

**Тимошенко Мария Алексеевна**

Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге

E-mail: [timoshenkomaria@mail.ru](mailto:timoshenkomaria@mail.ru)

347928, Россия, г. Таганрог, Ростовской обл., Шевченко 2

**Timoshenko Maria Alexseevna**

Taganrog Institute of Technology – Southern Federal University

E-mail: [timoshenkomaria@mail.ru](mailto:timoshenkomaria@mail.ru)

2, Shevchenko Str., Taganrog, 347928, Russia

УДК 546.814-31

**М. З. Баталова, В. В. Петров, Н. К. Плугогаренко,  
Е. В. Воробьев, О. Б. Пуголовкина**

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА**

*В статье приведены результаты моделирования структур конденсированных молекул и кинетики их образования при формировании пленкообразующего раствора на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавками соединений олова. Выявлены структуры молекул - тетрамеров, образование которых наиболее вероятно. Произведена оценка кинетики их образования.*

*Газочувствительный материал; оксид металла; тетраэтоксисилан; поликонденсация; структура молекул.*

**V.V. Petrov, M.Z. Batalova, N.K. Plugotarenko,  
E.V. Vorobyev, O.B. Pugolovkina**

### **MODELING OF SOLUTION STRUCTURE FORMATION PROCESSES BY FORMATION NANOMATERIAL**

*The results of modeling of structure of condensing molecules and kinetic of their formation on base of solution of tetraetoxisilan (TEOS) with addition of tin compound are shown. The probable structures of molecules - tetramers are proposed. The estimation of kinetics of their formation is done.*

*Gassensitive material; metal oxide; tetraetoxisilan; policondensation; structure of molecule.*

Известно, что газочувствительные материалы (ГЧМ) для сенсоров газов получают из спиртово-водных растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением модифицирующих компонентов [1–5]. В пленкообразующих растворах в течение некоторого начального промежутка времени (времени созревания раствора) происходит гидролиз и поликонденсация продуктов гидролиза, заканчивающаяся образованием полисилоксанов. Для получения пленки ГЧМ созревший раствор наносят на подложку и подвергают термическому отжигу. В момент созревания растворов в них можно добавить соли металлов (хлориды, нитраты), которые на стадии отжига образуют оксиды металлов, обладающие полупроводниковыми свойствами, и позволяющие улучшить газочувствительные свойства ГЧМ [1, 2]. Полу-

чаемая после отжига пленка ГЧМ имеет сложную структуру, состоящую из смеси оксидов кремния и оксидов металла.

Наши исследования показали, что полученные указанным методом пленки оксидов металлов обладают высокой пористостью, если они образованы из растворов с большим содержанием конденсированных молекул (димеры, тримеры, тетрамеры) [6]. В процессе термического формирования пленки происходит дальнейшая поликонденсация с образованием тетра – и пентамеров [7, 8]. Наличие поликонденсированных молекул разветвленного строения приводит к образованию пористой структуры пленки ГЧМ.

Структура димеров и тримеров, образующихся в растворах ТЭОС с добавлением солей олова, была выяснена нами ранее [9], поэтому целью настоящей работы являлось определение структуры тетрамеров, имеющих линейное или циклическое строение, которые могут образовываться в пленкообразующих растворах. Для решения этой задачи были использованы методы квантовохимического моделирования молекул [10].

Моделирование проводилось с помощью пакета программ Gaussian и Hyperchem. Сначала в программе Hyperchem была построена структура интересующих нас молекул (табл.1) и проведена оптимизация геометрии (длина и энергия связей) молекулы, с целью формирования z-матрицы для дальнейших расчетов теплоты образования молекул. Сформированную z-матрицу импортировали в программу Gaussian, в которой выбирался метод расчета, в нашем случае это метод Хартри – Фока. В качестве базисного набора использован базис 3-21 G, содержащий набор элементов H-Хе. В процессе вычислений определялась равновесная геометрия молекулы, которая соответствует наименьшей полной энергии системы.

Рассчитанные значения энергий указаны в табл.1 под структурами тетрамеров. Расчеты показали, что некоторые структуры (6, 7, 10) вообще не могут образовываться. Сравнение энергий структур одинакового состава и строения показал, что наиболее вероятными к образованию могут быть молекулы, указанные в табл.1 под номерами 1, 3, 5, 11.

Уравнения реакций, описывающих один из механизмов процессов, протекающих в водно-спиртовых растворах тетраэтоксисилана (ТЭОС) и хлорида олова (IV), с образованием тетрамера  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_3$  (табл.1, структура 5) можно записать следующим образом:

- 1)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} + \text{HOH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 2)  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-O-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3 + \text{HOH}$
- 3)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiOH} + \text{HOH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 4)  $\text{SnCl}_4 + 4\text{HOH} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$
- 5)  $2\text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_3\text{-O-Sn}(\text{OH})_3 + \text{HOH}$
- 6)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + 2\text{Sn}(\text{OH})_4 \rightarrow$   
 $\rightarrow (\text{HO})_3\text{Sn-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 7)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{HOH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 8)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{HOH} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 9)  $2\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Si}(\text{OH})_3 + \text{HOH}$
- 10)  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Si}(\text{OH})_3 + \text{Sn}(\text{OH})_3\text{-O-Sn}(\text{OH})_3 \rightarrow$   
 $\rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3\text{-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_3 + \text{HOH}$

Для того чтобы проследить изменение концентрации димеров, тримеров и тетрамеров, а также их зависимость от концентрации хлорида олова (IV), решалась численным методом система дифференциальных уравнений кинетики этих реакций. При расчетах принималось, что начальная концентрация  $\text{SnCl}_4$  изменялась от

0,03 до 0,87 моль/л, а начальная концентрация ТЭОС не изменялась. Константы скорости реакций оценивались из экспериментальных данных [9].

Решение системы уравнений показало зависимость концентраций димеров, тримеров и тетрамеров от времени – рис. 1. Также было выявлено влияние модифицирующей раствор добавки ( $\text{SnCl}_4$ ) на концентрацию образующих частиц – рис. 2. Из-за сложностей определения констант реакций глубокого гидролиза ТЭОС производилась оценка нормированной концентрации образования тетрамеров от концентрации  $\text{SnCl}_4$ .

При концентрации  $\text{SnCl}_4$  менее 0,1 моль/л концентрация димера  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-O-Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$  на три порядка выше концентрации тримера смешанного состава  $(\text{HO})_3\text{Sn-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_3$ ; при концентрации  $\text{SnCl}_4$  более 0,1 моль/л концентрации димера и тримера смешанного состава становятся одного порядка, дальнейшее увеличение начальной концентрации  $\text{SnCl}_4$  не приводит к значимому увеличению концентрации  $(\text{HO})_3\text{Sn-O-Si}(\text{OH})_2\text{-O-Sn}(\text{OH})_3$ , хлорид олова (IV) гидролизуется до  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  и раствор золя содержит олово в этом виде. Изменение концентраций продуктов реакций становится малозаметным по истечении 6 часов

Можно заметить, что на стадии созревания раствора содержание димеров и тримеров превышает содержание тетрамеров в десятки раз, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

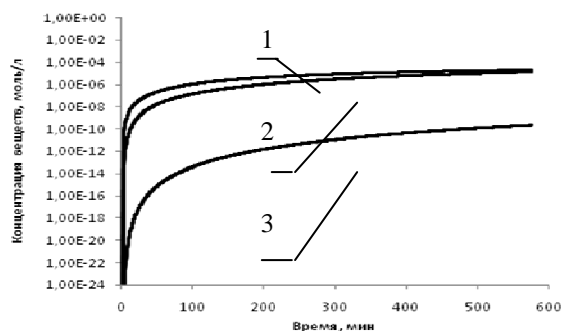


Рис. 1. Зависимость концентрации от времени:  
1 – димеров; 2 – тримеров; 3 – тетрамеров

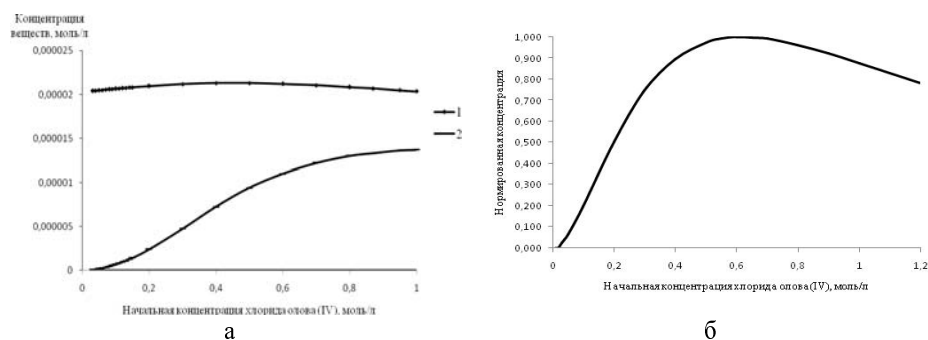


Рис.2. Зависимость концентрации конденсированных молекул от  $\text{SnCl}_4$ :  
а – димеры (1), тримеры (2); б – тетрамеры

Таким образом, в результате проделанной работы с помощью численного и квантово-химического моделирования структуры сложных молекулярных соеди-

нений были подтверждены теоретически известные результаты по формированию структуры материалов, полученных золь-гель технологией. Выявлен тип соединений, образование которого наиболее вероятно при созревании пленкообразующего раствора.

Таблица 1

Структуры исследуемых тетрамеров

$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Sn-OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO-Si-O-Si-OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>1) <math>\Delta H = -3467,485</math></p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HO-Si-O-Sn-OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Si-OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>2) <math>\Delta H = -13467,476</math></p>	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{-O} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{-O-Si-O-Sn-OH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Si-O-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>2) <math>\Delta H = -13778,012</math></p>	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{-O} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{-O-Si-O-Si-O-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Sn-OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>3) <math>\Delta H = -13479,625</math></p>
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Sn-O-Si-O-Si-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>4) <math>\Delta H = -13543,099</math></p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Si-O-Sn-O-Si-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>5) Образование невозможно</p>		
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Si-O-Si-O-Sn-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>6) Образование невозможно</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Si-O-Sn-O-Sn-O-Si-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>7) <math>\Delta H = -13543,096</math></p>		
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Sn-O-Si-O-Si-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>8) <math>\Delta H = -13853,614</math></p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Si-O-Sn-O-Si-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>9) Образование невозможно</p>		
$\begin{array}{c} \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Si-O-Sn-O-Sn-O-Si-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>10) <math>\Delta H = -13853,639</math></p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{HO-Sn-O-Si-O-Si-O-Sn-OH} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>11) <math>\Delta H = -13853,120</math></p>		

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lee S.-W., Yang D.-H., Kunitake T. Regioselective imprinting of anthracenecarboxylic acids onto  $\text{TiO}_2$  gel ultrathin films: an approach to thin film sensor // Sensors and Actuators B 104. 2005. С. 35–42.
2. Makote R., Collinson M.M. Template recognition in inorganic-organic hybrid films prepared by the sol-gel process // Chem. Mater. 10. 1998. P. 2440 – 2445.

3. Kawakami T., Senzu H., Ichinose I., Kunitake T. Alternate molecular layers of metal oxide and hydroxyl polymer prepared by the surface sol-gel process // Adv. Mater. 10. 1998. P. 535 – 539.
4. He J., Ichinose I., Kunitake T. Imprinting of coordination geometry in ultrathin films via the surface sol-gel process // Chem. Lett. 2001. P. 850 – 851.
5. Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М., Лукин В.В. Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе // Успехи химии. 1996. Т.65. С.865 – 879.
6. Плуготаренко Н.К., Королев А.Н., Петров В.В., Назарова Т.Н. Влияние состава золь, получаемых из водно-спиртовых растворов тетраэтоксисилана и SnCl<sub>4</sub>, на морфологию поверхности формируемых из них пленок// Неорганические материалы. 2007. №9. Т.45. – С.1126 – 1130.
7. Горшков В.С., Савельев В.Г., Ведоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высш.шк. – 1988. – 400с.
8. Канунникова О. М., Михайлова С. С., Муравьев А. Е., Гончаров О. Ю., Шилова О. А., Бубнов Ю. З. Особенности строения золь-гель силикатных пленок, легированных Mn и Pt // Физика и химия стекла. №2. Т.32. 2006. – С.316 – 325.
9. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Korolev A.N., Semenistaya T.V. Influence of processing methods on the surface morphology of the SiO<sub>x</sub>(SnO<sub>y</sub>) films for gas sensors applications// Sensor electronics and microsystem technologies. №2, 2006, p.30 – 34.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. –Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.

**Баталова Мария Замировна**

Технологический институт федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге

E-mail: [Mari\\_Batalova@rambler.ru](mailto:Mari_Batalova@rambler.ru)

347928, Россия, Таганрог, ГСП 17А, Россия, Некрасовский, 44, тел.: 8(8634) 371-624

**Петров Виктор Владимирович**

E-mail: [hie@fib.tsure.ru](mailto:hie@fib.tsure.ru)

**Плуготаренко Нина Константиновна**

E-mail: [hie@fib.tsure.ru](mailto:hie@fib.tsure.ru)

**Воробьев Евгений Валериевич**

E-mail: [hie@fib.tsure.ru](mailto:hie@fib.tsure.ru)

**Пуголовкина Ольга Борисовна**

E-mail: [olyan53@yandex.ru](mailto:olyan53@yandex.ru)

**Batalova Marina Zamirovna**

Taganrog Institute of Technology - Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”

E-mail: [Mari\\_Batalova@rambler.ru](mailto:Mari_Batalova@rambler.ru)

44, Nekrasovsky, Taganrog, GSP-17a, 347928, Russia, ph.: 8(8634) 371-624

**Petrov Viktor Vladimirovich**

E-mail: [hie@fib.tsure.ru](mailto:hie@fib.tsure.ru)

**Plugotarenko Nina Konstantinivna**

E-mail: [hie@fib.tsure.ru](mailto:hie@fib.tsure.ru)

**Vorobeva Evgeniy Valerievich**

E-mail: [hie@fib.tsure.ru](mailto:hie@fib.tsure.ru)

**Pugolovkina Olga Borisovna**

E-mail: [olyan53@yandex.ru](mailto:olyan53@yandex.ru)

УДК 546.814-31

**О.Б. Пуголовкина, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, Н.Ф.Копылова**

### **РАЗРАБОТКА СЕНСОРА ГАЗА СЕЛЕКТИВНОГО ПО ОТНОШЕНИЮ К ИЗОПРОПАНОЛУ**

*Тонкие пленки состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$  были получены золь-гель методом. Газовая чувствительность пленок исследовалась по отношению к изопропанолу и оксиду углерода. Получены отклики пленки на исследуемые газы при рабочей температуре  $350^\circ\text{C}$ . Проведены исследования изменения морфологии поверхности пленки с течением времени посредством сканирующей электронной микроскопии. Установлено значительное влияние эксплуатационных режимов сенсора на свойства поверхности.*

*Полупроводниковые газовые сенсоры; чувствительность; изопропанол; оксид углерода.*

**O.B. Pugolovkina, T.N. Nazarova, V.V. Petrov, N.F. Kopylova**

### **DESIGN OF GAS SENSOR TO ISOPROPANOL**

*$\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$  thin films were fabricated by a modified sol-gel method. Gas sensitivity was studied to isopropanol and carbon oxide gases. The morphology measurements were investigated by Scanning Electron Microscopy. The gas responses were investigated at  $350^\circ\text{C}$ . Considerable influence of working conditions on properties of a surface is established.*

*Semiconductor gas sensors; sensitivity; isopropanol; carbon oxide.*

В настоящее время в различных сферах нашей жизни все большее применение находят сенсоры газов. Особенно важны такие сенсоры для мониторинга окружающей среды из-за необходимости создания портативных устройств контроля состояния атмосферы.

В качестве чувствительных элементов сенсоров широко применяют неорганические оксидные материалы, в том числе и на основе диоксида кремния, который позволяет стабилизировать свойства материала, используется в качестве матрицы и для усиления газочувствительных свойств [1-3].

В данной работе проведено исследование газочувствительных свойств пленки состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$  по отношению к изопропанолу и оксиду углерода и изменение морфологии их поверхности с течением времени. Пленки указанного состава изготавливались с применением золь-гель метода из растворов на основе тетраэтоксисилана с добавлением нитрата меди. Постадийная технология изготовления описана в работе [2].

Готовые растворы методом центрифугирования наносились на окисленную кремниевую пластину ( $d=75$  мм) с предварительно сформированными контактными площадками и нагревателями. Затем полученные образцы подвергались двухстадийной температурной обработке: сушка при  $120^\circ\text{C}$  (2 ч) и высокотемператур-