

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗТОКСИСИЛАНА И СОЛЕЙ d-МЕТАЛЛОВ

А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова, Л.А. Егорова, В.В. Козик

Исследована температурная зависимость энергетического состояния твердофазных систем по данным дифференциально-сканирующей калориметрии гидролизатов пленкообразующих растворов на основе тетраэтоксисилана и солей d-металлов. Выявлены основные этапы формирования двойных оксидов $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (где М – Mn, Fe, Co, Ni), и проанализировано поведение систем при нагревании. Определены интервалы температурной обработки, на которых видны различия в поведении систем в зависимости от природы металла.

Ключевые слова: термический анализ, пленкообразующие растворы, уравнение Ерофеева-Колмогорова, пленки

ВВЕДЕНИЕ

Системы оксидов кремния и переходных металлов представляют интерес с точки зрения получения на их основе просветляющих покрытий, аккумуляторов, магнитных порошков, фотонных кристаллов, катализаторов и других наукоемких материалов. Разработка новых перспективных технологий невозможна без понимания природы физико-химических свойств материалов и комплексных процессов, происходящих в объеме при их формировании [1-3].

Один из способов контроля свойств получаемых материалов – установление температурного режима их получения. Для выбора условий температурной обработки пленкообразующих растворов (ПОР), используемых для синтеза пленок, важно понимать процессы, протекающие в ходе нагревания систем.

Для изучения разложения твердых веществ наиболее широко применяются неизотермические методы исследования. Реакции с участием твердых веществ относятся к особому классу топохимических процессов, характеризующихся локализацией реакционной зоны на поверхности раздела твердого реагента и продукта реакции. Топохимические реакции разложения твердых веществ протекают со скоростью, которая довольно сложно изменяется во времени.

Традиционно, методом для получения информации о процессах, протекающих при нагревании, является термический анализ и компьютерная обработка массива данных термических и термогравиметрических измерений.

Термический анализ многокомпонентных систем зачастую осложнен наложением процессов и тепловых эффектов параллельно

или последовательно идущих реакций. Используя комплекс программ регистрации и обработки экспериментальных данных термического анализа [4], можно идентифицировать даже слабые тепловые эффекты на температурных кривых. Однако, этой информации недостаточно для глубокого анализа полученных результатов и осмысления природы протекающих процессов.

Настоящая работа направлена на анализ температурных зависимостей энергетического состояния систем высушенных ПОР на основе тетраэтоксисилана и солей d-металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленкообразующие растворы для получения пленок $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (где М – Mn, Fe, Co, Ni) готовили на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), этилового спирта, воды и соли соответствующего металла. Для всех исходных ПОР объемы ТЭОС и этанола были одинаковыми – 2 и 7.7 мл, соответственно. Навески солей брали с учетом достижения концентрации конечного оксида в пленке 10 масс.%. Объем добавляемой воды варьировали в зависимости от количества кристаллизационной воды в исходной соли.

Процесс разложения высушенных при 60°C пленкообразующих растворов в массивном состоянии исследовали на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter. Съемку проводили в интервале температур 20 – 900°C со скоростью нагрева 10 град/мин при навеске вещества до 37 мг. Данные получены с учетом коррекции по холостому измерению. Нагревание проводили в корундовых тиглях в атмосфере воздуха. Кинетические параметры определяли на основе методов, описанных в литературе [5].

Обработку результатов термического анализа и построение температурных зависимостей энергетического состояния систем вели, основываясь на обобщенном кинетическом уравнении Ерофеева-Колмогорова [6]:

$$1-\alpha = \exp(-kt^m), \text{ где:}$$

α – доля прореагировавшего вещества к моменту времени t ; t – время; m – кинетический параметр; k – константа скорости реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические процессы формирования двойных оксидов кремния и d-металлов в массивном состоянии имеют сложный характер (рис. 1). Как видно из рисунка, разделение процессов без применения какой-либо математической обработки осложнено. Тем не менее, анализ данных рисунка позволяет извлечь такую информацию о системах, как: температура максимальной скорости реакции, тепловые эффекты протекающих процессов, динамика потери массы.

На рис.2 представлены графики температурной зависимости энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

На рис.3 представлены графики температурной зависимости энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в температурном интервале 80-700°C.

Как видно из рисунков 2 и 3, все графики имеют области одинакового и различного поведения зависимости, что позволяет сравнить системы и выделить особенности протекающих при нагревании процессов. Рассмотрим отдельные интервалы.

На рис.4 представлена температурная зависимость энергетического состояния систем при разложении высушенных остатков ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в интервале температур 80-300°C.

При температурной обработке высушенных остатков ПОР до 120°C происходит удаление воды [7], адсорбированной на поверхности частиц полисилоксанов, и воды, образующейся в результате процессов конденсации гидролизированных макромолекул. При этом идут процессы сшивания полимеров, содержащих атомы кремния и атомы металла, с образованием сетчатого каркаса.

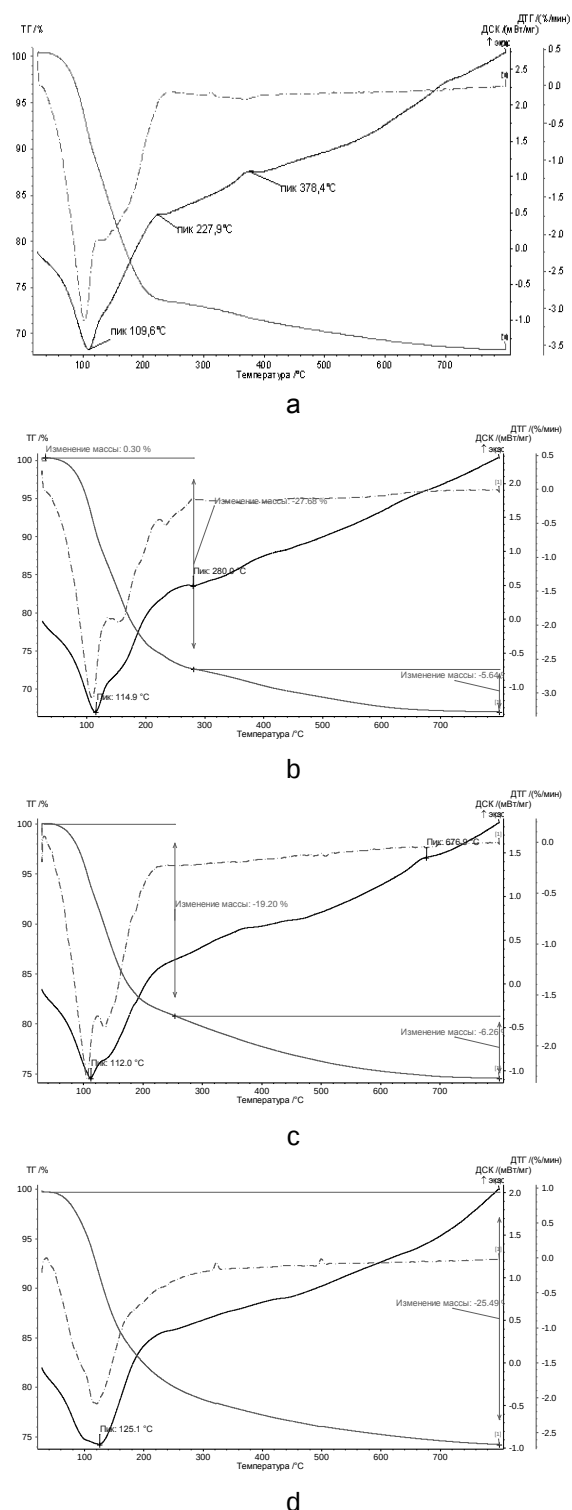


Рисунок 1. Термограммы разложения высушенных пленкообразующих растворов, содержащего: а - $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; б - $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; в - $MnCl_2$; д - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И СОЛЕЙ d-МЕТАЛЛОВ

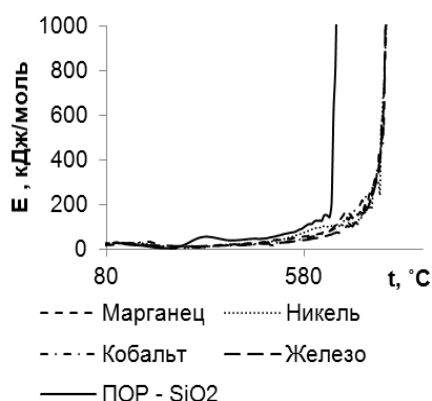


Рисунок 2. Температурная зависимость энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

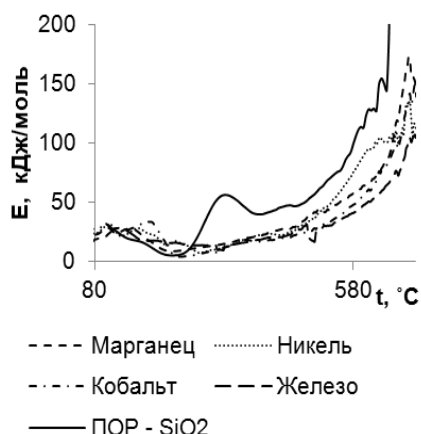


Рисунок 3. Температурная зависимость энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в температурном интервале 80-700°C

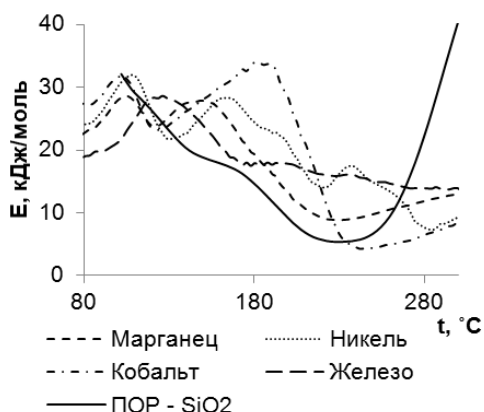


Рисунок 4. Температурная зависимость энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в температурном интервале 80-300°C

Из рисунка 4 видно, что системы с $Mn(II)$, $Co(II)$ и $Ni(II)$ имеют одинаковые энергетиче-

ские пики в температурном интервале 95-115°C, относящиеся к процессам удаления воды из систем. Максимумы имеют разное значение (интенсивность пиков) и смещены друг относительно друга, что можно объяснить разными свойствами металлов в отношении связывания воды. Ион Ni^{2+} имеет большую силу поля, чем ионы Co^{2+} и Mn^{2+} , что видно по незначительному смещению максимума в область более высоких температур.

Смещение соответствующего пика системы с Fe^{3+} в сторону высоких температур связано с образованием более устойчивых связей ионов железа с водой. Высокозарядные ионы сильнее взаимодействуют с лигандами и образуют с ними более прочные связи [8]. Энергетическое возмущение системы, вызванное процессом дегидратации, продолжает сохраняться вплоть до 170°C из-за наложения процесса разложения многоядерных комплексов с образованием $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Следующая серия энергетических пиков этой системы в температурном интервале от 170°C до 205°C относится к ступенчатому образованию метгидроксида железа $FeO(OH)$. Как видно из рис.4, в этом интервале температур у системы с железом отмечаются 5 волн, максимумы которых равны по энергии (18 кДж/моль), а минимумы имеют тенденцию к увеличению энергии. Можно предположить поэтапную перегруппировку, которая не вызывает сильного энергетического возмущения в системе.

На втором этапе температурной обработки в системах, содержащих $Mn(II)$, $Ni(II)$ и $Co(II)$, идет окисление металла кислородом воздуха до трехвалентного состояния.

Область температур от 200°C до 400°C для описываемых систем интересна структурными превращениями, сопровождаемыми специфическими энергетическими изменениями (рис. 5).

Именно в этой области наиболее характерно проявляется влияние металла на энергетическое состояние ПОР. Условно приняв одну из систем как эталон проявления свойств, можно описать остальные по отклонениям энергии состояния. Предположительно, в температурном интервале 220-300°C идет процесс восстановления $Ni(III)$ до $Ni(II)$.

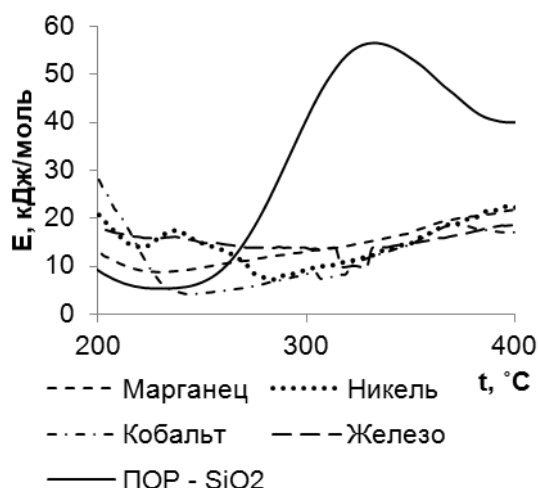


Рисунок 5. Температурная зависимость энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в температурном интервале 200-400 °C

Для ПОР без металлов эта область связана с процессами окисления этокси-групп полисилоксанов с образованием спирта и уксусной кислоты. В системах с металлами энергетическое возмущение в этом интервале температур минимально, но без подтверждения другими методами анализа утверждать, что эти процессы не протекают, нельзя. Отсутствие явно выраженного энергетического возмущения согласуется с отсутствием значительных тепловых эффектов, фиксируемых на ДСК-кривых соответствующих термограмм.

Можно выделить еще один температурный интервал обработки от 400 до 500 °C (рис.6) для всех систем, связанный со сгоранием продуктов термоокислительной деструкции полисилоксанов с образованием оксидов [7].

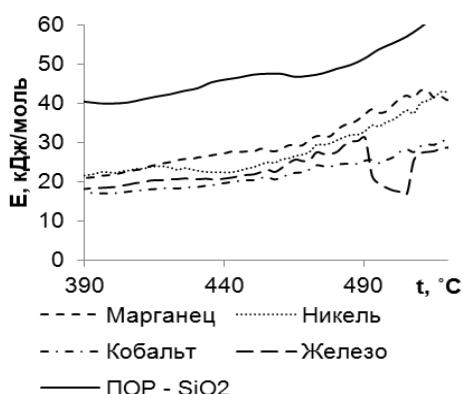


Рисунок 6. Температурная зависимость энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в температурном интервале 390-520 °C

В этом интервале температурные зависимости энергии для всех систем с металлами проявляют практически синхронные изменения с расположением пиков точно друг под другом. Основное отличие от системы без металлов связано с меньшим значением энергетического возмущения.

На завершающем этапе отжига идут полиморфные превращения с образованием двойных оксидов SiO_2-MnO_2 , $SiO_2-Fe_2O_3$, $SiO_2-Co_3O_4$, SiO_2-NiO . Как показано на рис.7, в этом интервале температур системы с металлами ведут себя идентично.

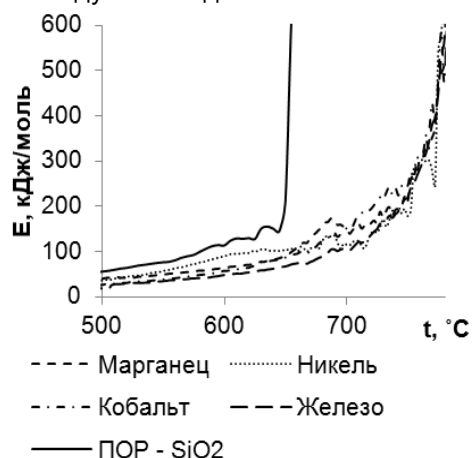


Рисунок 7. Температурная зависимость энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в температурном интервале 500-780 °C

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ температурных зависимостей энергетического состояния ПОР, содержащих Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , позволяет:

- предположить области существования активных энергетически неустойчивых состояний системы, позволяющих оказывать влияние на ход реакции;
- предположить оптимальный режим температурной обработки и области получения промежуточных устойчивых состояний системы для выделения их в качестве целевых продуктов;
- провести эталонное сравнение систем и выявить свойства, проявляемые отдельными компонентами;
- предположить механизм протекающих процессов в определенном интервале температур;

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И СОЛЕЙ d-МЕТАЛЛОВ

– определить степень энергетической возмущенности системы, вызванной определенным процессом в интервале нагревания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздалев И.П. // Успехи химии. 2009. Т.78. №3. С. 266-301.
2. Криворучко О.П. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. №12. С.1451-1457.
3. Tiwari S.D., Rajeev K.P. // Thin solid films. 2005. P.1-5.
4. Оленников Е.А. Комплекс программ регистрации и обработки экспериментальных данных термического анализа: Информационная система «Диаграммы состояния двухкомпонентных систем»:

- дис...канд.техн.наук: 05.13.18/ Е.А.Оленников; Тюменский гос. Университет. – Тюмень, 2003. – 160с.
- Фяллко М.В. Неизотермическая кинетика в термическом анализе: учебное пособие. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 1981. – 110с.
4. Логвиненко В.А., Горбачев В.М. // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. 1972. вып.2. №4. С.130-132.
 5. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2003. – 134с.
 6. Гуляян Ю.А. //Стекло и керамика. 2007. №5. С.7-12.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Т.А. Ларичев, Ф.В. Титов, К.А. Бодак, Д.В. Дягилев, А.А. Владимиров

В работе представлены результаты исследования металлических частиц Pd различными методами атомно-силовой микроскопии. Установлено, что полуконтактный метод АСМ является предпочтительным для исследования частиц, полученных в растворах. Методом АСМ определены размеры получаемых металлических частиц Pd.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, катализаторы, наночастицы палладия

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств наноразмерных частиц различных химических соединений – одна из основных задач современного материаловедения. Для анализа особенностей микроструктуры вплоть до атомарного разрешения, а также свойств поверхности широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Как известно, к ним относятся сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). В свою очередь в АСМ существует несколько разновидностей микроскопии, основанных на различных видах взаимодействия кантилевера с поверхностью изучаемого образца. Исследование частиц методом АСМ дает возможность исследовать размеры и форму частиц, а также топографические особенности поверхности [1].

Данная работа посвящена исследованию методом АСМ частиц Pd. Главной особенностью химических свойств наночастиц металлов является их высокая реакционная

способность. Так, модифицированный наночастицами Pd порошок Al_2O_3 становится селективным катализатором гидрирования непредельных спиртов, авторы полагают, что селективность таких катализаторов, в первую очередь, определяется избирательной диффузией реагентов и продуктов реакции к каталитическим центрам - наночастицам Pd [2]. Это позволяет, с одной стороны, получать новые вещества и материалы, обладающие различными свойствами. Но с другой стороны, высокая реакционная способность наночастиц металлов является причиной их малого времени жизни - они легко агрегируют, или вступают в реакции с другими химическими соединениями. Поэтому для систематического наблюдения за получаемыми частицами, а также за агрегационной устойчивостью хорошо подходит метод АСМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения металлических наночастиц Pd использовали реакцию химического