с атомами олова, т.е. молекулы серной кислоты вытесняют молекулы воды во внешнюю сферу, например структура **15** ( $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_6(\text{H}_2\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ), рис. 2. Первый способ является энергетически менее выгодным. При увеличении количества адсорбированных молекул серной кислоты взаимодействие между ними заметно влияет на энергетику системы. При полном покрытии поверхности кластера молекулами серной кислоты формируется слой из связанных с атомами олова анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , мостиков  $\text{Sn}=\text{O}=\text{Sn}$  и протонпроводящего слоя, состоящего из воды,  $\text{OH}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  (см., например,  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$  (структуре **18**, рис. 2)). Сульфатированные нанокластеры оловянной кислоты формируют более упорядоченные, по сравнению с гидратированными, протонпроводящие каналы. Например, на рис. 2 в структуре **18** ( $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$ ) с соотношением  $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{SO}_4/1.3\text{H}_2\text{O}$  четко видны протонпроводящие каналы, в то время как на рис. 1 для аналогичного гидрата  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$  (структуре **7**) с тем же соотношением  $1\text{SnO}_2/1.3\text{H}_2\text{O}$  видны лишь разрозненные неупорядоченные водородные связи. Сульфатирование привело к формированию 12 катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которые связали протонпроводящие каналы между собой, а присутствие 12 фрагментов  $\text{SO}_4^{2-}$  их упорядочило.

#### Полимеризация

Наличие большого количества фрагментов, образующих водородные связи, приводит к гелеобразованию. Например, структуры  $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$  образуют за счет водородных связей нити и пленки типа структур **19** и **20**, показанные на рис. 3. Сформирован-

19.  $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$  нить20.  $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$  пленкаРис. 3. Структуры нити и пленки  $[(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Пунктирными линиями показаны водородные связи.

ные в них бесконечные каналы проводимости аналогичны рассмотренным выше для кластера  $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_{12}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$  (структура 18, рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно ожидать, что при осаждении оловянной кислоты из раствора путем самосборки могут формироваться гидратированные структуры на основе кластеров  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с квазикристаллической сердцевиной. При их сульфатации возможно получение комплексов, в которых анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  присоединены к атомам олова через два атома кислорода, а отделившиеся протоны, связываясь с атомами кислорода фрагментов  $\text{OH}$  и воды, образуют протонпроводящий слой, более упорядоченный и имеющий гораздо больше катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  по сравнению с несульфатированными структурами. Это может объяснить увеличение проводимости при сульфатировании, отмеченное в работах [13, 17]. В результате образования хорошо структурированного протонпроводящего слоя на поверхности кластеров сульфатированный гидроксид олова ( $\text{SSnO}_2$ ) может обеспечить дополнительные места для перескока протонов с одного ионного кластера на другой, что может повлечь за собой уменьшение сопротивления переносу протона, а также увеличение взаимодействия между полимерами [20, 21]. Поскольку сульфатные группы располагаются на поверхности кластеров оксидов, относительное количество сульфатных групп, хемосорбированных на поверхности, увеличивается с уменьшением размера частиц (но не более чем  $1\text{SnO}_2/1\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Меньший размер кристаллитов и более высокая сульфатация поверхности способствуют более регулярной организации ионных каналов, что согласуется с экспериментальными результатами [4, 20].

В сульфатированных структурах  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{SO}_4)_k(\text{H}_2\text{O})_m$  формируются протонпроводящие каналы, в то время как для аналогичного гидрата с тем же составом  $(\text{SnO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$  видны лишь разрозненные неупорядоченные водородные связи. Сульфатирование приводит к формированию катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которые связывают протонпроводящие слои между собой, а присутствие фрагментов  $\text{SO}_4^{2-}$  упорядочивает проводящие каналы.

Конечно, полученные в данной работе результаты не претендуют на количественное описание относительной стабильности различных образований, состоящих из диоксида олова, воды и серной кислоты, при изменении их строения и состава, однако на основании предыду-

щих расчетов такого уровня можно ожидать, что относительные изменения и качественную картину они описывают верно.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании катализитических реакций олигомеризации и изомеризации систем на основе сульфатированного  $\text{SnO}_2$  [34, 35] и протонной проводимости гидратированного  $\text{SnO}_2$  [36, 37].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в соответствии с государственным заданием (тема № 124013000692-4) на ВЦ ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Часть расчетов выполнена на рабочей станции GODWIN в Институте экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского в г. Черноголовка.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hattori T., Athoh S., Tagawa T. et al. // Preparation of Catalysts IV. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 113. <https://shop.elsevier.com/books/preparation-of-catalysts-iv/poncelet/978-0-444-42796-0>
2. Печенюк С.И. // Изв. АН. Сер. Хим. 1999. Т. 48. С. 228.
3. Kesava M., Dinakaran K. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 130. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08739>
4. Scipioni R., Gazzoli D., Teocoli F. et al. // Membranes. 2014. V. 4. P. 123. <https://www.mdpi.com/2077-0375/4/1/123>
5. Chen F., Mecheli B., D'Epifanio A. et al. // Fuel Cells. 2010. V. 10. № 5. P. 790. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/fuce.200900179>
6. Brutti S., Scipioni R., Navarra M.A. et al. // Int. J. Nanotechnol. 2014. V. 11. P. 882. <https://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJNT.2014.063796>
7. Фабричный П.Б., Бабешкин А.М., Портяной В.А. и др. // Журн. структур. химии. 1970. № 4. С. 772.
8. Fabrichnyi P.B., Babeshkin A.M., Portyanoi V.A. et al. // J. Struct. Chem. 1971. V. 11. P. 715. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00743453>
9. Fabrichnyi P.B., Babeshkin A.M., Nesmeyanov A.N. // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. P. 1399. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022369770901447>
10. Willstuter R., Krant H., Fremery R. // Ber. 1924. Bd. 57. S. 1491.
11. Денисова Е.Ф., Плетнев Р.Н., Федотов М.А. и др. Радиоспектроскопия твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 54.
12. Fabrichnyi P., Afanassov M., Demazeau G. // C.R. Acad. Sc. Paris. 1986. V. 303. Ser. II. P. 1197.

13. Кострыкин А.В., Спиридонов Ф.М., Линько И.В. и др. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 52. С. 1176.
14. Giesecke E.W., Gutowsky H.S., Kirkov P. et al. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1294. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic50053a005>
15. Паршуткин В.В., Ярославцев А.Б., Прозоровская З.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 56.
16. Brauer G. Handbook der Preparativen Anorganischen Chemie in drei Banden. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1975.
17. Karelina A.I., Leonova L.S., Tkacheva N.S. et al. // Heliyon. 2022. V. 8. P. e11450. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11450>
18. Liu L., Pu Y., Lu Y. et al. // J. Membr. Sci. 2021. V. 621. P. 118972. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118972>
19. Navarra M.A., Abatti C., Scrosati B. // J. Power Sources. 2008. V. 183. P. 109. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.033>
20. Arata K. // Green Chem. 2009. V. 11. P. 1719. <https://doi.org/10.1039/B822795K>
21. Varala R., Narayana V., Kulakarni S.R. et al. // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. P. 550. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216300028>
22. Chai J.-D., Head-Gordon M. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 084106. <https://doi.org/10.1063/1.2834918>
23. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
24. Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1993. V.98. P. 5612. <https://doi.org/10.1063/1.464906>
25. Wadt W.R., Hay P.J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284. <https://doi.org/10.1063/1.448800>
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
27. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
28. Hafner J. // J. Comput. Chem. 2008. V.29. P. 2044. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
29. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
30. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.
31. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
32. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758. <https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>
33. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. 695 с.
34. Страумал Е.А., Юркова Л.Л., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 298.
35. Лермонтов С.А., Юркова Л.Л., Страумал Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 283.
36. Карелин А.И., Ткачева Н.С., Надхина С.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1201.
37. Карелин А.И., Леонова Л.С., Арсатов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. С. 804.

## STRUCTURE OF HYDRATED AND SULFATED STANNOUS ACID. QUANTUM CHEMICAL MODELING

T. S. Zyubina<sup>a, \*</sup>, A. S. Zyubin<sup>a</sup>, R. V. Pisarev<sup>a</sup>, A. V. Pisareva<sup>a</sup>, Yu. A. Dobrovolsky<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

<sup>b</sup>Center of Hydrogen Energy (PJSC "Sistema"), Chernogolovka, 142432 Russian

\*e-mail: zyubin@icp.ac.ru

Different complexes of  $H_2SnO_3$  and its hydrated and sulfated derivatives were studied by the quantum chemical method within the framework of the cluster approximation with the  $\omega$ B97XD functional and LanL2DZ(Sn), 6-31G<sup>\*\*</sup>(O,S,H) basis sets, and with periodic boundary conditions approach with the PBE functional and the basis of the projector-augmented plane waves. It was found that among the hydrated forms, the smallest clusters with features of a  $SnO_2$  crystal (twofold and threefold coordinated oxygen atoms and fivefold and sixfold coordinated tin atoms) are  $(H_2SnO_3)_6$  clusters with a diameter of the described sphere  $d \sim 10 \text{ \AA}$ . Their combination (in the form of globules ( $d \sim 20 \text{ \AA}$ ), chains, films) due to hydrogen bonds with each other and water molecules is energetically favorable. It is also possible their consolidation due to covalent  $Sn-O-Sn$  and  $Sn-OH-Sn$  bonds with the formation of various larger nanoparticles, for example  $(H_2SnO_3)_{12}$ . The interesting thing is that some of them are hollow structures. Sulfuric acid molecules adsorbed on the surface of  $(SnO_2)_n(H_2O)_m$  clusters are bound to the surface Sn atoms by  $SO_4^{2-}$  anions, and the protons split off in this case complete the conduction channels, forming  $H_3O^+$  and  $H_5O_2^+$  cations in them in addition to OH-anions and water.

**Keywords:** quantum chemical modeling, density functional, stannous acid, proton exchange membranes