УДК 546:539.216.2

А.С. Бричков

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА Ti–Si–Co–O, ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В ведение

Химическая стабильность, нетоксичность диоксида титана и способность образовывать устойчивые пары «электрон – дырка» привлекли внимание ученых к исследованию каталитической активности TiO_2, а также фотокаталитических и газочувствительных свойств материалов на его основе [1–3].

Часто для улучшения адгезионных характеристик и повышения гидрофильности поверхности состав пленок TiO_2 модифицируют диоксидом кремния [4, 5], а соединения кобальта нередко используются в качестве добавок, снижающих порог газовой чувствительности сенсоров [2, 4, 6].

Сочетание в составе композиционных материалов свойств индивидуальных оксидов позволяет оптимизировать их физико-химические и эксплуатационные характеристики, что провоцирует значительный интерес в области синтеза и исследования сложных оксидных систем состава Ti–Si–Co–O.

Среди существующего многообразия методов получения оксидных пленок наиболее привлекательна золь-гель технология, позволяющая управлять на молекулярном уровне протекающими в растворе процессами и тем самым предопределять структуру и свойства синтезируемых материалов. В связи с этим, в настоящей работе были впервые исследованы закономерности формирования композиционных пленок и порошков состава Ti–Si–Co–O из пленкообразующих растворов (ПОР) и проанализированы сенсорные характеристики полученных материалов.

Экспериментальная часть

Для приготовления пленкообразующих растворов использовали тетра-н-бутоксид титана, тетраэтоксисилан, шестиводный хлорид кобальта (II), дистиллированную воду, соляную кислоту. В качестве растворителя был выбран н-бутиловый спирт. Время созревания растворов, в зависимости от состава, составляло от 2 до 5 суток.

Термический анализ высушенных гидролизатов ПОР проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos, в области температур 20 – 900°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Процессы формирования оксидных материалов исследовали на ИК Фурье спектрометре NICOLET 6700 с использованием стекол KBr. Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuKα-излучение). Идентифицировали дифракционные максимумы с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23.

Сенсорные характеристики пленок состава Ti–Si–Co–O, синтезированных на поверхности рабочего элемента миниатюрных датчиков, оценивали по изменению их электросопротивления в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании в специально изготовленных камерах с использованием электронных устройств, управляемых с помощью персонального компьютера [7]. За сенсорный отклик принимали относительное изменение сопротивления $\Delta R_c/R_0$, где R_0, R_c – сопротивление сенсоров на воздухе и в газовоздушной смеси, соответственно, $\Delta R_c = R_c - R_0$.

Результаты и обсуждение

Процесс термической обработки высушенных при 60°C гидролизатов ПОР – прекурсоров оксидной системы состава Ti–Si–Co–O – сопровождается потерей массы образцов от 46 до 50 %, что обусловлено протеканием ряда физико-химических процессов (рис. 1).

В интервале температур 30 – 250°C на ДСК-кривой этой системы фиксируются 4 эндотермических эффекта, которые обусловлены плавлением соли кобальта (II) в кристаллизационной воде и ступенчатым удалением воды из координационной сферы комплекса, о чем свидетельствует масс-спектрограмма порошка и ИК спектры пленок (рис. 2), изотермически выдержанных при 200°C.

В интервале температур 170 – 230°C происходит удаление бутанола. Следует отметить, что при увеличении в системе концентрации кремнийсодержащего компонента этот процесс начинается уже при 120°C и идет более интенсивно, а в масс-спектре регистрируются несколько продуктов ионизации удаляемого спирта (*m/e* = 41, 42, 55, 56), что обусловлено облегчением процесса его десорбции с поверхности анализируемого порошка.

Соляная кислота начинает активно удаляться из системы лишь при t>120°C – в интервале температур 180 – 350°C протекает процесс образования фазы оксида Co_3O_4 согласно

$$CoCl_2 + H_2O \xrightarrow{t} CoOHCl + HCl \quad (1)$$

$$6CoOHCl + O_2 \xrightarrow{t} 2Co_3O_4 + 6HCl \quad (2)$$

Данные ИК спектроскопического анализа подтверждают образование фазы оксида кобальта(II, III): после изотермической выдержки пленок при

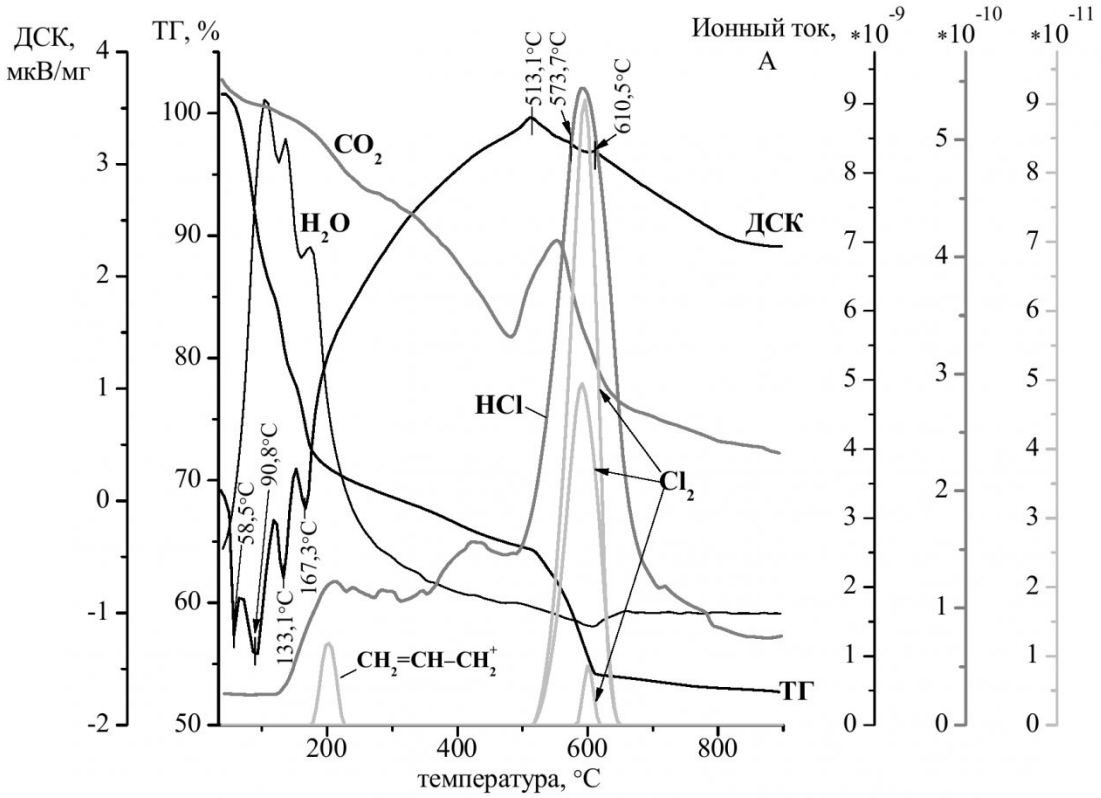

Рис. 1. Термограмма и масс-спектрограмма высушенного гидролизата ПОР – прекурсора оксидной системы состава Ti–Si–Co–O

350°C в спектре появляются полосы, относящиеся к колебаниям связей Co^{II}–O (663 $см^{-1}$) и Co^{III}–O (562 $см^{-1}$) в структуре нормальной шпинели [8].

В интервале температур 350 – 550°C протекают процессы образования фаз мета– и ортотитанатов кобальта(II) по уравнению 3, а также кристаллизуется диоксид титана (T_{max}=513,1°C) – в ИК спектре пленок, отожженных при 550°C, регистрируется полоса колебаний связей Ti–O–Co^{II} (509 $см^{-1}$) и Ti–O октаэдра TiO_6 (447 $см^{-1}$) в структуре

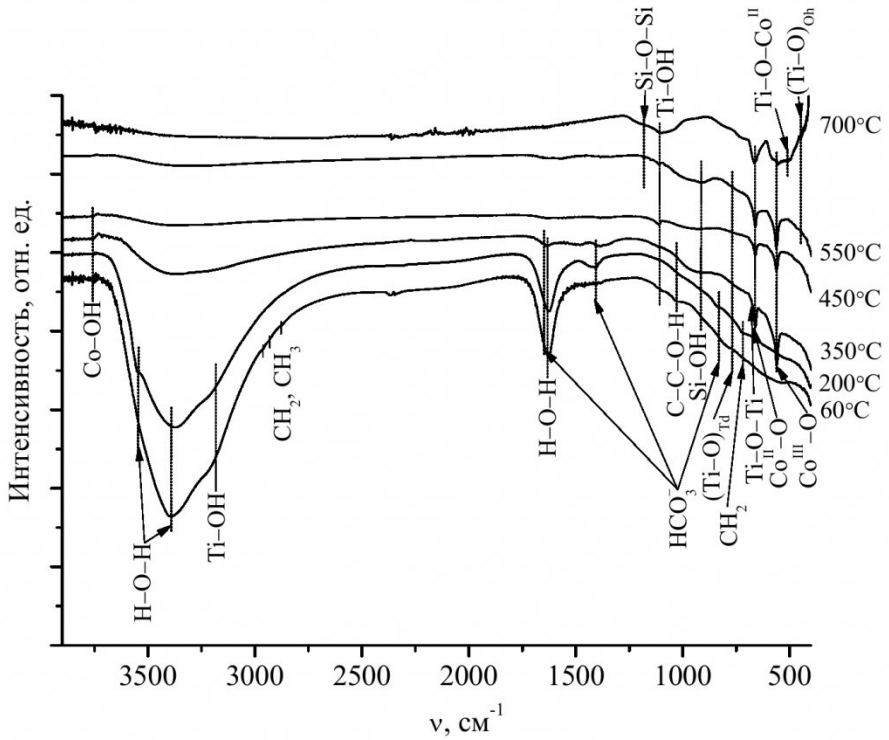

Рис. 2. ИК спектры пленок (60 – 550°C) и гидролизата ПОР (700°C) – прекурсоров оксидной системы состава Ti–Si–Co–O

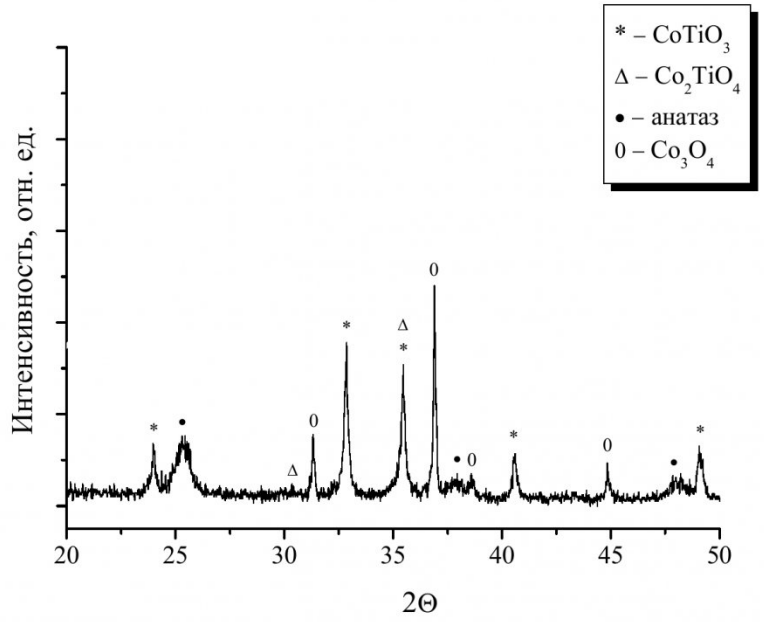

Рис. 3. Рентгенограмма отожженного при 700°С гидролизата ПОР – прекурсора оксидной системы состава Ti–Si–Co–O

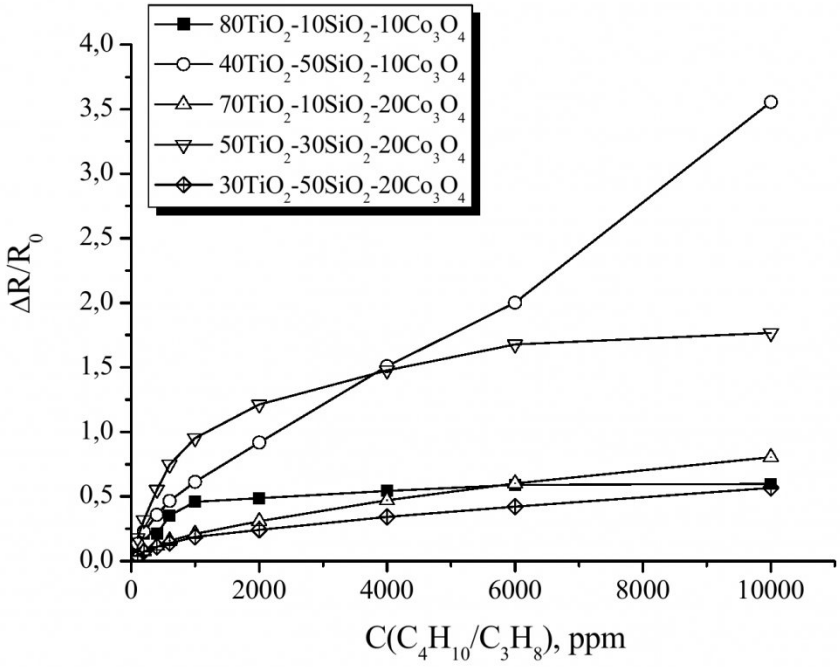

Рис. 4. Концентрационные зависимости отклика сенсоров при воздействии газовой смеси бутан-пропан

анатаза (рис. 2).

$$TiO(OH)_2 + CoOHCl \xrightarrow{t} CoTiO_3 + HCl + H_2O \quad (3)$$

Обозначенные процессы сопровождаются выделением соляной кислоты, что видно по спектру массы 36, и углекислого газа, параллельно образующегося в результате окисления остатков органических соединений в образце. Догорание осмолившихся продуктов в анализируемых системах происходит при температуре выше 500°С.

Установлено, что в интервале температур 500 – 670°С потеря массы образцов – прекурсоров оксидных систем состава Ti–Si–Co–O – связана с относительно интенсивным выделением соляной кислоты, окисляемой до молекулярного хлора (4): в масс-спектре регистрируются массы 70, 72, 74 с

характерным соотношением ионных токов 9:6:1 (рис. 1)

$$4HCl + O_2 \overset{t}{\rightleftarrows} 2Cl_2 + 2H_2O \qquad (4)$$

Данная реакция является экзотермической, но обратимой [9]. Экзо-эффект, наблюдаемый на ДСК-кривой при 610,5°С, вероятнее всего, относится именно к этому процессу, поскольку ни ИК спектр отожженного при 700°С гидролизата ПОР – прекурсора оксидной системы Ti–Si–Co–O, – ни его рентгенограмма не обнаруживают рутильной модификации TiO_2 (рис. 3).

Для исследуемых систем, в практическом плане, были исследованы сенсорные характеристики.

Установлено, что системы тройных оксидов TiO_2-SiO_2-Co_xO_y состава 40-50-10 и 50-30-20 (мол. %, в пересчете на Co_3O_4) обладают высокой чувствительностью к пропан-бутановой смеси (рис. 4).

По отношению к метану и CO чувствительность у всех исследуемых систем невысока, что обусловлено, во-первых, высокой термодинамической стабильностью молекул метана, а во-вторых, относительно большим размером молекул CO, что приводит к стерическим затруднениям в процессе их взаимодействия с кристаллитами TiO_2, Co_3O_4, $CoTiO_3$ и Co_2TiO_4 на поверхности полупроводниковой пленки [10].

Заключение

Таким образом, в настоящей работе с использованием комплекса физико-химических методов впервые исследованы процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов состава Ti–Si–Co–O и установлено влияние состава пленок на их газочувствительные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photoelectrochemical properties of sol–gel-derived anatase and rutile TiO_2 films / G. Zhao [et al.] // Journal of Materials Science, 1998. – V. 33. – P. 3655–3659.

2. Газовая чувствительность тонкопленочных систем двойных оксидов кремния и d-металлов / А.С. Бричков [и др.] // Известия ВУЗов. Физика, 2012. – Т. 55. – №8/2. – С. 105-106.

3. *Jung K.Y.* Linear relationship between the crystallite size and the photoactivity of non-porous titania ranging from nanometer to micrometer size / K. Y. Jung, S. B. Park, S. K. Ihm // Applied Catalysis A, 2002. – V. 224. – P. 229–237.

4. Получение и свойства наноструктурированных композитных пленок на основе двойных оксидов кремния и d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) / В.В. Козик [и др.] // Доклады академии наук, 2012. – Т.445. – № 5. – С.535-538.

5. The effect of SiO_2 addition in super-hydrophilic property of TiO_2 photocatalyst / M. Machida [et al.] // Journal of Materials Science, 1999. – V. 34. – P. 2569–2574.

6. Effect of cobalt doping and annealing on properties of titania thin films prepared by sol-gel process / R. Pärna [et al.] // Applied Surface Science, 2011. – V. 257. – P. 6897–6907.

7. *Замятин Н.В.* Информационная система для исследования полупроводниковых металлооксидных сенсоров / Н.В. Замятин, Е.Ю. Севастьянов // Доклады ТУСУРа. Управление, Вычислительная техника и информатика, 2010. – №1 (21). – Ч. 2. – С. 207-212.

8. *Tang C. W.* Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS / C. W. Tang, C. B. Wang, S. H. Chien // ThermoChimica Acta, 2008. – V. 473. – P. 68-73.

9. The development of improved hydrogen chlorine oxidation process / K. Iwanaga [et al.] // Sumitomo Kagaku, 2004. – P. 1-4.

10. *Кузнецова С. А.* Газочувствительные свойства SnO_2, легированного сурьмой / С. А. Кузнецова, Л. Ф. Иконникова, В. В. Козик // Неорганические материалы, 2007. – Т. 43. – № 6. – С. 706-711.

Автор статьи:

Бричков
Антон Сергеевич ,
аспирант каф. неорганической
химии Национального
исследовательского Томского
государственного
университета».
E-mail: anton_br@rambler.ru