

Бричков Антон Сергеевич

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ТИТАНА, КРЕМНИЯ И КОБАЛЬТА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре неорганической химии ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского государственного университета»

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор

Козик Владимир Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет,
профессор кафедры химии

Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет», доцент
кафедры технологии силикатов и
наноматериалов

Казьмина Ольга Викторовна

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва**

Защита состоится «05» ноября 2013 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического университета».

Автореферат разослан «02» октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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. Часто для повышения адгезии к поверхности различных подложек, фотоактивности и гидрофильности состав пленок TiO_2 модифицируют диоксидом кремния, а для увеличения их магнитной восприимчивости, газовой чувствительности и смещения края полосы поглощения – соединениями кобальта. Нелинейность в изменении оптических характеристик тонкопленочных и дисперсных материалов на основе систем сложных оксидов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, одновременное проявление ими как ферромагнитных, так и парамагнитных свойств, а также высокая каталитическая активность в процессе селективного эпоксидирования стирола наблюдались для синтезированных преимущественно физическими методами систем – сплавлением оксидов или магнетронным напылением. В связи с этим диапазон исследованных составов чрезвычайно узок, а весьма уникальные свойства сложных оксидных систем изучены недостаточно полно. Актуальность применения золь-гель технологии для их синтеза очевидна: она позволяет свободно манипулировать концентрациями исходных компонентов, достигать высокой степени их гомогенизации и чистоты конечного продукта. Однако для воспроизводимого получения тонкопленочных и дисперсных материалов с необходимым набором физико-химических характеристик и функциональных свойств качественный состав исходных пленкообразующих растворов и концентрационные соотношения входящих в них соединений должны быть тщательно оптимизированы. Такой подход особенно важен при золь-гель синтезе титансодержащих пленок, что обусловлено высокой гидролизуемостью прекурсоров TiO_2 .

Актуальность работы заключается в том, что до настоящего времени отсутствовали комплексные исследования процессов формирования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта из пленкообразующих растворов. Кроме того, в отечественной и зарубежной литературе нет данных по каталитической активности золь-гель пленок на основе систем сложных оксидов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, их оптическим свойствам, газовой чувствительности, а также биологической активности препаратов на основе исследуемых оксидных систем. Создание физико-химических основ технологии их получения и комплексного использования в виде тонкопленочных структур позволит целенаправленно создавать изделия со стабильными эксплуатационными характеристиками.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением работ НИ ТГУ «Создание физико-химических принципов для целенаправленного синтеза и модифицирования композиционных и наноструктурных полифункциональных материалов».

Цель работы – разработка технологии получения тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта золь-гель

методом из пленкообразующих растворов, установление взаимосвязи между технологическими параметрами синтеза материалов, их структурой, физико-химическими и функциональными свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. установить влияние содержания соли кобальта, тетраэтоксисилана, воды и кислоты на процессы созревания спиртовых растворов тетрабутоксититана и стабильность их реологических характеристик;
2. исследовать физико-химические процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта;
3. определить влияние состава пленкообразующих растворов на фазовый состав, структуру и свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта;
4. установить взаимосвязь между составом пленок, их оптическими свойствами, газовой чувствительностью, каталитической активностью и провести биотестирование препаратов на основе исследуемых материалов;
5. разработать технологию получения тонкопленочных материалов на поверхности стекловолоконистого носителя, кремниевых, кварцевых, сапфировых подложек и исследовать их свойства.

Научная новизна

1. Установлено, что степень конденсации силоксановых цепочек снижается в присутствии тетрабутоксититана из-за участия катализатора (ионов лиония $C_4H_9ON_2^+$) в процессах превращения двух пленкообразующих компонентов. Более глубокому протеканию процессов гидролиза в спиртовых растворах способствует увеличение степени диссоциации соляной кислоты, что достигается введением соли кобальта(II). Увеличение концентрации кислоты в растворе до 50 – 60 мМ стабилизирует его вязкость на несколько месяцев из-за частичного растворения агрегата формирующихся мицелл.
2. Установлено, что уменьшение размера коллоидных частиц в исходном пленкообразующем растворе способствует кристаллизации анатаза в процессе дальнейшей термической обработки синтезируемых материалов и росту температуры его фазового перехода в рутил.
3. Установлено, что в системах сложных оксидов $TiO_2-SiO_2-Co_3O_4$ каталитически активные фазы формируются до 550°C, а их реакционная способность проявляется уже в процессе синтеза – в интервале температур 500 – 670°C на поверхности дисперсных материалов идет заметное окисление хлороводорода.
4. Установлено, что пленки диоксида титана толщиной 15 нм пропускают до 65 % ультрафиолетового излучения, а при введении в их состав оксидов кремния и кобальта – до 80 %. Оптическая толщина тонкопленочных материалов принимает значения от 30 до 83 нм, а пленки состава, мол. %: 40TiO₂, 50SiO₂, 10Co₃O₄ и 50TiO₂, 30SiO₂, 20Co₃O₄ – обладают высокой чувствительностью электросопротивления к адсорбции на их поверхности молекул углеводородов C_xH_y и водорода. Высоким значениям конверсии пропана в реакции его каталитического окисления способствует преобладание льюисовских кислотных центров на поверхности сложных оксидов титана, кремния и кобальта.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны составы стабильных во времени пленкообразующих растворов для синтеза по золь-гель технологии тонкопленочных и дисперсных материалов на основе сложных оксидов титана, кремния и кобальта.

2. Разработана технология получения газочувствительных, каталитически активных и светоперераспределяющих пленок на основе систем оксидов TiO_2 - SiO_2 - Co_3O_4 на поверхности сапфировых, кварцевых подложек и стекловолокна. Предложены биологически активные составы оксидных материалов.

Реализация работы. Полученные по разработанной технологии тонкопленочные и дисперсные материалы апробированы в лабораториях Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа, а также на опытном производстве ООО «Сенсорная электроника» и ООО УНПП «ПИК» (акты прилагаются).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях, в том числе: XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010), III Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2010), Всеукраинская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Химия и технология материалов, включая наноматериалы» (Волгоград, 2011), VII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2012), Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2012), V Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии» (Томск, 2012), Межрегиональная молодежная научная конференция «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2013), VI Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии» (Днепропетровск, 2013).

На защиту выносятся:

1. результаты исследования процессов, протекающих в пленкообразующих растворах и при их термической обработке в тонкопленочном и дисперсном состояниях;

2. результаты исследования физико-химических и функциональных свойств, фазового состава и структуры материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта;

3. технологическая схема получения тонкопленочных и дисперсных материалов, результаты их биотестирования и практического использования в качестве катализаторов, сенсоров и перераспределяющих излучение покрытий.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка литературы из 125 наименований и 4 приложений. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 17 таблиц и 59 рисунков.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ, включая 5 статей в центральной печати и 1 патент РФ на изобретение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе *«Физико-химические свойства, методы получения и области применения тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида титана»* даны общие представления об особенностях тонкопленочного состояния вещества, приведены достоинства и недостатки существующих методов синтеза пленок и показаны преимущества золь-гель технологии. Описаны структура, свойства, диаграммы состояния систем сложных оксидов титана, кремния и кобальта. Проанализированы сведения о современном состоянии исследований в области получения, изучения, практического использования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида титана в ведущих научно-исследовательских центрах: в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН под руководством А.В. Агофонова (г. Иваново), на факультете наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова под руководством А.В. Лукашина (г. Москва), в Томском государственном университете под руководством В.В. Козика (г. Томск) и др., – что позволило сформулировать цель и задачи работы.

Во второй главе *«Исходные вещества. Методы синтеза и исследования свойств материалов»* дана характеристика исходных веществ, описаны методы получения тонкопленочных и дисперсных материалов и методы их исследования.

Методы получения материалов. Для получения тонкопленочных и дисперсных оксидных материалов готовили пленкообразующие растворы на основе тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана, шестиводного хлорида кобальта(II), соляной кислоты, дистиллированной воды и бутанола. Растворы на поверхность кремниевых и кварцевых подложек наносили методом центрифугирования, на сапфировые подложки, являющиеся составным элементом газового сенсора, – с помощью капилляра, на стекловолоконистый носитель – методом пропитки. Формирование оксидных пленок проводили на воздухе в два этапа температурной обработки.

Методы исследования. Кинематическую вязкость (η) растворов исследовали с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-2. Кинетику процессов созревания пленкообразующих растворов изучали с привлечением методов ЯМР-Фурье спектроскопии (Avance AV 300), фотонной корреляционной спектроскопии (Unicor SP), спектроскопии комбинационного рассеяния (Nicolet NXR 9650) и УФ-видимой спектроскопии (UV-2501 PC). Для исследования физико-химических процессов формирования оксидов титана, кремния и кобальта применены термический (STA 449 C Jupiter), масс-спектрометрический (QMS 403 C Aëolos), ИК спектроскопический (Nicolet 6700) и рентгенофазовый (XRD-6000) методы анализа. Морфологию поверхности полученных пленок исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Оптические

характеристики тонкопленочных материалов на поверхности кремниевых подложек устанавливали на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400 Advanced при длине волны лазера 632,8 нм. Кислотно-основные свойства дисперсных материалов изучены с помощью иономера с мультитест-электродом марки ЭСК – 10601/7. Газочувствительные свойства пленок исследовали в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании в специально изготовленных камерах. Каталитическую активность пленок оценивали в режиме «on-line» с помощью ИК Фурье спектрометра FTIR 8300. Биологическую активность исследуемых материалов устанавливали по их влиянию на посевные качества семян пшеницы.

В третьей главе «Физико-химическое исследование процессов, протекающих в пленкообразующих растворах» приведены результаты исследования процессов, протекающих при созревании пленкообразующих растворов (ПОР).

Стабильность реологических характеристик растворов на основе тетрабутоксититана (ТБТ) определяется концентрационными соотношениями входящих в их состав компонентов. Установлено, что наиболее заметное влияние на вязкость ПОР, его седиментационную устойчивость оказывают концентрации воды и ТБТ. Значения $C_{\text{ТБТ}}=0,1$ М и $C_{\text{H}_2\text{O}}=830$ мМ признаны оптимальными и наблюдались при приготовлении всех серий растворов.

Исследование влияния кислотности среды на вязкость ПОР – прекурсоров TiO_2 – показало, что увеличение концентрации HCl от 1 до 20 мМ приводит к быстрому гелеобразованию – в течение 2 ч раствор становится непригодным для синтеза пленок (рисунок 1). На основании электрофоретических исследований установлено, что коллоидные частицы в ПОР с $C_{\text{HCl}}=1$ мМ имеют положительный заряд, что обусловлено адсорбцией объемных легко деформируемых ионов лиония $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+$ на поверхности агрегата мицелл, строение которых можно представить следующим образом:

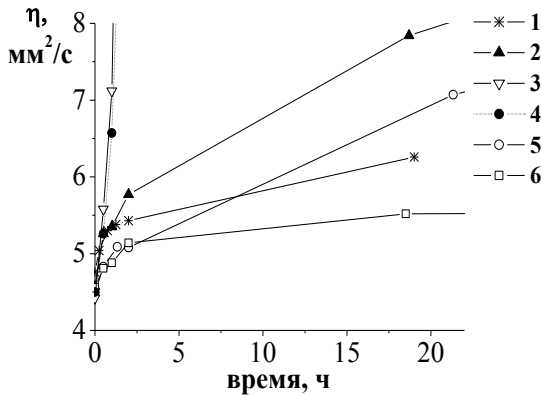
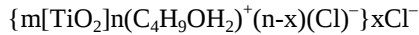


Рисунок 1 – Зависимость кинематической вязкости ПОР – прекурсоров TiO_2 – от концентрации соляной кислоты, мМ: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60

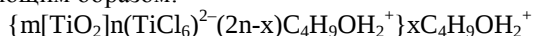
При увеличении концентрации кислоты в ПОР до 10 мМ происходит увеличение концентрации как потенциалопределяющих ионов (ПОИ), так и противоионов. В результате происходит сжатие двойного электрического слоя, приводящее к уменьшению размера частиц дисперсной фазы, о чем свидетельствуют и результаты фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) растворов на 17 сутки созревания (таблица 1). Частицы дисперсной фазы упаковываются в растворе более плотно, о чем

свидетельствует увеличение доли интенсивности рассеянного от них света. В результате происходит снижение энергетического барьера, препятствующего слипанию коллоидных частиц при их столкновении, и образование более крупных частиц дисперсной фазы, что приводит к наблюдаемому росту вязкости (рисунок 1, кривые 2 – 3).

Таблица 1 – Данные метода ФКС для ПОР – прекурсоров TiO_2 . $t = 22^\circ\text{C}$

$C_{\text{HCl}}, \text{мМ}$	Время корреляции $\tau_c \cdot 10^4, \text{с}$	Коэффициент трансляционной диффузии $D_T \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	Размер частиц $r, \text{нм}$	Индекс полидисперсности I_p
1	6,5	4,3	18	0,94
10	5,7	4,9	16	0,95
60	3,0	9,7	9	0,91

Установлено, что при концентрации соляной кислоты $>20 \text{ мМ}$ происходит стабилизация вязкости исследуемых коллоидных систем более чем на 3 месяца. Электрофоретические исследования показали, что в коллоидных растворах с $C_{\text{HCl}}=50 \text{ мМ}$ частицы дисперсной фазы имеют уже не положительный, а отрицательный заряд, что обусловлено изменением состава ПОИ – в ПОР достаточно высока концентрация ионов $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, о чем свидетельствуют данные спектроскопии комбинационного рассеяния. Более высокая концентрация кислоты способствует активной диссоциации на поверхности TiO_2 групп $\text{Ti}-\text{OH}$ по основному типу, что приводит как к частичному растворению агрегата мицеллы, так и к адсорбции на поверхности TiO_2 отрицательно заряженных гексахлоротитанат-ионов. Исследование ПОР с $C_{\text{HCl}}=60 \text{ мМ}$ методом ФКС подтвердило относительно высокую массовую долю мелких частиц дисперсной фазы в растворе, средний размер которых составил 9 нм (таблица 1). Таким образом, строение образующихся в более кислых растворах мицелл можно представить следующим образом:



Установлено, что стабилизации вязкости пленкообразующих растворов на основе ТБТ способствует введение тетраэтоксисилана (ТЭОС) в концентрации $0,1 \text{ М}$ и более. При одновременном введении в раствор двух пленкообразующих веществ – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ – имеют место процессы их гидролиза, а также гомо- и менее выраженной гетероконденсации соответствующих гидроксопроизводных. Увеличение в растворе концентрации ТЭОС уменьшает долю молекул воды, приходящуюся на молекулы тетрабутоксититана, а ТБТ способствует сохранению в растворе молекул ТЭОС, как минимум, на протяжении суток. Следствием этого является увеличение продолжительности существования в пленкообразующем растворе моно- и дигидроксопроизводных тетраэтоксисилана, а участие катализатора $(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+)$ в процессах превращения сразу двух пленкообразующих веществ приводит к снижению степени конденсации силоксановых цепочек (рисунок 2). Все это способствует уменьшению размера частиц дисперсной фазы и стабилизации реологических характеристик ПОР, как минимум, на $4 - 6$ месяцев.

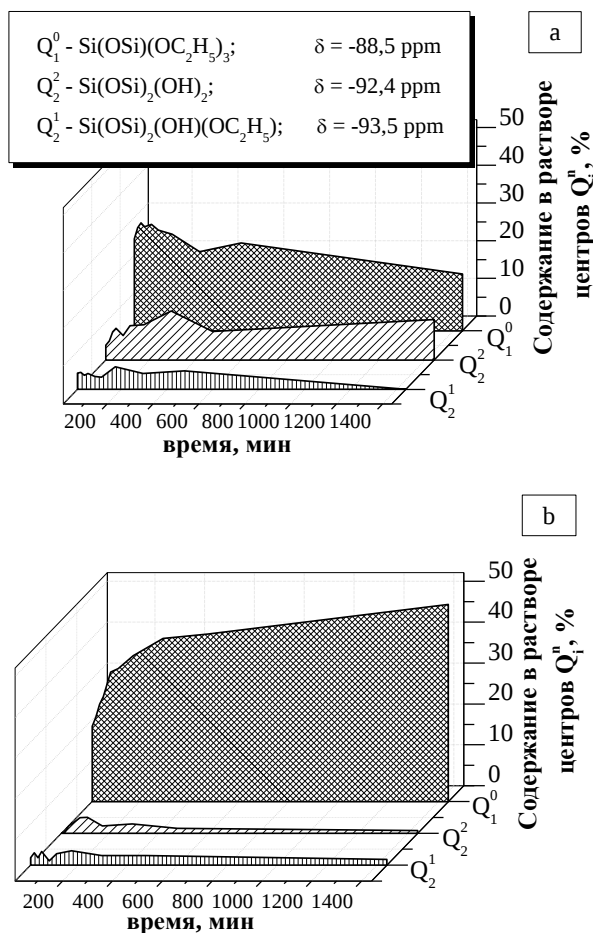


Рисунок 2 – Динамика процессов конденсации (по данным спектроскопии ЯМР ^{29}Si) в растворах – прекурсорах системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$:
 а – не содержащей TiO_2 ;
 б – содержащей 10 мол. % TiO_2

60°C гидролизатов ПОР – прекурсоров оксидных систем $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ – сопровождается потерей массы от 46 до 50 %, что обусловлено протеканием ряда физико-химических процессов (рисунок 3). 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 (таблица 2), изотермически выдержанных при 200°C.

Установлено, что хлорид кобальта(II) не только увеличивает степень гидролиза ТЭОС, но и значительно ускоряет процессы конденсации его гидроксопроизводных в присутствии ТБТ, что обусловлено увеличением в ПОР концентрации катализатора в связи с образованием комплексных ионов $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Концентрированные по соли кобальта растворы имеют относительно высокую вязкость, снижению которой способствует ТЭОС.

Проведенные исследования позволили оптимизировать составы стабильных ПОР для целенаправленного синтеза функциональных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта.

В четвертой главе
«Исследование процессов формирования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта» рассматриваются процессы формирования оксидных материалов из пленкообразующих растворов при их термической обработке.

Процесс термической обработки высушенных при

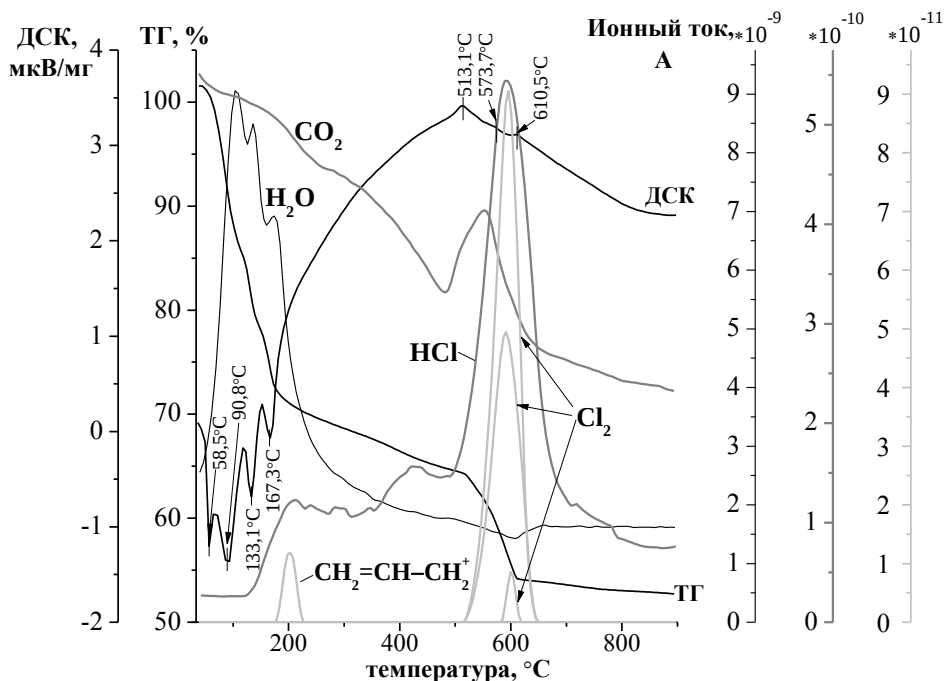


Рисунок 3 – Термограмма и масс-спектрограмма высушенного гидролизата ПОР – прекурсора оксидной системы состава, мол. %: 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄

В интервале температур 170 – 230°C происходит удаление бутанола. При увеличении в системе содержания 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.

Хлороводород начинает активно удаляться из системы лишь при $t > 120^\circ\text{C}$, что обусловлено протеканием процессов образования фазы оксида Co₃O₄ (уравнения 1 и 2) – в ИК спектрах изотермически выдержанных при 350°C пленок появляются полосы колебания связей Co^{II}-O (661 см⁻¹) и Co^{III}-O (560 см⁻¹) в структуре нормальной шпинели.



В интервале температур 350 – 550°C протекают процессы образования фаз титанатов кобальта(II) (уравнение 3), кристаллизуется диоксид титана ($T_{\text{max}} = 513,1^\circ\text{C}$) – полосы колебания связей Ti-O-Co^{II} (509 см⁻¹) и Ti-O октаэдра TiO₆ (447 см⁻¹) в структуре анатаза отчетливо регистрируются в спектрах отожженных при 550°C пленок (таблица 2).

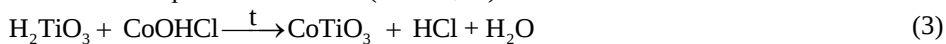


Таблица 2 – Отнесение полос поглощения в ИК спектрах пленок – прекурсоров оксидной системы состава, мол. %: 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄

Тип колебаний	Волновое число, см ⁻¹			
	60°C	200°C	350°C	550°C
$\nu(\text{H-O-H})$	3600 – 3200	3543, 3600 – 3200	3600 – 3200	–
$\delta(\text{H-O-H})$	1631	1631	1631	–
$\nu(\text{CH}_3)$	2962, 2876	2962, 2876		
$\nu(\text{CH}_2)$	2934	2934	–	–
$\delta(\text{CH}_2)$	719	719		
$\nu(\text{HCO}_3^-)$	1406, 1649, 831	1406, 1649, 831	1406, 1649, 831	–
Полиассоциаты спиртовых молекул	3400 – 3200	3400 – 3200	3400 – 3200	–
$\nu(\text{Ti-O-Ti})$	670	670	670	670
$\nu(\text{Ti-O-Co}^{\text{II}})$	–	–	–	509
$\nu(\text{Co-OH})$	3745	3745	3745	–
$\nu(\text{Co}^{\text{II}}\text{-O})$	–	–	661	661
$\nu(\text{Co}^{\text{III}}\text{-O})$	–	–	560	560
$\nu_s(\text{Ti-O})_{\text{Td}}$	768	768	768	768
$\nu(\text{Ti-O})_{\text{Oh}}$	–	–	–	447
$\nu(\text{Ti-OH})$	3180	3180	3180	–
$\delta(\text{Ti-OH})$	1108	1108	1108	1108
$\nu(\text{Si-OH})$	–	–	915	915

Обозначенные процессы сопровождаются выделением HCl, что видно по спектру массы 36, и углекислого газа, параллельно образующегося в результате окисления остатков органических соединений в образце.

Установлено, что в системах сложных оксидов TiO₂-SiO₂-Co₃O₄ каталитически активные фазы формируются до 550°C, а их реакционная способность проявляется уже в процессе синтеза – в интервале температур 500 – 670°C на поверхности дисперсных материалов идет заметное окисление хлороводорода (рисунок 3). Экзо-эффект, наблюдаемый на ДСК-кривой при 610,5°C, вероятнее всего, относится именно к этому процессу, поскольку ни ИК спектр порошкообразной оксидной системы состава, мол. %: 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄, – ни его рентгенограмма (рисунок 4) не обнаруживают рутильной модификации TiO₂. Следует отметить, что в этой системе связи Si-O-Ti не образуются, что обусловлено низкой концентрацией ТЭОС в исходном растворе (14 мМ) и, следовательно, его низкой степенью гидролиза. Как видно из таблицы 2, связи Si-OH (915 см⁻¹) в пленках образуются только при нагревании, а после отжига при 700°C не регистрируется в спектре вовсе – вместо них появляется малоинтенсивная полоса колебаний силоксановых связей (1180 см⁻¹).

Установлено, что в системе сложных оксидов состава, мол. %: 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄ – формируются относительно небольшие кристаллы анатаза (размер областей когерентного рассеяния ~ 15 нм), состоящие из умеренно «сжатых» октаэдров TiO₆ (параметр решетки c=0,9509 нм). Формирующийся диоксид

кремния образует аморфную прослойку, препятствующую укрупнению частиц анатаза и их переходу в рутил. Образование связей Si–O–Ti в процессе синтеза систем с более высоким содержанием кремния, свидетельствует о формировании в исходных ПОР достаточно крупных частиц дисперсной фазы, что в дальнейшем способствует кристаллизации рутила. Снижение энергии активации процесса перехода анатаза в рутил происходит и при внедрении ионов кобальта в кристаллическую решетку анатаза.

Таким образом, установлено, что процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта завершаются при отжиге до 700°C. Изменение концентрационных соотношений компонентов исходного пленкообразующего раствора позволяет управлять фазовым составом, дисперсностью тонкопленочных и дисперсных материалов и, следовательно, их реакционной способностью.

В пятой главе «Фазовый состав, структура и свойства пленок оксидов титана, кремния и кобальта» представлены результаты исследования фазового состава, физико-химических и функциональных свойств полученных материалов.

Исследование оптических характеристик пленок показало, что уменьшение содержания TiO_2 в пленках приводит к снижению их оптической плотности в диапазоне длин волн 220 – 360 нм: пленки диоксида титана толщиной (d) ~15 нм пропускают до 65 % ультрафиолетового излучения, а при введении в их состав оксидов кремния и кобальта – до 80 %. Максимумы поглощения пленок двойных оксидов смещаются в сторону больших энергий, а светопропускание в видимой области спектра снижается при увеличении в составе пленок количества кобальтсодержащих фаз. Толщина пленок оксидов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ растет, а показатель преломления (n) уменьшается при уменьшении в них доли диоксида титана (рисунок 5а). В ряду исследуемых систем сложных оксидов пленки состава, мол. %: 80TiO_2 , 10SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$ – характеризуются самым высоким значением показателя преломления (рисунок 5б), что обусловлено равномерным распределением формирующихся фаз в их структуре (рисунок 6а). Увеличение в составе пленок содержания оксида кобальта приводит к снижению их показателя преломления. Так, поверхность пленок состава, мол. %: 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ – представлена островками кристаллов анатаза и титанатов кобальта диаметром 4 – 6 мкм,

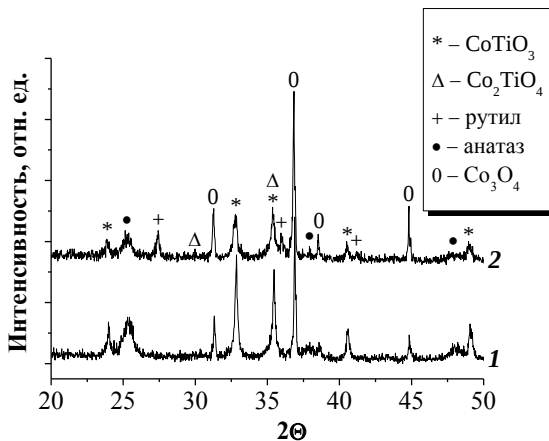


Рисунок 4 – Рентгенограммы порошков оксидов состава, мол. %:
1 – 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$;
2 – 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$

стабилизированными в аморфной матрице SiO_2 (рисунок 6b), а достаточно крупные кристаллы Co_3O_4 в небольшом количестве распределены по поверхности пленки.

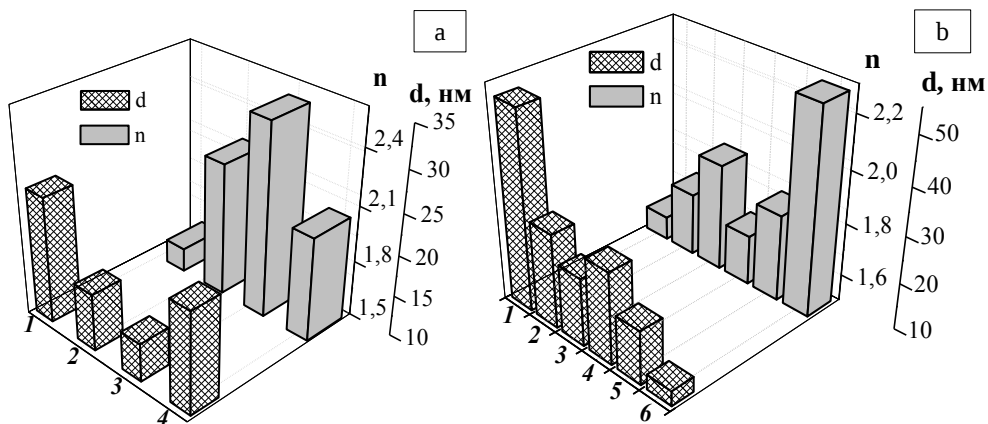


Рисунок 5 – Показатель преломления и толщина пленок оксидов состава, мол. %:
 а – 50TiO_2 , 50SiO_2 (1); 80TiO_2 , 20SiO_2 (2); TiO_2 (3); 80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ (4);
 б – 30TiO_2 , 50SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ (1); 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ (2); 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ (3);
 40TiO_2 , 50SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$ (4); 60TiO_2 , 30SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$ (5); 80TiO_2 , 10SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$ (6)

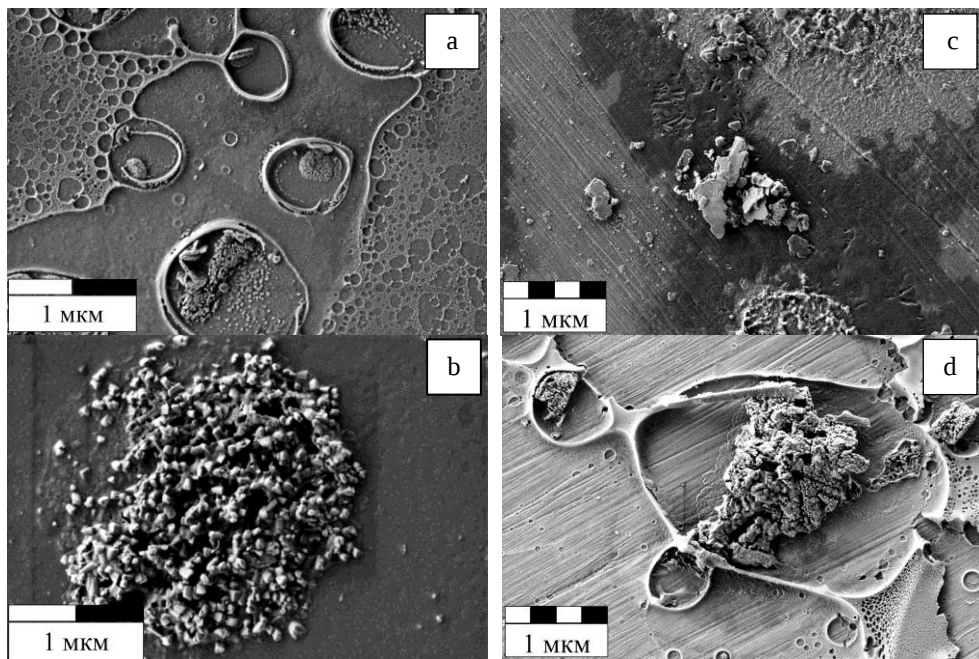


Рисунок 6 – Микрофотографии пленок системы TiO_2 - SiO_2 - Co_3O_4 на кремниевых подложках состава, мол. %: а – 80TiO_2 , 10SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$; б – 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$; с – 60TiO_2 , 30SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$; д – 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$

Концентрация кристаллических островков в пленке невысока – расстояние между ними составляет от 4 до 28 мкм, что и является причиной ее более низкого, по сравнению с пленкой состава, мол. %: 80TiO₂, 10SiO₂, 10Co₃O₄, – значения показателя преломления. При увеличении содержания оксидов кремния и кобальта пленки сложных оксидов приобретают более выраженную рельефную структуру, а кристаллические образования агломерируются в достаточно крупные рыхлые агрегаты, стабилизирующиеся аморфной матрицей SiO₂ с элементами пористой структуры (рисунок 6с, d). Все это приводит к наблюдаемому снижению показателя преломления пленок.

Для исследования газовой чувствительности пленок за адсорбционный отклик принимали относительное изменение сопротивления $\Delta R/R_0$. $\Delta R = R_c - R_0$, где R_0 , R_c – сопротивление сенсоров в чистом воздухе и газовой смеси, соответственно (рисунок 7). Наибольшей чувствительностью к водороду обладают пленки состава, мол. %: 40TiO₂, 50SiO₂, 10Co₃O₄ и 50TiO₂, 30SiO₂, 20Co₃O₄. Сенсор на основе системы состава, мол. %: 50TiO₂, 30SiO₂, 20Co₃O₄ – характеризуется самым высоким, среди исследуемых систем, значением энергии активации проводимости (1,29 эВ), что согласуется с данными рентгенофазового анализа: относительно высокая доля аморфной фазы является причиной высокого межгранульного барьера, препятствующего перемещению заряда в объеме пленки. В то же время, протеканию на поверхности полупроводника окислительно-восстановительных реакций, в которых происходит разрыв связи между хемосорбированным кислородом и катионом металла, способствует невысокая энергия связи металл–кислород оксида Co₃O₄. Это обуславливает высокую чувствительность сенсора на основе пленок состава, мол. %: 40TiO₂, 50SiO₂, 10Co₃O₄ – не только к водороду, но и к пропан-бутановой смеси. Однако прямая зависимость чувствительности многофазных пленок к восстановительным газам от содержания в них фазы Co₃O₄ не прослеживается, так как плотность хемосорбированного кислорода определяется и характером распределения в пленке сопутствующих фаз.

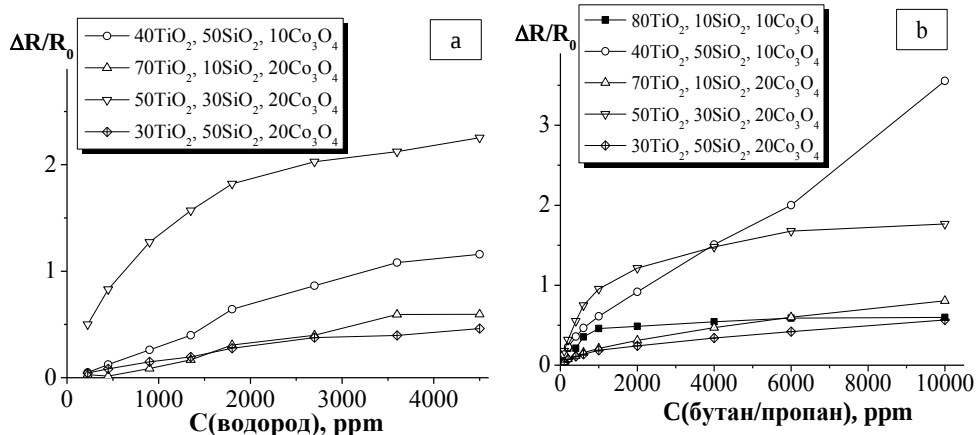


Рисунок 7 – Концентрационные зависимости отклика пленок системы TiO₂-SiO₂-Co₃O₄ (состав приведен в мол. %) при воздействии газов: а – водород; б – бутан/пропан (70/30 об. %)

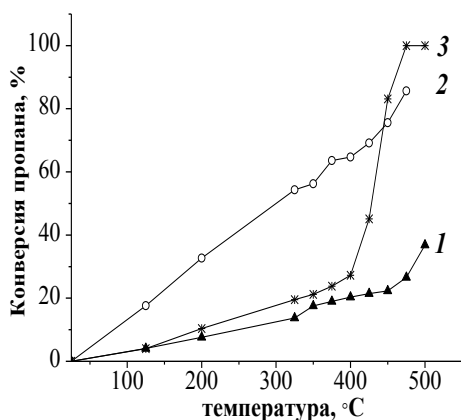


Рисунок 8 — Конверсия пропана на оксидных катализаторах состава, мол. %: 1 – 50TiO₂, 30SiO₂, 20Co₃O₄; 2 – 80TiO₂, 20Co₃O₄; 3 – 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄. Максимальное значение конверсии пропана (86 %) на этом катализаторе достигается при 475°C, в то время как каталитическая активность тонкопленочного катализатора состава, мол. %: 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄ — становится заметной уже при 425°C, а при 475°C подаваемый газ полностью окисляется в реакционной ячейке без следов выделения угарного газа. Реакционная способность пленок состава, мол. %: 50TiO₂, 30SiO₂, 20Co₃O₄ — относительно невысока — конверсия пропана едва достигает 37 % при 500°C.

Анализ фазового состава и кислотно-основных свойств поверхности оксидных материалов показал, что высокая каталитическая активность исследуемых оксидных пленок обеспечивается не только равномерным распределением активного компонента по поверхности носителя, его дисперсностью, но и высоким содержанием льюисовских кислотных центров (Co²⁺, Ti⁴⁺).

В шестой главе «Технология получения. Области практического использования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта» описана технологическая схема получения оксидных материалов, предложены области применения и приведены результаты исследования их биологической активности.

Результаты исследования оптических характеристик пленок, их газовой чувствительности и каталитической активности позволили предложить области практического использования полученных материалов (таблица 3). Синтезированные пленки могут применяться не только в качестве УФ-фильтров (эффективность которых можно регулировать количеством наносимых на поверхность оптических линз слоев), но также в получении многослойных покрытий на отражающих поверхностях с целью регулирования интенсивности их светопропускания. Наибольший практический интерес, с точки зрения обнаружения взрывоопасных концентраций бутана (пропана) и водорода, представляют сенсоры на основе оксидов состава, мол. %: 40TiO₂, 50SiO₂, 10Co₃O₄

Для исследования каталитической активности пленки исследуемых систем наносили на поверхность стекловолкна. Установлено, что наибольшей активностью в процессе каталитического окисления пропана обладают пленки состава, мол. %: 70TiO₂, 10SiO₂, 20Co₃O₄ и 80TiO₂, 20Co₃O₄. Катализатор на основе тонкопленочной системы TiO₂-Co₃O₄ проявляет заметную активность уже при 125°C — конверсия продуваемого через него пропана достигает 17,5 %, что в 4 раза выше соответствующих показателей пленок системы TiO₂-SiO₂-Co₃O₄ при этой температуре (рисунок 8).

Максимальное значение конверсии пропана (86 %) на этом катализаторе достигается при 475°C, в

и 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$. Нечувствительность к водороду пленок состава, мол. %: 80TiO_2 , 10SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$ – может быть использована в разработке сенсоров, селективно детектирующих из смеси с водородом взрывоопасные концентрации углеводородов (метана, пропана или бутана). Исследование каталитической активности пленок в процессе окисления пропана позволило предложить тонкопленочную систему состава, мол. %: 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ – в качестве катализатора очистки отходящих газов химических производств от летучих органических соединений C_xH_y . Выделение CO в процессе дожигания углеводородов накладывает определенные ограничения на использование достаточно эффективного катализатора состава, мол. %: 80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$.

Таблица 3 – Области практического использования материалов на основе систем сложных оксидов титана, кремния и кобальта

Состав, мол. %	Катализ	Сенсорная электроника	Оптика	Биологическая активность
80TiO_2 , 10SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$	Окисление HCl до Cl_2 .	Селективный детектор взрывоопасных концентраций углеводородов.	УФ-фильтры, многослойные покрытия на отражающих поверхностях с целью регулирования интенсивности светопропускания.	
40TiO_2 , 50SiO_2 , $10\text{Co}_3\text{O}_4$	Окисление HCl до Cl_2 .	Эффективный детектор взрывоопасных концентраций углеводородов и водорода.		
70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$	Окисление пропана до CO_2 и H_2O . Окисление HCl до Cl_2 .			Токсичен.
50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$	Окисление пропана до CO , CO_2 и H_2O . Окисление HCl до Cl_2 .	Эффективный детектор взрывоопасных концентраций углеводородов и водорода.		Прирост вегетативной массы проростков пшеницы 21 % к контролю.
80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$	Окисление пропана до CO , CO_2 и H_2O .			Увеличение всхожести семян на 6 – 8 %.

Биотестирование дисперсных материалов показало, что максимальной биологической активностью обладает препарат состава, мол. %: 50TiO_2 , 30SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$, – несмотря на то, что всхожесть семян пшеницы под его влиянием возросла всего на 1 %, число семян с высокой силой роста – на 2 %, а энергия прорастания – на 3 %, увеличение вегетативной массы проростков пшеницы достигло 21 % к контролю. Препарат состава, мол. %: 80TiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ – повысил всхожесть семян на 7 %. Под его влиянием число семян с высокой силой роста увеличилось на 4 %, а прирост вегетативной массы проростков пшеницы составил 16 %. Препарат состава, мол. %: 70TiO_2 , 10SiO_2 , $20\text{Co}_3\text{O}_4$ – увеличил всхожесть семян на 3 – 5 %, однако проявил токсичное действие на рост и развитие проростков пшеницы: вегетативная масса ниже контрольного варианта на 5 – 19 %.

Таким образом, установлено, что дисперсные материалы на основе оксидов титана, кремния и кобальта могут быть использованы в качестве биостимуляторов роста сельскохозяйственных культур.

На основании изложенного материала разработана технологическая схема получения функциональных пленок на основе оксидов титана, кремния и кобальта (рисунок 9).

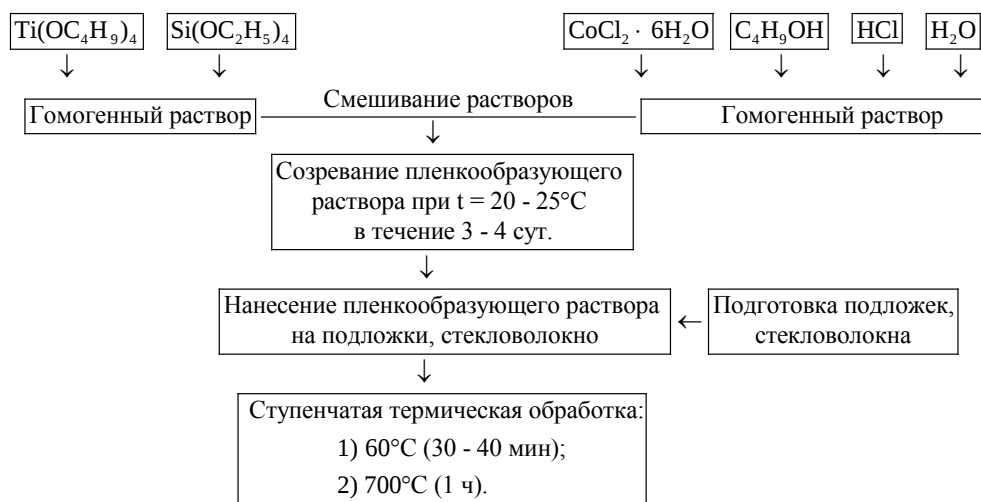


Рисунок 9 – Технологическая схема получения газочувствительных, каталитически активных и перераспределяющих излучение тонкопленочных материалов на основе систем оксидов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Степень конденсации силоксановых цепочек снижается в присутствии тетрабутоксититана, а степень гидролиза ТЭОС увеличивается при введении в раствор хлорида кобальта(II), как и возрастает роль процесса растворения агрегата формирующихся мицелл. В результате кинетическая устойчивость зольей на основе тетрабутоксититана увеличивается с ростом концентрации соли кобальта и мольного соотношения ТЭОС:ТБТ. Соляная кислота способствует уменьшению размера частиц дисперсной фазы от 18 до 9 нм в ПОР на основе тетрабутоксититана, а стабильность их реологических характеристик сохраняется несколько месяцев только при $C_{HCl}=50-60$ мМ.

2. Физико-химические и функциональные свойства тонкопленочных и дисперсных материалов TiO_2 , TiO_2-SiO_2 , $TiO_2-Co_3O_4$ и $TiO_2-SiO_2-Co_3O_4$ определяются концентрационными соотношениями исходных компонентов растворов, условиями созревания ПОР, формой и материалом используемых для синтеза пленок подложек, способом нанесения, а также условиями термической обработки.

3. Уменьшение размера частиц дисперсной фазы в исходном ПОР способствует кристаллизации анатаза в процессе дальнейшей термической обработки синтезируемых материалов и увеличению температуры фазового перехода анатаз – рутил. Увеличение в растворе концентрации ТЭОС и $CoCl_2$ приводит к росту содержания в итоговых материалах на основе систем $TiO_2-SiO_2-Co_3O_4$ как доли аморфной фазы, так и доли соединений со структурой шпинели.

4. Разработанная технологическая схема получения функциональных материалов на основе оксидов титана, кремния и кобальта, включающая стадии приготовления стабильных во времени пленкообразующих растворов, нанесение ПОР на предварительно подготовленные подложки, стекловолокнистый носитель и термическую обработку, обеспечивает возможность контроля толщины синтезируемых пленок и их нанесение на изделия сложной формы.

5. Оптическая плотность пленок растет в диапазоне длин волн 220 – 360 нм при увеличении в их составе количества диоксида титана, а кобальтсодержащие фазы смещают максимум полосы поглощения пленок в сторону больших энергий. Оптическая толщина тонкопленочных материалов принимает значения от 37 до 46 нм (TiO_2-SiO_2 , $TiO_2-Co_3O_4$) и от 30 до 83 нм ($TiO_2-SiO_2-Co_3O_4$) при значениях показателя преломления 1,58 – 2,3. Показано, что пленки состава, мол. %: 40 TiO_2 , 50 SiO_2 , 10 Co_3O_4 и 50 TiO_2 , 30 SiO_2 , 20 Co_3O_4 – обладают высокой чувствительностью электросопротивления к адсорбции молекул углеводородов C_xH_y и водорода, а высокая концентрация люисовских кислотных центров на поверхности пленок состава, мол. %: 70 TiO_2 , 10 SiO_2 , 20 Co_3O_4 – способствует достижению 100 %-ой конверсии пропана в реакции его каталитического окисления уже при 475°C без следов выделения CO.

6. Максимальной биологической активностью обладает препарат состава, мол. %: 50 TiO_2 , 30 SiO_2 , 20 Co_3O_4 , – увеличение вегетативной массы проростков пшеницы под его влиянием составило 21 % к контролю. После обработки семян препаратом состава, мол. %: 70 TiO_2 , 10 SiO_2 , 20 Co_3O_4 – всхожесть семян

увеличилась до 3 – 5 %, однако его токсичное действие проявилось в угнетении роста и развития проростков пшеницы.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в центральной печати

1. **Бричков А.С.** Анализ температурной зависимости энергетического состояния твердофазных систем на основе тетраэтоксисилана и солей d-металлов / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, Л.А. Егорова, В.В. Козик // Ползуновский вестник. – 2010. - №3. – С.73-77.

2. Бричкова В.Ю. Исследование процессов формирования систем двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, **А.С. Бричков**, Л.А. Егорова, А.В. Заболотская, В.К. Иванов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – № 11. – С. 139-142.

3. Козик В.В. Получение и свойства наноструктурированных композитных пленок на основе двойных оксидов кремния и d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) / В.В. Козик, **А.С. Бричков**, В.Ю. Бричкова, В.К. Иванов, О.П. Толбанов, В.Д. Огородников, Ю.Д. Третьяков // Доклады академии наук. – 2012. – Т.445, № 5. – С.535-538.

4. **Бричков А.С.** Газовая чувствительность тонкопленочных систем двойных оксидов кремния и d-металлов / А.С. Бричков В.Ю. Бричкова, Е.Ю. Севастьянов, А.В. Заболотская, В.В. Козик, О.П. Толбанов // Известия ВУЗов. Физика. – 2012. – Т. 55, №8/2. – С. 105-106.

5. **Бричков А.С.** Процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов состава Ti–Si–Co–O, их газочувствительные свойства / А.С. Бричков // Вестник КузГТУ – 2013. – № 4. – С. 100-103.

Патенты и заявки на изобретение

6. Патент 2464106 Российская Федерация, МПК B05D 5/00, B82B 3/00. Способ получения высокопористого наноразмерного покрытия / В.В. Козик, В.К. Иванов, Л.П. Борило, В.Ю. Бричкова, **А.С. Бричков**, А.В. Заболотская; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Томский государственный университет». – опубл. 20.10.2012, Бюл. № 29. – 7 с.

Другие публикации

7. **Бричков А.С.** Получение и свойства пленок двойных оксидов кремния и d-металлов / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2012. – С.23-25.

8. **Бричков А.С.** Исследование реологических характеристик пленкообразующих растворов на основе тетрабутоксититана / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова // Материалы VII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2012. – С. 37.

9. Бричков А.С. Исследование процесса созревания пленкообразующих растворов на основе тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и шестиводного хлорида кобальта (II) / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик // Материалы Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово, 2012. – С.72-75.

10. Бричков А.С. Золь-гель синтез тонкопленочных материалов на основе двойных и тройных оксидов кремния, титана и кобальта / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова // Материалы V Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии». – Томск, 2012. – С. 20.

11. Бричков А.С. Синтез и изучение свойств тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида кремния и оксидов d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков // Сборник материалов XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2010. – С. 12-13.

12. Бричков А.С. Синтез и исследование свойств наноразмерных систем на основе двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.Н. Борило // Сборник материалов III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». – Бийск, 2010. – С. 42-44.

13. Бричков А.С. Тонкопленочные и дисперсные материалы на основе двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, А.В. Заболотская, Л.П. Борило // Сборник материалов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – С. 40.

14. Бричков А.С. Исследование процессов формирования тонкопленочных систем на основе диоксида кремния и оксидов переходных металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, В.В. Козик, Л.П. Борило // Сборник материалов Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности». – Киев, 2011. – С. 365-366.

15. Бричков А.С. Исследование газочувствительных свойств тонкопленочных систем двойных оксидов кремния и d-металлов / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик // Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева. – Чебоксары, 2012. – С. 37-38.

16. Бричков А.С. Исследование процессов гидролиза и конденсации в растворах состава $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ методом жидкофазной ^{29}Si ЯМР спектроскопии / А. С. Бричков, В. Ю. Бричкова // Материалы межрегиональной молодежной научной конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». – Апатиты, 2013. – С. 14-16.

17. Бричков А.С. Тонкопленочные материалы состава TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Co}_x\text{O}_y$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Co}_x\text{O}_y$: физико-химическое исследование процессов созревания исходных пленкообразующих растворов, синтез и оптические свойства / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова // Материалы VI Международной научно-технической

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии». – Днепропетровск, 2013. – С. 220-221.

18. Бричков А.С. Процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов состава Ti–Si–O / А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик // Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 75-летию со дня рождения В. Н. Николаева. – Чебоксары, 2013. – С. 42-45.

