ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2014, том 59, № 9, с. 1143–1147

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4

СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК CeO_2–SiO_2, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО РАСТВОРА

© 2014 г. О. С. Халипова, С. А. Кузнецова, В. В. Козик

Национальный исследовательский
Томский государственный университет
E-mail: Chalipova@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2014 г.

Работа посвящена получению и изучению свойств тонких пленок CeO_2–SiO_2 толщиной ≤60 нм, предназначенных для использования в качестве защитных покрытий солнечных батарей и противоэлектродов электрохромных устройств. Оксидные системы CeO_2–SiO_2 в тонкопленочном состоянии на стеклянных и кварцевых подложках, полученные из пленкообразующих растворов на основе нитрата церия(III), салициловой кислоты и тетраэтоксисилана с последующей термической обработкой, представляют собой смесь оксидов церия(IV) (кубическая модификация) и кремния(IV) (аморфная фаза). Синтезируемые пленки характеризуются сетчатой структурой и высоким коэффициентом пропускания в видимой области спектра (~90–100%). Морфология, фазовый состав, оптические свойства пленок изучены методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа с привлечением растровой электронной микроскопии, спектрофотометрии и эллипсометрии.

DOI: 10.7868/S0044457X14090086

Оксид церия(IV) нашел широкое применение как перспективный материал для создания противоэлектродов электрохромных устройств [1–5], катализаторов [6], электролита в твердооксидных топливных элементах [7, 8], защитного покрытия для предотвращения деградации солнечных батарей [9, 10], биомедицинских препаратов [11]. Выбор CeO_2 в качестве активного компонента основан на его способности легко переходить из окисленной в восстановленную форму и наоборот. Соотношение концентраций ионов Ce^{3+}/Ce^{4+} определяет в пленках количество электронных и дырочных ловушек, отвечающих за активность оксида в электрохимических процессах. Согласно данным [12], повышение дефектности CeO_2 и увеличение концентрации ионов Ce^{3+} могут быть достигнуты за счет создания композиционных материалов на основе CeO_2–SiO_2.

Для получения покрытий CeO_2–SiO_2 на стеклянных подложках предложены разные способы: пиролиз распыляемого раствора [1], электронно-лучевое и ионно-лучевое испарение [3], золь-гель технология [2, 4, 5]. Наиболее перспективным благодаря отсутствию необходимости использования дорогостоящего оборудования и специальной подготовки исходных материалов представляется способ получения пленок из пленкообразующих растворов. Известные в настоящее время пленкообразующие растворы для синтеза покрытий CeO_2–SiO_2 требуют создания высокощелочной среды (pH 9) [4, 5], что не безопасно с экологической точки зрения. Именно поэтому требуется поиск новых составов пленкообразующих растворов, позволяющих получать пленки CeO_2–SiO_2 с высокой дефектностью по кислороду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения тонкопленочных образцов CeO_2–SiO_2 на стеклянных и кварцевых подложках использовали пленкообразующие растворы (**ПОР**), предложенные нами ранее в работе [13], на основе комплексного соединения церия(III) с салициловой кислотой и добавками тетраэтоксисилана (**ТЭОС**). Растворы готовили на основе кристаллогидрата нитрата церия(III) (ч. д. а.), салициловой кислоты (HSal) (ч. д. а.) в соотношении металл : лиганд = 1 : 1 и ТЭОС с содержанием (0–0.680 моль/л), используя в качестве растворителя 96 мас. % этиловый спирт. Пленки CeO_2–SiO_2 (0–80 мас. % SiO_2) наносили на кварцевые и стеклянные подложки методом вытягивания из растворов со скоростью 2 мм/с при комнатной температуре. С целью формирования геля ПОР на поверхности подложки и увеличения его адгезии к подложке пленки сушили в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 60°C. Дальнейшую термическую обработку проводили в муфельной печи при температурах 600 и 550°C для пленок на кварцевых и стеклянных подложках соответственно.

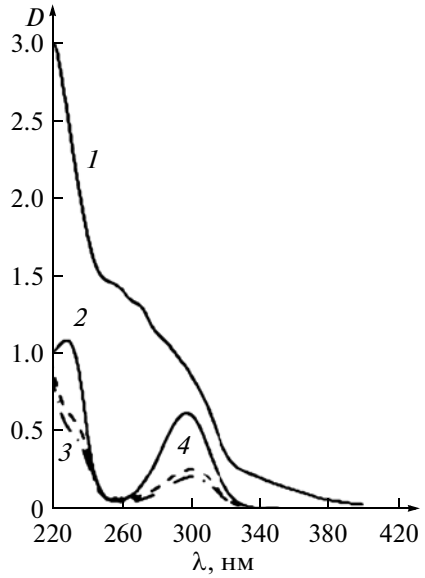

Рис. 1. Спектры поглощения растворов: *1* – $Ce(NO_3)_3$, *2* – HSal, *3* – $Ce(NO_3)_3$–Hsal, *4* – $Ce(NO_3)_3$–HSal–ТЭОС.

Взаимодействие соли церия(III) с салициловой кислотой в спиртовой среде контролировали методом спектрофотометрии. Оптическую плотность раствора, нанесенного на поверхность кварцевой подложки, исследовали на сканирующем спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 220–420 нм. Размер формирующихся коллоидных частиц определяли оптическим методом и рассчитывали по эмпирическому уравнению Геллера: $D = \mathrm{const}\, l^{-a}$, ошибка измерения составляла 5–10%. Вязкость ПОР измеряли на вискозиметре ВПЖ-2 при комнатной температуре.

Состав полученных покрытий исследовали методами рентгенофазового (**РФА**) и микрорентгеноспектрального (**МРСА**) анализа на дифрактометре XRD-6000 и на микроанализаторе ShiftED 3000 соответственно.

Толщину пленок определяли методом эллипсометрии на эллипсометре SE400advanced. Морфологию поверхности полученных тонкопленочных материалов изучали на растровом электронном микроскопе Hitachi-3000 и сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов. Оптические свойства пленок (пропускание и поглощение в УФ- и видимой области спектра) CeO_2–SiO_2 на кварцевых подложках изучали на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 20–1000 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализированы спектры поглощения в диапазоне длин волн 400–220 нм пленкообразующих растворов $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$ с добавкой и без ТЭОС, спиртовых растворов салициловой кислоты и нитрата церия(III) (рис. 1). Спектр поглощения раствора $Ce(NO_3)_3$ в рассматриваемом диапазоне возрастает (рис. 1, кривая *1*). Раствор салициловой кислоты имеет в спектре два максимума поглощения при длинах волн 230 и 297 нм, которые связаны с электронными $n \to \pi^*$- и $\pi \to \pi^*$-переходами соответственно (рис. 1, кривая *2*). При добавлении в раствор салициловой кислоты нитрата церия(III) наблюдается небольшое смещение и уменьшение интенсивности максимума поглощения электронного $\pi \to \pi^*$-перехода в более длинноволновую область спектра (рис. 1, кривая *3*). Кроме того, в этом спектре отсутствует максимум поглощения электронного $n \to \pi^*$-перехода салициловой кислоты. Изменение спектра поглощения указывает на взаимодействие между нитратом церия(III) и салициловой кислотой. Ранее [13, 14] методами ИК-спектроскопии и термического анализа высушенного ПОР $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$ нами было установлено, что данное взаимодействие может приводить к образованию комплекса нитрата гидроксосалицилата церия(III). Введение в спиртовый раствор $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$ добавки ТЭОС (рис. 1, кривая *4*) не оказывает влияния на комплексообразование. На это указывает идентичность спектров поглощения растворов $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$ (рис. 1, кривая 3) и $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$–ТЭОС (рис. 1, кривая *4*).

Согласно [15], спиртовый раствор ТЭОС представляет собой коллоидную систему полисилоксанов со следующим строением мицеллы:

$$\{m[\mathrm{Si(OC_2H_5)}]n\mathrm{SiO(C_2H_5O)_3^-}2(n-x)\mathrm{C_2H_5OH_2^+}\}^{-}2x\mathrm{C_2H_5OH_2^+}.$$

Введение в раствор ТЭОС нитрата церия(III) и салициловой кислоты изменяет состав и строение мицеллы. В ходе эксперимента по установлению порога коагуляции ПОР $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$–ТЭОС с электролитами разной природы ($AlCl_3$, KNO_3, K_2SO_4) было определено, что коллоидные частицы в растворе имеют как положительный, так и отрицательный заряд.

Изменение вязкости ПОР $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$–ТЭОС во времени хорошо согласуется с характером изменения размеров коллоидных частиц в нем. Как видно из рис. 2, сниже-

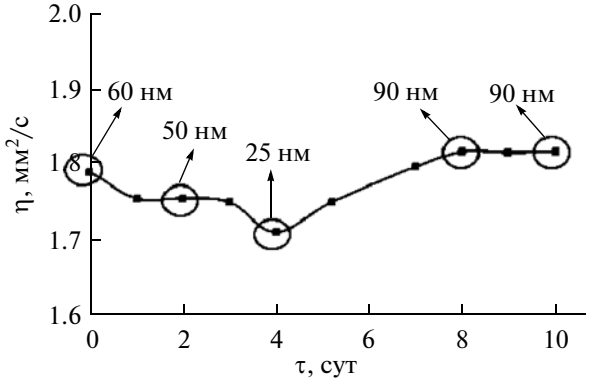

Рис. 2. Изменение во времени вязкости и размера коллоидных частиц в ПОР $Ce(NO_3)_3$–HSal–ТЭОС ($C_{ТЭОС}$ = 0.3 моль/л).

ние вязкости в течение первых 3 сут, вызванное уменьшением электростатического взаимодействия сольватированных ионов [14], приводит к уменьшению размера сформированных в растворе коллоидных частиц в 2 раза. Процессы поликонденсации, вызывающие рост вязкости, способствуют увеличению размера частиц в 3.5 раза. На 7-е сутки созревание ПОР завершается, стабилизируются вязкость и размер частиц в растворе (рис. 2). Увеличение количества ТЭОС в ПОР также оказывает влияние на размер коллоидных частиц. Чем выше концентрация ТЭОС, тем меньше вязкость и размер частиц: при $C_{ТЭОС}$ = = 0.086 моль/л вязкость и размер частиц составляют 1.9 мм^2/с и 96 ± 5 нм соответственно, а при $C_{ТЭОС}$ = 0.680 моль/л – 1.7 мм^2/с и 57 ± 4 нм соответственно.

По данным РФА (рис. 3) и МРСА, после отжига ПОР при 600 и 550°С во всех образцах формируется смесь оксидов: оксида церия(IV) кубической модификации и оксида кремния(IV) в аморфном состоянии. С увеличением содержания оксида кремния(IV) в системе CeO_2–SiO_2 размер кристаллитов CeO_2 уменьшается, что может быть связано со стабилизацией более мелких частиц CeO_2 в полимерной матрице, образованной SiO_2 [16]. Как видно из рис. 4, при увеличении содержания SiO_2 в пленках CeO_2–SiO_2 формируется сетчатая структура SiO_2 с меньшими размерами пор, в которых находится CeO_2, при этом равномерность распределения последнего по поверхности подложки увеличивается. Как видно из рис. 5, с уменьшением размера кристаллита CeO_2 параметр элементарной ячейки *a* увеличивается. Аналогичная зависимость наблюдается в работах других авторов [17–19]. Данный факт связывают с уменьшением эффективной степени окисления церия в результате образования кислородных вакансий на поверхности частиц [18, 20, 21].

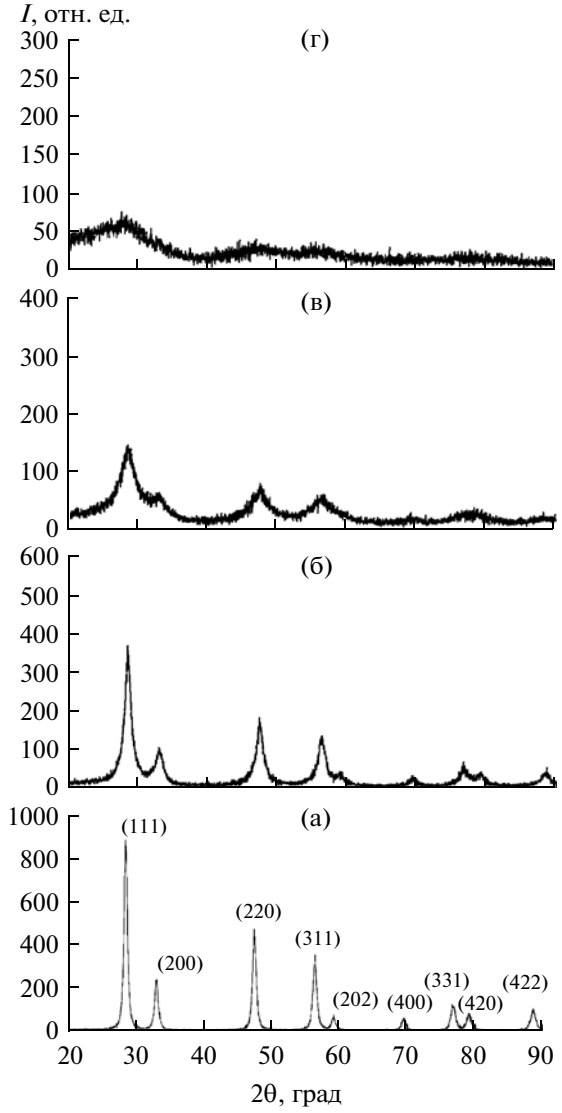

Рис. 3. Рентгенограммы образцов CeO_2–SiO_2 с различным содержанием оксида кремния(IV) (мас. %): а – 0, б – 20, в – 50, г – 80.

Полученные методом вытягивания из ПОР пленки CeO_2–SiO_2 на стеклянных и кварцевых подложках имеют толщину 35–60 нм. Более тонкие пленки образуются из ПОР с большей добавкой ТЭОС (таблица). Все пленки являются прозрачными в видимой области спектра. Увеличение содержания SiO_2 приводит к росту пропускания пленок от 90% (образец 100% CeO_2) до ~100% (образец 20%CeO_2–80%SiO_2) (таблица). В каждом из спектров образцов в УФ-области имеются два максимума поглощения при 245 и 305 нм (рис. 6). Согласно [22], светопоглощение в области 300–400 нм характерно для соединений Ce(IV), а светопоглощение при λ = 242 нм – для Ce(III). Как

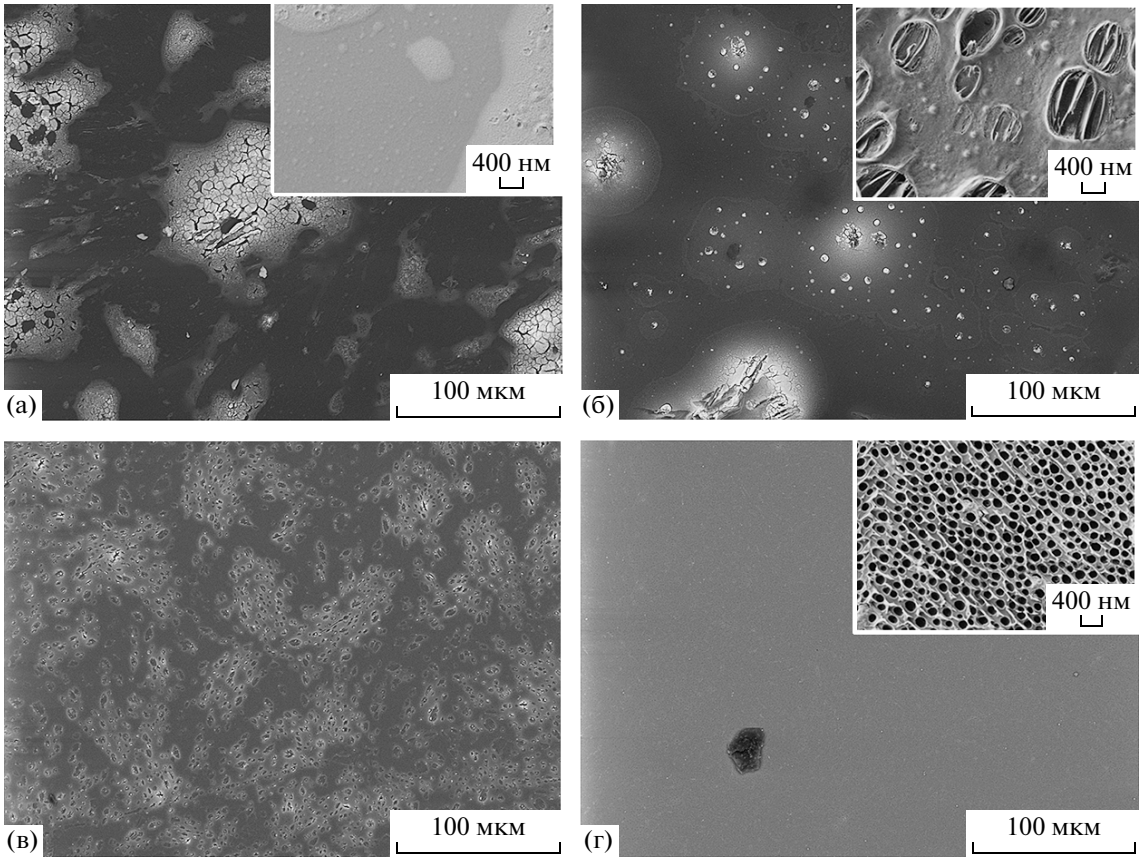

Рис. 4. Морфология поверхности тонких пленок CeO_2–SiO_2 на стеклянных подложках с различным содержанием оксида кремния(IV) (мас. %): а – 0, б – 20, в – 50, г – 80.

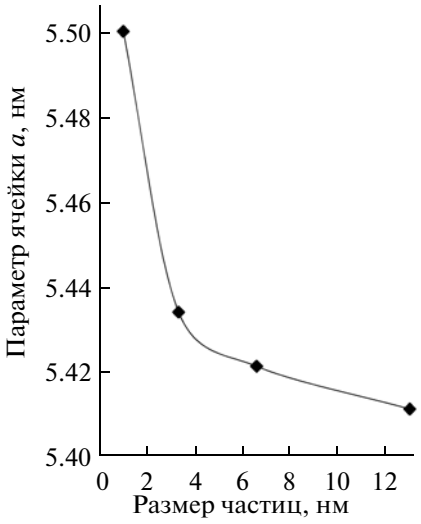

Рис. 5. Зависимость значений параметра элементарной ячейки от размера частиц CeO_2.

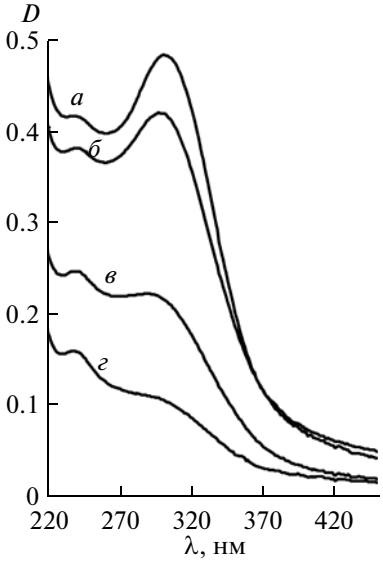

Рис. 6. Спектры поглощения пленок CeO_2–SiO_2 с различным содержанием оксида кремния(IV) (мас. %): *а* – 0, *б* – 20, *в* – 50, *г* – 80.

Оптические свойства пленок CeO_2–SiO_2

Состав образца	Толщина (d), нм	Показатель преломления (n)	Пропускание при $\lambda = 450$ нм (T), %
100% CeO_2	60	2.23	90.5
80% CeO_2–20% SiO_2	54	1.62	93.7
50% CeO_2–50% SiO_2	47	1.55	96.6
20% CeO_2–80% SiO_2	35	1.48	97.5

видно из рис. 6, содержание Ce(IV) в пленке уменьшается с увеличением содержания SiO_2, в то время как максимум поглощения, соответствующий Ce(III), увеличивается. Отношение Ce^{3+}/Ce^{4+} (рассчитанное по интенсивности максимумов поглощения Ce(III) и Ce(IV)) в пленке 100% CeO_2 составляет 0.85, тогда как для пленок 20%CeO_2–80%SiO_2 – 1.5. Следовательно, увеличение содержания ТЭОС в ПОР приводит к получению пленок CeO_2–SiO_2 с меньшим размером кристаллитов CeO_2, более дефектных по кислороду.

Таким образом, установлено, что введение в ПОР $Ce(NO_3)_3$–$C_6H_4OHCOOH$ тетраэтоксисилана оказывает влияние на морфологию пленок CeO_2–SiO_2, получаемых методом вытягивания на стеклянных и кварцевых пластинах. Увеличение концентрации ТЭОС в ПОР приводит к формированию более однородных и тонких пленок и повышает дефектность синтезируемого диоксида церия по кислороду. Полученные тонкие пленки CeO_2–SiO_2 с содержанием оксида кремния(IV) 20–50 мас. % могут быть использованы в качестве защитных покрытий солнечных батарей и противоэлектродов электрохромных устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhosale A.K., Shinde P.S., Tarwal N.L. et al.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2010. V. 94. P. 781.
2. *Zhao Quigna, Dong Yuhong, Wang Peng, Zhao Xiujian* // J. Rare Earths. 2007. V. 25. P. 64.
3. *Won Hoe Koo, Soon Moon Jeoung, Sang Hun Choi et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 468. P. 28.
4. *Berton W.A.C., Avellaneda C.O., Bulhoes L.O.S.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2003. V. 80. P. 443.
5. *Bin Zhu, ZiaoguangLuo, Changrong Xia* // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. № 10/11. P. 1507.
6. *Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Galanov S.I., Kozik V.V.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 7. P. 682.
7. *Lair V., Zivkovic L.S., Lupan O., Ringuede A.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 4638.
8. *Beckel D., Bieberle-Hatter A., Harvey A. et al.* // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 325.
9. *Saadat-Monfareda A., Mohsenia M., Hashemi Tabatabaei M.* // Colloid Surface A. 2012. V. 408. P. 64.
10. *Летин В.А., Гаценко Л.С., Агеева Т.А., Суркова В.Ф.* // Фотоэнергетика. С. 3.
11. *Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 11. P. 1411.
12. *Reddy B.M., Khan A.* // Catalysis Surveys from Asia. 2050. V. 9. P. 155.
13. *Козик В.В., Халипова О.С., Кузнецова С.А. и др.* // Докл. РАН. Сер. Химия. 2012. Т. 444. № 2. С. 172.
14. *Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С.* // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 203.
15. *Борило Л.П.* Тонкопленочные неорганические наносистемы / Под ред. проф. Козика В.В. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2003. 134 с.
16. *Reddy B.M., Reddy G.K., Katta L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 319. P. 52.
17. *Zhang F., Chan S.W., Spanier J.E. et al* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 180. P. 127.
18. *Tsunekawa S., Sivamohan R., Ito S. et al.* // Nanostruct. Mater. 1999. V. 11. P. 141.
19. *Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 3. P. 325.
20. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В.* Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2013. 284 с.
21. *Stoianov O.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 15.
22. *Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. Антонович В.П.* // Методы и объекты хим. анализа. 2013. Т. 8. № 3. С. 104.