

УДК 546:539.216.2

DOI: 10.15372/KhUR20160515

Получение и свойства тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля

А. Н. ШАМСУТДИНОВА, В. В. КОЗИК

Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: selenet_1408@mail.ru

(Поступила 01.03.16; после доработки 27.04.16)

Аннотация

Методом золь-гель синтеза из устойчивых к разрушению пленкообразующих растворов получены тонкие пленки состава TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$. Определены оптимальные условия для получения оксидов титана, кремния и никеля из пленкообразующих растворов. Обнаружено, что при одновременном введении тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и/или хлорида никеля снижается реологическая стабильность пленкообразующих растворов. Методом эллипсометрии установлено, что толщина пористых пленок TiO_2 с показателем преломления 2.307 равна 12 нм. Введение оксидов кремния и/или никеля в состав пленок способствует снижению показателя преломления на 2–11 %. Методом БЭТ установлено, что слои состава $75\text{TiO}_2\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}5\text{NiO}$ (мол. %) на поверхности стекловолоконистого носителя пористые, средний размер пор равен 3.3 нм. Суммарная площадь удельной поверхности материала возрастает с 0.3 до 2.5 м²/г. Полученный материал проявляет активность в глубоком и парциальном окислении *n*-гептана. В диапазоне температур 210–350 °С основными продуктами являются кетоны. При температуре выше 350 °С растет глубина окисления, одновременно наблюдается выход α -олефинов.

Ключевые слова: золь-гель синтез, пленкообразующий раствор, диоксид титана, диоксид кремния, тонкие пленки, оптические свойства, каталитическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки на основе диоксида титана, модифицированного оксидами кремния и/или *d*-металлов, – перспективные полифункциональные материалы, например, при разработке катализаторов [1, 2], сенсоров [3–6], солнечных элементов [6, 7], защитных покрытий [8, 9]. Их можно получать, используя недорогие методы, например золь-гель синтез из пленкообразующих растворов (ПОР), который позволяет управлять толщиной и пористостью пленок. В процессе золь-гель синтеза пленок на основе диоксида титана, модифицированного оксидами кремния и/или *d*-металлов, технологически необходимо контролировать концентрационные соотношения

в ПОР, учитывать порядок и время смешения компонентов, а также добиваться воспроизводимости физико-химических свойств [10]. Это позволит улучшить качество получаемых тонкопленочных материалов и достичь целевых характеристик получаемых пленок. В процессе созревания ПОР протекают реакции гидролиза и поликонденсации, которые могут идти как параллельно, так и последовательно, что затрудняет установление механизмов созревания ПОР.

Цель данной работы – исследование процессов формирования ПОР на основе бутанола, воды, соляной кислоты, тетрабутоксититана (ТБТ) или смеси ТБТ с тетраэтоксисиланом (ТЭОС) и/или хлорида никеля, а также получение и изучение свойств пленок на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленок TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ использовали ПОР на основе $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, H_2O , HCl , к которым после наступления равновесия добавляли ТБТ или смесь ТБТ с ТЭОС, а для получения пленок $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ – ПОР, приготовленные из растворов на основе $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, H_2O , HCl и $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, к которым после наступления равновесия добавляли ТБТ или смесь ТБТ с ТЭОС. Наступление равновесия контролировали по изменению электродного потенциала растворов методом потенциометрии, с помощью рН-метра ИТАН (точность измерения ± 0.03). Созревание и стабильность реологических свойств ПОР контролировали методом вискозиметрии путем измерения кинематической вязкости ПОР на вискозиметре ВПЖ-2 (внутренний диаметр капилляра 0.99 мм) при комнатной температуре.

Степень окисления и координационное число катионов никеля в ПОР исследовали методом оптической спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра. Спектры пропускания растворов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Конечные данные представлены в виде спектров поглощения исследуемых растворов в координатах: оптическая плотность – волновое число ($11\,000\text{--}54\,000\text{ см}^{-1}$).

В качестве подложек для получения пленок использовали пластины монокристаллического кремния и стекловолокнистый материал (СВМ) марки КС-151-ЛА.

Нанесение ПОР на кремниевые подложки проводили методом центрифугирования [5], на поверхность СВМ – методом пропитки. После нанесения ПОР на подложки осуществляли их термическую обработку в течение 1 ч в сушильном шкафу при $80\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 ч в муфельной печи при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Толщину и показатель преломления пленок измеряли на эллипсометре фирмы Sentech SE 400, при длине волны излучения лазера 632.8 нм [11]. Площадь удельной поверхности исследовали с помощью автоматизированной сорбционной установки 3Flex (Micromeritics) и рассчитывали по изотерме низкотемпературной сорбции азота.

Каталитическую активность оксидов, закрепленных на поверхности СВМ, оценивали на каталитической установке проточного типа. В качестве сырья для модельной реакции окисления парафинов использовали *n*-гептан, газ-носитель – гелий. В реактор помещали 1 г исследуемого образца, через который пропускали реакционную смесь с объемной скоростью 13.61 л/ч. Отношение компонентов гептан/кислород/гелий = 1 : 11 : 17. Температурный режим реакции варьировали от 100 до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Качественный анализ продуктов окисления *n*-гептана проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра фирмы Shimadzu FTIR-8300 с шагом в $50\text{ }^\circ\text{C}$. Количественный анализ продуктов окисления *n*-гептана

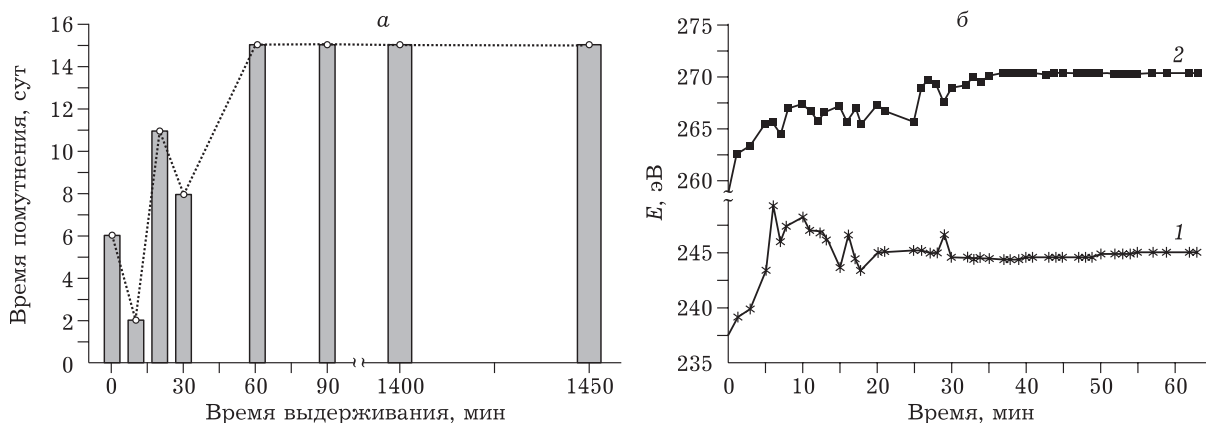


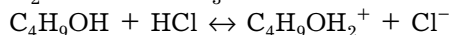
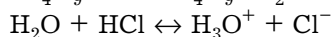
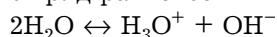
Рис. 1. Влияние времени выдерживания растворов на основе бутанола, воды и кислоты на время достижения стабильности ПОР (а) и электродного потенциала (б): 1 – раствор без $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 – с содержанием $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

производили по методике, основанной на законе Бугера–Ламберта–Бера [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

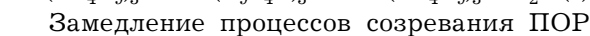
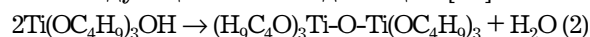
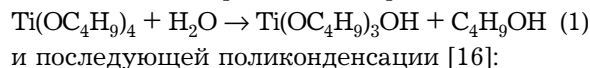
В процессе приготовления ПОР установлено, что время введения ТБТ в раствор $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ (БВК) влияют на реологические свойства получаемых ПОР. Как видно из данных рис. 1, а, введение ТБТ не ранее чем через 40–60 мин после приготовления БВК позволяет повысить устойчивость ПОР до 15 сут. Увеличение времени введения ТБТ на устойчивость ПОР не оказывает влияния.

Согласно данным [13–15], в БВК протекает ряд равновесных процессов:



Установлено, что значение электродного потенциала (E) БВК может служить экспрессным критерием оценки достижения равновесия. Судя по графическим зависимостям электродного потенциала смесей БВК и $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$ (БВКС) от времени их выдерживания, выравнивание значений E растворов в условиях постоянного перемешивания наступает через 40 мин после их приготовления (см. рис. 1, б).

Свежеприготовленный раствор ТБТ в БВК не обладает пленкообразующей способностью. Пленка формируется только через 10–15 ч после приготовления ПОР, когда вязкость достигает примерно $4.8 \text{ мм}^2/\text{с}$ (рис. 2, а, кривая 1), за счет процессов гидролиза:



Замедление процессов созревания ПОР происходит в течение 12 сут, что указывает на установление реологической стабильности ПОР в этом промежутке времени (см. рис. 2, а, кривая 1). Скорости реакций (1) и (2) снижаются, что может быть связано с пространственными затруднениями [17]. Второй резкий скачок вязкости раствора наблюдается после 12 сут и сопровождается появлением опалесценции и превращением раствора из золя в гель. В этот период пленки из таких растворов получаются неравномерными.

Одновременное введение ТБТ и ТЭОС в БВК также сопровождается ростом вязкости ПОР, но уменьшается время достижения их стабильности и, следовательно, пригодность для получения пленок, в следующем ряду составов: $100TiO_2 > 90TiO_2-10SiO_2 > 80TiO_2-20SiO_2 > 70TiO_2-30SiO_2$ (см. рис. 2, а, кривые 2–4). Это связано с высокой степенью гидролиза и поликонденсации ТБТ и ТЭОС, в ре-

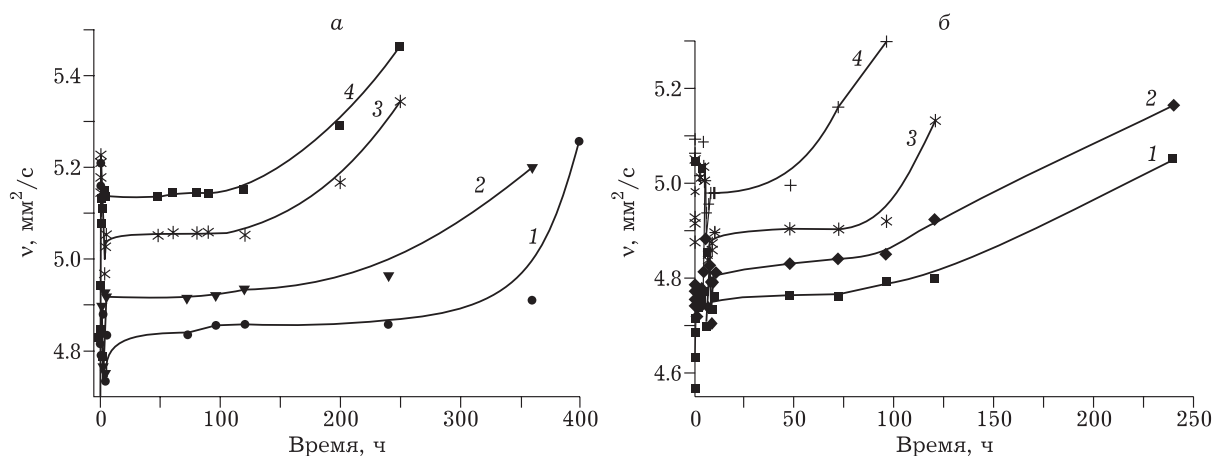


Рис. 2. Кинетические кривые изменения кинематической вязкости пленкообразующих растворов – прекурсоров оксидных систем (отношение в мол. %). а: 1 – $100TiO_2$, 2 – $90TiO_2-10SiO_2$, 3 – $80TiO_2-20SiO_2$, 4 – $70TiO_2-30SiO_2$; б: 1 – TiO_2-NiO , 2 – $85TiO_2-10SiO_2-5NiO$, 3 – $75TiO_2-20SiO_2-5NiO$.

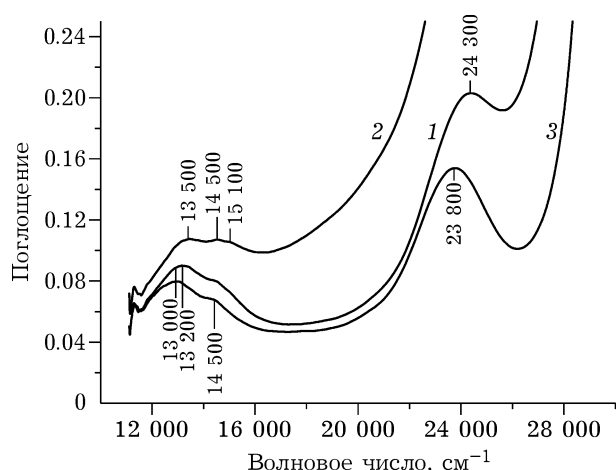
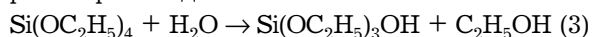
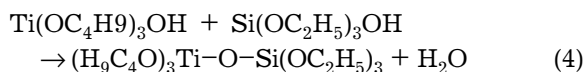


Рис. 3. Видимая область спектров поглощения ПОР: 1 – 95TiO₂-5NiO, 2 – 85TiO₂-10SiO₂-5NiO, 3 – 75TiO₂-20SiO₂-5NiO.

зультате чего в растворе накапливаются гидроксопроизводные ТЭОС



и наблюдается гетероконденсация гидролизованых молекул [16], что способствует ускорению процессов созревания и достижения стабильности в ПОР:



Установлено, что введение хлорида никеля в раствор ТБТ с БВК снижает стабильность ПОР до 6 сут (см. рис. 2, б, кривая 1). Методом УФ-видимой спектроскопии показано (рис. 3), что катионы никеля в исследуемых ПОР находятся в октаэдрическом окружении кислородом ($\text{Ni}_{\text{Oh}}^{2+}$), о чем свидетельствует появление в электронном спектре полос поглощения с максимумами при 13 200, 14 500 и 24 300 см⁻¹. Одновременное введение

ТБТ и ТЭОС в ПОР (см. рис. 3, кривая 3) приводит к смещению полос поглощения с 24 300 до 23 800 см⁻¹ из-за взаимодействия продуктов гидролиза и поликонденсации ТЭОС с катионами Ni^{2+} и к ослаблению всех связей Ni-O в октаэдре вокруг центрального катиона Ni^{2+} . Как следствие, повышается вязкость в ряду ПОР – прекурсоры оксидных систем, мол. %: 95TiO₂-5NiO > 85TiO₂-10SiO₂-5NiO > 75TiO₂-20SiO₂-5NiO > 55TiO₂-30SiO₂-5NiO.

Пленки TiO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-NiO, TiO₂-SiO₂-NiO получали во временном интервале стабильности реологических свойств ПОР (критерий их пригодности), сут: 100TiO₂ 12, 90TiO₂-10SiO₂ 9, 80TiO₂-20SiO₂ 5, 70TiO₂-30SiO₂ 5, 95TiO₂-5NiO 6, 85TiO₂-10SiO₂-5NiO 4, 75TiO₂-20SiO₂-5NiO 3, 65TiO₂-30SiO₂-5NiO 2.

Установлено, что добавление ТБТ или смеси ТБТ и ТЭОС в БВК или БВКС, после наступления в них равновесия, способствует получению пленок толщиной 12–15 нм с показателем преломления от 2.307 до 2.367 (табл. 1). Статистический анализ [18] показал, что для получаемых пленок значения их толщины и показателя преломления отклоняются с ошибкой 5 и 2 % соответственно.

Изменение оптических характеристик тонких пленок, содержащих кремний и d-металл и синтезированных золь-гель методом на кремниевых подложках, может быть связано с формированием пористой структуры [5, 19]. Исследование площади удельной поверхности показало, что модифицирование поверхности СВМ пленкой состава 75TiO₂-20SiO₂-5NiO способствует появлению микропор со средним размером 3.3 нм, при этом

ТАБЛИЦА 1

Значения толщины и показателя преломления полученных пленок

Состав тонких пленок, мол. %	Толщина пленки, нм	Показатель преломления
100TiO ₂	12.02±0.67	2.307±0.037
90TiO ₂ -10SiO ₂	12.57±0.75	2.268±0.039
80TiO ₂ -20SiO ₂	13.86±0.83	2.138±0.01
70TiO ₂ -30SiO ₂	14.25±0.65	2.056±0.029
95TiO ₂ -5NiO	13.06±0.76	2.362±0.032
85TiO ₂ -10SiO ₂ -5NiO	13.50±0.80	2.153±0.037
75TiO ₂ -20SiO ₂ -5NiO	13.77±0.64	2.123±0.029
65TiO ₂ -30SiO ₂ -5NiO	14.95±0.77	2.138±0.041

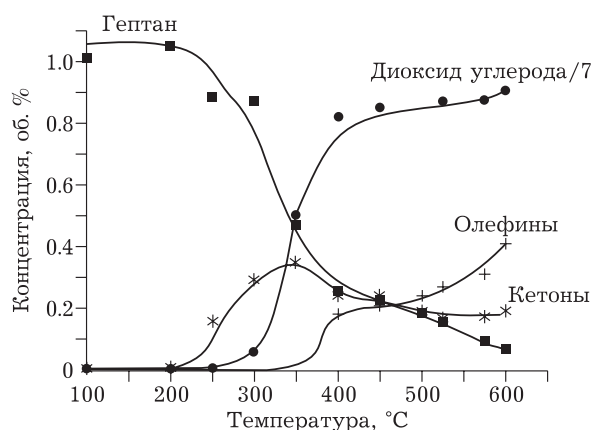


Рис. 4. Зависимость концентрации гептана и продуктов его окисления от температуры на СВМ + 75TiO₂-20SiO₂-5NiO.

удельная поверхность материала возрастает с 0.3 до 2.5 м²/г. Благодаря пористой микроструктуре эти пленки можно рекомендовать для получения каталитических систем с высокой площадью удельной поверхности.

Стекловолоконистые материалы без нанесенных пленок отличаются высокой температурой зажигания *n*-гептана (>350 °C) и низкой каталитической активностью: максимальная степень превращения гептана на нем при температуре 600 °C не превышает 30 %, что, по-видимому, связано с низкой удельной поверхностью СВМ. В процессе реакции горения *n*-гептана на СВМ обнаружены продукты его парциального окисления. Нанесение на поверхности стекловолокна пленок 75TiO₂-20SiO₂-5NiO способствует повышению его каталитической активности и снижению стартовой температуры окисления *n*-гептана до 210 °C (рис. 4). В области температур 400–600 °C наблюдается глубокое окисление *n*-гептана. В табл. 2 приведены данные по полосам поглощения продуктов окисления *n*-гептана на стекловолоконистых катализаторах.

Прирост кетонов отмечается при температурах до 250 °C, а в интервале температур 350–600 °C растет содержание олефинов. В области температур выше 400 °C фиксируются продукты крекинга (метан). На модифицированном катализаторе максимальная степень конверсии углеводородного сырья (93.5 %) достигается при температуре 600 °C и на 68.5 % превышает степень конверсии для немодифицированного СВМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для получения пленкообразующих растворов со стабильными реологическими свойствами тетрабутоксититан или смесь тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом в растворы C₄H₉OH-H₂O-HCl или C₄H₉OH-H₂O-HCl-NiCl₂ необходимо вводить после достижения в них равновесия. Судя по изменению электродного потенциала растворов C₄H₉OH-H₂O-HCl или C₄H₉OH-H₂O-HCl-NiCl₂ в условиях их постоянного перемешивания, равновесие в них наступает через 40 мин после приготовления. Изучение закономерностей в изменении реологических свойств пленкообразующих растворов в зависимости от состава выявило временные интервалы их реологической стабильности, которые варьируются от 2 до 12 сут, что служит критерием их пригодности для пористых оксидных пленок. Разработана методика приготовления устойчивых пленкообразующих растворов для получения тонких пленок состава TiO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-SiO₂-NiO толщиной от 12 до 15 нм и показателем преломления от 2.307 до 2.367; значения толщины и показателя преломления пленок отклоняются с ошибкой 5 и 2 % соответственно. Нанесение на поверхность стекловолоконистого ма-

ТАБЛИЦА 3

Отнесение полос поглощения продуктов окисления *n*-гептана на СВМ и СВМ + 75TiO₂-20SiO₂-5NiO

Волновое число, см ⁻¹	Структурные фрагменты	Типы колебаний
СВМ/СВМ + 75TiO ₂ -20SiO ₂ -5NiO		
-/3016	Метан	νСН валентное
1745-1750	Кетоны	νС=О валентное в кетонах
1060-1150, широкая	Эфиры спиртов	νС-О-С валентное в сложных эфирах
935-950	НRC=CR'Н	δС=СН деформационное

териала пленок состава $75\text{TiO}_2-20\text{SiO}_2-5\text{NiO}$ (мол. %) способствует увеличению суммарного значения удельной поверхности материала от 0.3 до $2.5\text{ см}^2/\text{г}$ и появлению микропор со средним размером 3.3 нм. Микропористые пленки использованы для модифицирования поверхности стекловолнистого материала, с целью дальнейшего их применения в качестве катализаторов окисления *n*-гептана. Установлено, что полученный материал проявляет активность в глубоком и частичном окислении *n*-гептана. В области 210–350 °С преобладает выход кетонов, а дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению выхода продуктов глубокого окисления *n*-гептана. В диапазоне температур 210–350 °С также обнаружены α -олефины.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 11.801.2014/К.

Авторы выражают благодарность Е. А. Пакштинсу и Т. В. Лариной (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН), а также А. С. Бричкову и С. А. Кузнецовой (Томский госуниверситет) за помощь в проведении исследований, ценные советы и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Selishchev D., Kozlov D. // *Molecules*. 2014. No. 19. P. 21424–21441.
- Morozova M. // *J. Sol-gel Sci. Technol.* 2011. No. 58. P. 175–181.
- Dave B. C. // *Analyt. Chem.* 1994. No. 22. P. 1120 A–1127A.
- Cai G. Tu J., Zhou D., Lu Li, Zhang J., Wang X., Gu C. // *J. Phys. Chem.* 2014. No. 118. P. 6690–6696.
- Козик В. В., Бричков А. С., Бричкова В. Ю., Иванов В. К., Толбанов О. П., Огородников В. Д., Третьяков Ю. Д. // *ДАН.* 2012. Т. 445, № 5. С. 535–538.
- Бричков А. С. // *Вестн. Кузбас. Гос. техн. ун-та.* 2013. № 4(98). С. 100–103.
- Zhi J., Chen A., Cui H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. No. 17. P. 5103–5108.
- Пат. 2190692 РФ, 2002.
- Чернов И. П., Березнеева Е. В., Пушилина Н. С. // *Журн. техн. физ.* 2015. Т. 85, вып. 2. С. 17–23.
- ГОСТ Р 50.1.060–2006. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений. М., 2007. Ч. 3: Термины и определения.
- Швец В. А., Спесивцев Е. В., Рыхлицкий С. В. // *Рос. нанотехнологии.* 2009. Т. 4, № 3. С. 72–84.
- Паукштис Е. А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК-спектроскопии. Новосибирск: изд. отдел Ин-та катализа СО РАН, 2010. 55 с.
- Вигдорович В. И., Зарапина И. В., Лебедева Н. Е. // *Вестн. ТГТУ.* 2007. Т. 13(3). С. 761–771.
- Faraji M., Farajtabar A., Gharib F. // *J. Appl. Chem. Res.* 2009. No. 9. P. 7–12.
- Esma K., Nazife A. // *Microchim. Acta.* 2005. Vol. 151. P. 89–92.
- Кузьменко С. Н., Кузьменко Н. Я., Скриник О. В. // *Вопр. химии и хим. технол.* 2014. Т. 4(97). С. 59–68.
- Козик В. В., Борило Л. П., Бричкова В. Ю. // *Изв. Том. политехн. ун-та.* 2004. Т. 307, № 6. С. 92–96.
- Достанко А. П., Касинский Н. К., Иванов И. А. // *Вестн. Полоц. гос. ун-та.* 2013. № 11. С. 2–5.
- Brichkov A. S., Brichkova V.Y., Egorova L. A., Kozik V. V., Ivanov V. K. // *Key Eng. Mat.* 2015. Vol. 670. P. 44–48.