06;11;12

Бистабильность и адсорбционный отклик на водород наноструктурированных пленок на основе смешанных оксидов олова и титана

© *Б.Ш. Галямов, С.А. Завьялов, Г.Г. Постовалова, Ю.Е. Рогинская*

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступило в Редакцию 4 августа 1997 г.

Показано, что высокий адсорбционный отклик электропроводности на водород тонких наноструктурированных пленок на основе смешанных оксидов олова и титана и ее быстрая релаксация к исходному значению в цикле адсорбция–десорбция обусловлены "триггерными" свойствами такой системы по отношению к изменению состава газовой атмосферы.

Проявляемый наноструктурированными пленками на основе смешанных оксидов олова и титана (далее 10ST, где коэффициент указывает на содержание титановой компоненты в мол.%) высокий адсорбционный отклик электропроводности σ на молекулярный водород позволяет рассматривать эти материалы как перспективные газочувствительные элементы газовых сенсоров [1,2]. Увеличение электропроводности пленок ST при адсорбции H_2 похоже на результат сильного взаимодействия металл-носитель в оксидах, в частности в TiO_2, с нанесенными частицами металлов платиновой группы, в которых в присутствии водорода также наблюдается рост σ. Предполагается, что это явление обусловлено восстановлением носителя в результате спилловера водорода с металла на оксид, при этом водород диффундирует на носитель в виде протонов [3]. Однако в отличие от системы металл–носитель пленке 10 ST диспергированы не металлические частицы, а объединенные в ансамбли взаимодействующие оксидно-титановые частицы нанометрового масштаба [1,4]. Поэтому ожидается, что адсорбционный отклик электропроводности таких систем может обладать определенной спецификой, что и является основным предметом рассмотрения в настоящей работе.

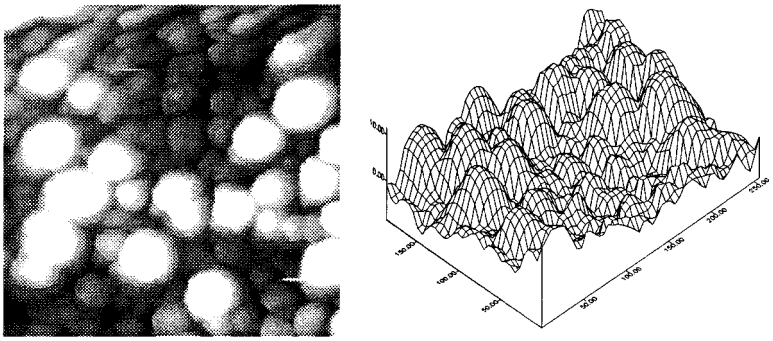

Рис. 1. СТМ изображение участка поверхности пленки 10 ST. Слева — топология рельефа, справа — его трехмерное представление. Скан: 130×130 nm. Максимальная высота неоднородностей не превышает 20 nm.

Как и в [1,2], пленки готовились соосаждением растворов хлоридов олова и титана на покрытые проводящим ITO-слоем кварцевые подложки с последующим термолизом при 450°C. Полученные образцы представляли собой тонкие (порядка 100 nm) прозрачные пленки. Электрохимические характеристики снимались по обычной методике в растворе 1N H_2SO_4.

Изображение участка поверхности пленки 10 ST, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии, представлено на рис. 1, откуда следует, что образцы действительно являются неоднородными на нанометровом масштабе. Максимальные размеры частиц не превышают 20 nm. Методами прецизионного рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что внутри эти частицы состоят из обогащенного оксиднотитановым компонентом частично закристаллизованного гидратированного образования с размерами не более 10 nm (т. е. оксидно-титановые частицы на самом деле являются гидратированными твердыми растворами) и внешней оболочки. Последняя состоит преимущественно из неупорядоченных оксидов олова. Резкой границы между ядром и оболочкой не существует, продолжение последней в виде протяженных включений аморфного SnO_2 обнаруживается и в оксидно-титановых частицах. Образцы других составов такой наногетерогенностью не обладают: пленки 5 ST являются

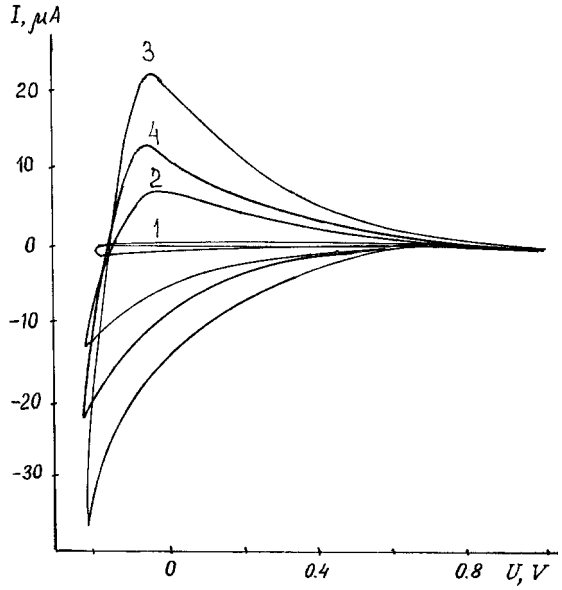

Рис. 2. Циклические вольт-амперные характеристики пленок ST различного состава в растворе 1N H_2SO_4: *1* — SnO_2, *2* — 5 ST, *3* — 10 ST, *4* — 15 ST. Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода.

однофазными твердыми растворами оксидов олова и титана, пленки 15 ST — двухфазными твердыми растворами тех же оксидов и в два-три раза большими размерами частиц.

Для изучения явлений, связанных с протонным переносом, методом циклической вольтамперометрии в кислых растворах электролита были исследованы процессы окисления и восстановления (редокс-процессы) пленок ST различного состава. Циклирование осуществлялось в интервале потенциалов, исключающих протекание других электрохимических процессов, связанных с обменом зарядами между электродом и электролитом. Типичные вольт-амперные характеристики представлены на рис. 2, откуда непосредственно следует, что максимальной электрической емкостью обладают пленки 10 ST. Это полностью согласуется с предыдущими результатами, согласно которым образец 10 ST является чрезвычайно чувствительным к молекулярному водороду

адсорбентом [1,2]. Редокс-процессы на электродах TiO_2 и SnO_2 также имеют место, но выражены занчительно слабее. Аналогичные процессы на пленках 5 ST и 15 ST сравнимы с 10 ST, что является неожиданным, так как адсорбционный отклик электропроводности на молекулярный водород этих пленок аналогичен по величине на отклик пленок TiO_2 и SnO_2. Отсюда можно заключить, что пленки 5 ST и 15 ST, как и 10 ST, являются хорошими акцепторами протонов, но в отличие от последнего мало активны по отношению к адсорбции молекулярного водорода. Следовательно, и в пленке 10 ST должны существовать отсутствующие в образцах других составов центры адсорбции, на которых водород активируется и затем в форме H^+ мигрирует по пленке, которая в отсутствие центра-активатора малоактивна по отношению к адсорбции молекулярного водорода.

Природа таких центров, имеющихся только в 10 ST, может быть выявлена на основе анализа особенностей ее реальной структуры. Как было рассмотрено в [1,2], только в пленках состава 10 ST все электроны локализованы в диспергированных в матрице оксидно-титановых частицах, и электроны проводимости отсутствуют. Вследствие этого обычное экранирование оказывается невозможным, и наночастицы объединяются в протяженные ансамбли, в которых все оксидно-титановые частицы оказываются связанными между собой электростатическими силами притяжения или отталкивания. Соответствующая напряженность электрического поля между ними может достигать значений 10^5 V/sm. Известно, что константа скорости химических реакций в сильном электрическом поле является экспоненциально возрастающей функцией его напряженности, поэтому наиболее вероятными центрами диссоциативной хемосорбции водорода оказываются локальные участки матрицы между взаимодействующими оксидно-титановыми частицами. Эти же поля обусловливают разделение электронов и протонов и их последующую миграцию к различным оксидно-титановым частицам.

В результате такого перераспределения зарядов происходят локальные изменения функциональных свойств участков пленки. Электроны локализуются вблизи одних оксидно-титановых частиц и участвуют в восстановлении их ближайшего окружения. Согласно [3], такое восстановление не только подавляет кислотность поверхности, но и увеличивает концентрацию акцепторов протонов, тем самым способствуя дальнейшей диссоциативной хемосорбции водорода. Протоны же по протяженным включениям аморфного SnO_2 инжектируются в

гидратированные оксидно-титановые частицы, создавая там локальную флуктуацию плотности протонсодержащих частиц. В результате имеет место диспропорционирование ионов Ti(III), например, на Ti(IV) и нестабильный в протонной среде ион Ti(II), быстро и необратимо окисляющийся с участием воды по реакции типа

$$= \mathrm{Ti(II)} \ldots \mathrm{OH_2} \rightarrow = \mathrm{Ti(IV)} = \mathrm{O} + \mathrm{H_2}.$$

Эта реакция термодинамически выгодна, так как редокс-потенциал $Ti^{2+}/Ti^{4+} = -0.5\,\mathrm{V}$, что делает этот процесс необратимым [5]. Таким образом, диссоциативная хемосорбция водорода на ансамблях взаимодействующих оксидно-танталовых частиц создает и эффективные центры десорбции, что, вероятно, и обусловливает быструю релаксацию σ пленки 10 ST к исходному значению после удаления водорода из газовой фазы.

Из обратимости адсорбционного отклика электропроводности можно сделать вывод об устойчивости исходной структуры и состава пленок 10 ST. Термодинамически неравновесным является распределение электронов. Подтверждением этому являются результаты исследования фотопроводимости в отсутствие водорода [4]. Фотогенерированные в матрице оксида олова электрон-дырочные пары разделяются электростатическими полями между взаимодействующими частицами. Неравновесные дырки, мигрируя вдоль случайных полей, достигают оксидно-титановых частиц и рекомбинируют там с локализованными электронами. В результате система 10 ST, не изменяя состава, становится равновесной и по заряду, т. е. переходит в устойчивое состояние, что и проявляется как необратимое изменение электропроводности при освещении [4].

Таким образом, контролируемые условия термогидролиза позволяют приготовить тонкие пленки, структура и состав которых стабилизируются раньше, чем устанавливается термодинамическое равновесие по заряду. В отсутствие внешних воздействий исходное состояние является устойчивым (имеющие место медленные процессы старения образца в настоящей работе не рассматриваются). Диссоциативная адсорбция водорода осуществляется в поверхностном слое наночастиц и инициируется сильными полями, связывающими их в ансамбли, а десорбция — через гидратированные оксидно-титановые частицы. При адсорбции изменяется состав пленки и система переходит из начального

метастабильного состояния в другое, равновесное по заряду, но устойчивое только в атмосфере водорода. При удалении последнего система быстро релаксирует в исходное состояние. Таким образом, процессы адсорбции–десорбции водорода сопровождаются релаксацией системы между различными метастабильными состояниями, и обратимый адсорбционный отклик обусловлен "триггерными" свойствами пленки 10 TS по отношению к изменению состава газовой атмосферы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

[1] *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А.* // Письма в ЖТФ. Т. 22. В. 21. С. 14. 1996.
[2] *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Морозова О.В., Завьялова Л.А., Куприянов Л.Ю., Рогинская Ю.Е.* // Журнал физической химии, 1995. Т. 69. № 6. С. 1071.
[3] *Розанов В.В., Крылов О.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 117.
[4] *Галямов Б.Ш., Завьялов С.А.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 17. С. 77.
[5] *Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 33. В. 5–6. С. 1055.