

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности «6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии
(в химии)»

Бондарь Екатерины Александровны

Влияние коллоидных характеристик золь-гель систем на основе соединений олова на структуру и термическую стабильность наноразмерных пленок SnO₂

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния коллоидных параметров пленкообразующих систем в золь-гель процессе на структуру и термическую стабильность наноразмерных пленок на основе наноразмерного диоксида олова. В работе приведено исследование влияния кислотности пленкообразующих систем (pH) на структурные свойства получаемых пленок. Синтезированы термически стабильные иерархические микро-нано структуры из пленкообразующей системы SnCl₄/EtOH/NH₄OH на основе золь-гель технологии. Разработана методика выделения сигнала из шума для обработки результатов рентгеноструктурного анализа нанообъектов на аморфной подложке.

Первая глава посвящена литературному обзору полупроводникового диоксида олова, золь-гель методу, способам нанесения в золь-гель методе и их влиянию на структуру получаемых пленок. Рассмотрены природа газовой чувствительности и механизм электропроводности диоксида олова. Приведены предпосылки к разработке методики по выделению сигнала из шума при проведении рентгеноструктурного анализа получаемых пленок.

Во второй главе диссертации проведено сравнение свойств наноразмерных пленок наноразмерного SnO₂, полученных из лиофильных и лиофобных систем. Исследованы структура и свойства получаемых пленок в зависимости от pH пленкообразующих систем. Исследованы изменения свойств пленок от длительности термического воздействия. Представлена методика проведения эксперимента с использованием золь-гель метода получения растворов для дальнейшего синтеза наноразмерных пленок на основе диоксида олова. Использовались современные методы анализа получаемых образцов: метод рентгеновской дифракции, спектральный метод. Исследовалась поверхность получаемых образцов. Приведена методика исследования электропроводности и чувствительности к парам этанола получаемых пленок.

В третьей главе приведены результаты по исследованию функциональных свойств полученных наноразмерных пленок диоксида олова. На основе изменения параметров дисперсной системы (температуры и времени реакции, концентрации и химического состава прекурсоров) рассмотрены возможности синтеза материалов на основе оксида олова, обладающих иерархической структурой.

В четвертой главе описана разработанная технология улучшения точности измерений спектров нанообъектов на аморфных подложках, основанная на накоплении сигнала вдоль спектра. Исследовано начало

перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру SnO₂ и особенности формируемой кристаллической структуры в зависимости от температуры отжига.

Актуальность темы диссертации: Среди большого количества перспективных физических и химических методов получения материалов с различными функциональными свойствами наибольший интерес представляет золь-гель технология. Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование золя и переход его в гель. Золь-гель технология используется при получении пен для пожаротушения, создания непрерывных тугоплавких волокон, для получения пористых и гибридных органико-неорганических материалов, которые применяют в качестве сорбентов, катализаторов, протонопроводящих мембран или носителей катализаторов. Превращение золь в гели – основа новейших нанотехнологий получения световодов, керамических ультрафильтрационных мембран, оптических, антикоррозионных и электроизоляционных покрытий, порошков со структурой ядро-оболочка, фотоматериалов, люминесцентных источников света, высокодисперсных абразивов и других материалов с уникальными свойствами и регулируемой структурой. Такие коллоидные свойства растворов как лиофильность и лиофобность являются немаловажными факторами при получении тонких пленок. В работах, посвященных получению тонких пленок диоксида олова обычно рассматривают отдельно либо лиофобную систему (золь, суспензия и т.д.), либо лиофильную (образование макромолекул). Сравнение этих систем позволяет выявить особенности формирования структуры и свойств получаемых пленок.

Композитные системы на основе диоксида олова имеют множество применений в качестве функционального материала. Пленочные покрытия используются в качестве активных слоев в газоаналитической аппаратуре. Высокая химическая однородность полученных продуктов позволяет использовать покрытия SnO₂ в качестве трехмерного макропористого анода в литий-ионных аккумуляторах. Диоксид олова применяют в качестве защитного покрытия от коррозии биполярных пластин PEMFC из нержавеющей стали 304. Применение SnO₂ находят и в биомедицине в качестве сенсора глюкозы. Диоксид олова применяется в ультрафиолетовых фотоприемниках. Кроме того, диоксид олова обладает также и антибактериальными свойствами. Исследованы антимикробные свойства тонких пленок SnO₂ методом агар-агара, и результаты подтверждают антибактериальную активность SnO₂ против *Escherichia coli* и *Bacillus*. Тонкие пленки диоксида олова прозрачны в видимой и ближней ультрафиолетовой областях и при этом могут обладать высокой электропроводностью. Такое сочетание оптических и электрофизических свойств определяет широкое применение этого материала на практике. Известно, что функциональные свойства оксидов обеспечиваются различной степенью нестехиометричности по кислороду, которая зависит от технологии изготовления оксида и его последующей обработки. Важную роль при формировании структуры и свойств получаемых пленок играет рН пленкообразующих систем. В данной работе исследован диапазон рН от 1,4–1,53. В таком диапазоне наблюдаются изменения в поглощении света и поверхностном сопротивлении, так что существует переход от образования поверхностного к образованию объемного

SnO₂. Преимуществом комплексного исследования является зависимость прозрачности образцов и их сопротивления от изменения рН пленкообразующей системы, что очень важно для солнечных элементов и сенсоров газов.

Получение наноматериалов с уникальными свойствами, как правило, основано на формировании тех или иных структур. В иерархических структурах, полезные функции определяются не только наноуровнем, но также и другими уровнями структуры. Иерархические структуры на основе SnO₂ интенсивно исследуются, поскольку они обладают большой площадью поверхности, высокой поверхностной проницаемостью, низкой плотностью, низкой стоимостью, экологичностью и стабильными физико-химическими характеристиками.

С развитием нанотехнологий все более актуальными становятся методы исследования нанообъектов. Одним из информативных способов является рентгеноструктурный анализ. Однако он может оказаться неэффективным при исследовании тонких пленок, содержащих нанообъекты на аморфных подложках, так как уровень шума может быть выше уровня сигнала от нанообъектов. Более того, вклад в общую рентгенографическую картину от подложки может быть намного больше, чем от пленок. При этом корректное вычитание фона достаточно сложная задача, поскольку фон от аморфной подложки нерегулярный. Для решения данной проблемы обычно используется метод накопления спектра на основе N независимых измерений фона и образца. Недостатком данного подхода является значительное время на измерение спектров: чем большее количество раз записывается спектр, тем выше отношение сигнал/шум. Для увеличения отношения сигнал/шум в 10 раз требуется 100 измерений. Поэтому разработка оптимального метода экспрессной обработки рентгеновских спектров от нанообъектов на аморфных подложках является актуальной научной и практической задачей.

Цель исследования: Развитие научных основ для создания наноразмерных пленок наноразмерного SnO₂ и способов их анализа на основе изучения влияния коллоидных параметров растворов в золь-гель процессе на структуру и на свойства получаемых пленок.

Задачи исследования:

1) Получить лиофобные и лиофильные пленкообразующие системы и исследовать свойства наноразмерных пленок, полученных из этих систем. Исследовать изменение свойств наноразмерных пленок от длительности термического воздействия.

2) Исследовать структуру и свойства наноразмерных пленок в зависимости рН пленкообразующих систем.

3) Разработать метод улучшения точности измерений спектров нанообъектов на аморфных подложках.

Методы исследования:

В работе был использован золь-гель метод получения растворов для дальнейшего синтеза наноразмерных пленок на основе диоксида олова. Использовались современные методы анализа получаемых образцов: метод рентгеновской дифракции, спектральный метод. Исследовалась поверхность получаемых образцов. Приведена методика исследования электропроводности и чувствительности к парам этанола получаемых пленок. Проведено сравнение свойств тонких пленок SnO₂, полученных из лиофильных и лиофобных систем. Исследованы структура и свойства получаемых пленок в зависимости от рН пленкообразующих систем. Исследованы изменения свойств пленок от

длительности термического воздействия.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Чувствительность к парам этанола наноразмерных пленок, полученных из $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ при одинаковой кислотности, совпадает в пределах точности измерений.

2. В пленкообразующей системе $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ при соотношении ионов аммония к ионам олова равном 2 ($\text{pH}=1,49$) образуются термически стабильные дендритные микро-нано структуры с наибольшей длиной осей первого порядка.

3. В спектре нанообъектов на аморфных подложках при помощи методики накопления сигнала вдоль спектра фон от подложки качественно вычитается, а отношение сигнал/шум увеличивается в $\sqrt{2L + 1}$ раз (где параметр $L \leq 0.165 \cdot L_{FWHM}$, L_{FWHM} – число каналов записи спектра, соответствующее полной ширине дифракционной линии на уровне половинной амплитуды).

Научная новизна полученных результатов:

Показано, что добавление фторирующего агента в лиофильные системы приводит к фиксации ионов фтора в структуре получаемого ксерогеля. А в лиофобных системах происходит формирование отдельных фаз наноразмерного SnO_2 и NH_4F . Обнаружено, что чувствительность к парам этанола наноразмерных пленок, полученных из $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ при одинаковой кислотности, совпадает в пределах точности измерений. Синтезированы термически стабильные иерархические микро-нано структуры из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ с помощью золь-гель технологии. Дана классификация формы и размеров синтезируемых структур в зависимости от pH раствора. Обнаружено, что при соотношении ионов аммония к ионам олова равном 2 ($\text{pH}=1,49$) образуются дендритные структуры с наибольшей длиной осей первого порядка. Показано, что свойства (коэффициент пропускания, поверхностное сопротивление, чувствительность к парам этанола) пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$, являются стабильными при длительном температурном воздействии. Разработана методика улучшения точности измерений спектров нанообъектов на аморфных подложках, основанная на накоплении сигнала вдоль спектра. В пленкообразующей системе $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ исследовано начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру SnO_2 . Установлено, что кристалл начинает формироваться уже при температуре $T = 50^\circ\text{C}$ вдоль плоскости $\text{SnO}_2(211)$. Кристаллическая структура полученных наноразмерных пленок SnO_2 существенно зависит от температуры отжига. Основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) при разных температурах отжига различны.

Практическая значимость полученных результатов: Использование пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ позволяет создавать иерархические микро-нано структуры с регулируемым (в зависимости от pH раствора) размером. Обнаруженная зависимость между технологическими факторами и структурой пленки имеет существенную практическую ценность для формирования газочувствительных слоев материала. Синтезированные иерархические структуры позволяют увеличить газовую чувствительность и являются термически стабильными. За счет большей стабильности свойств пленок, полученных из этой пленкообразующей системы, при длительном температурном воздействии увеличивается срок службы газового датчика. Пленкообразующие системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ по сравнению с $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ обладают более

низкой стоимостью, экологичностью и стабильными физико-химическими характеристиками. Проведение легирования пленок диоксида олова фтором, полученных золь-гель методом, приводит к существенному увеличению электропроводности пленок и увеличению их прозрачности. Разработанный метод накопления сигнала и шума вдоль спектра позволяет существенно уменьшить уровень шума при дифракционном исследовании нанообъектов на аморфных подложках. Это дает возможность существенно уменьшать время обработки спектров и исследовать начало перехода аморфного состояния в кристаллическую структуру диоксида олова. В пленкообразующей системе $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ установлено, что кристалл начинает формироваться уже при температуре $T = 50^\circ\text{C}$ вдоль плоскости $\text{SnO}_2(211)$. Кристаллическая структура полученных наноразмерных пленок SnO_2 существенно зависит от температуры отжига. Основные характеристики спектра (количество пиков, их ширина и их относительные амплитуды) при разных температурах отжига различны.

Апробация работы: Результаты представлены на следующих конференциях и форумах: Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элемеі» Алматы, Казахстан, 2019 и 2020 годы; INESS The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, Алматы, Казахстан, 2019 год; II международный научный форум «Ядерная наука и технологии», Алматы, Казахстан, 2019 год.

Публикации: По материалам диссертации опубликованы 14 научных работ (5 статей, 3 патента, 6 тезисов), в том числе 5 в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, и 2 в изданиях, рекомендуемых КОКСОН.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам: Проводимые в рамках диссертационной работы исследования выполнялись по проекту AP05134263 «Влияние коллоидных параметров растворов в золь-гель процессе на структуру и термическую стабильность свойств тонких пленок SnO_2 » и по программно-целевому финансированию BR05236404 «Развитие научных основ создания новых наноматериалов и способов их анализа для получения пленок с заданными полезными свойствами».

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Объем диссертации составляет 111 страниц, в том числе 11 таблиц и 65 рисунков.

Личный вклад докторанта: В процессе выполнения данных исследований автор выполнила большую часть экспериментов, внесла существенный вклад в разработку методов анализа, а также принимала активное участие в обсуждении и опубликовании полученных результатов.