

На правах рукописи

УДК 541.18

КЛЕБАНОВ

Александр Владимирович

**ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕМНЫХ
(ГИДРО)ОКСИДОВ И ЭЛЕМЕНТ-КИСЛОРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

специальность 02.00.11 - коллоидная химия и
физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Санкт-Петербург
2001

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сидорова Марианна Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Меркушев Олег Михайлович
кандидат химических наук
Исупова Наталья Юрьевна


Ведущая организация: Агрофизический институт РАСХН

Защита состоится " ____ " _____ 2001 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук в Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д.41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М.Горького СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Белюстин А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время в коллоидно-химической литературе большое внимание уделяется проблеме образования и строения двойного электрического слоя (ДЭС) на оксидных поверхностях в растворах электролитов. Интерес к этой проблеме обусловлен как широким распространением оксидов в природе и применением их на практике, так и все более частым использованием тонких оксидных слоев. Такие слои, нанесенные на различные твердые подложки, находят широкое практическое применение, в частности, при изготовлении высокоактивных катализаторов, ион-селективных полевых транзисторов, ряда микроэлектронных устройств. Одним из наиболее перспективных методов синтеза двумерных элемент-кислородных наноструктур на твердых подложках является метод молекулярного наслаивания (МН) из газовой фазы, позволяющий получить твердые вещества заданного химического состава и строения. Следует отметить, что коллоидно-химические характеристики наноструктур, синтезированных методом МН, практически не изучены. Для понимания коллоидно-химического поведения ультратонких оксидных слоев необходимо провести комплексное исследование адсорбционных и электрокинетических характеристик как оксида, на поверхность которого наносится наноструктура (подложки), так и аналогичных свойств наносимого оксида. Сопоставление параметров объемных оксидов и оксидных наноструктур позволит проследить за изменением характеристик подложки по мере увеличения числа циклов реакций МН и варьирования условий их проведения, а также определить ту минимальную толщину, при которой свойства ультратонкого слоя, находящегося на оксиде другой химической природы, перестают изменяться.

Целью работы был синтез методом МН ультратонких слоев оксидов алюминия, олова и железа и изучение электроповерхностных характеристик этих слоев и соответствующих объемных (гидр)оксидов.

Научная новизна. Впервые проведено исследование электрокинетических и адсорбционных характеристик элемент (Al, Fe, Sn)-

кислородных наноструктур, синтезированных методом МН из газовой фазы на различных подложках, в зависимости от числа циклов реакций МН, вида функциональных групп, температуры паров наносимых хлоридов. Полученные данные сопоставлены с результатами комплексного исследования адсорбционных и электрокинетических характеристик (гидр)оксидов кремния, алюминия, железа и олова в зависимости от рН, концентрации и состава фонового электролита. Показано, что в случае оксидов алюминия на подложке SiO_2 и олова на подложке $\alpha\text{-AlOOH}$ достаточно 4-5 циклов реакций МН для достижения практически полной идентичности электроповерхностных характеристик наноструктуры и соответствующего объемного (гидр)оксида. На основе полученного комплекса экспериментальных данных найдены константы поверхностных реакций, адсорбционные потенциалы ионов, степени диссоциации поверхностных групп в изоэлектрической точке (ИЭТ) и точке нулевого заряда (ТНЗ), рассчитаны параметры ДЭС (компоненты заряда, электрические потенциалы и емкости) в рамках различных моделей.

Практическая значимость. Полученный комплекс электроповерхностных характеристик ультратонких элемент-кислородных слоев, нанесенных на различные подложки, является важным как для синтеза наноструктур с заданными характеристиками и прогнозирования поведения таких систем в различных технологических процессах, так и для дальнейшего развития представлений о строении ДЭС на границе раздела наноструктура, нанесенная на подложку другой химической природы / раствор электролита.

Положения, выносимые на защиту:

- комплекс результатов измерений электрокинетических и адсорбционных характеристик элемент (Al, Sn, Fe)-кислородных наноструктур в зависимости от числа циклов реакций МН, используемых функциональных групп, температуры паров наносимых хлоридов и состава раствора;
- комплекс результатов измерения адсорбционных и электрокинетических характеристик (гидр)оксидов кремния, алюминия,

железа и олова в зависимости от pH, концентрации и состава фонового электролита;

- результаты сопоставления электроповерхностных характеристик элемент-кислородных наноструктур, подложек и объемных (гидр)оксидов, позволившие сформулировать условия проведения синтеза, необходимые для получения Al- и Sn-кислородных наноструктур с электроповерхностными характеристиками, совпадающими со свойствами соответствующих объемных (гидр)оксидов;
- для объемных (гидр)оксидов результаты расчета констант поверхностных реакций, адсорбционных потенциалов ионов, электрических емкостей ДЭС, а также потенциалов и зарядов ДЭС в рамках 2-рК модели в сочетании с моделью ДЭС Грэма.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы были представлены на I Всероссийской конференции “Химия поверхности и нанотехнология” (Санкт-Петербург - Хилово, 27 сентября - 1 октября, 1999), Международной конференции “Сенсор 2000” (Санкт-Петербург, 21-23 июня, 2000), Firth Intern. Conf. on nanostructured materials (Sendai, Japan, 20-25 August, 2000), Symposium: Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures (San Francisco, CA, 16-20 April, 2001), III Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (Санкт-Петербург, 26-29 июня, 2001). По материалам диссертации опубликовано 9 работ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 248 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 13 таблиц. Список литературы включает 203 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературы, включающему современные представления о зарядении поверхности твердой фазы и строении ДЭС на границе раздела оксид / раствор электролита. Приведены

имеющиеся в литературе данные об электроповерхностных характеристиках (гидр)оксидов кремния, алюминия, железа и олова. Далее описан метод МН, который используется для синтеза оксидных наноструктур на различных подложках.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования и использованных в работе методик экспериментов. В работе исследовались образцы шести (гидр)оксидов: SiO_2 (монодисперсные сферические частицы фирмы "GielTech", силохром С-120, аэросил ОХ-50 "Degussa"), $\alpha\text{-AlOOH}$ (бемит), $\alpha\text{-FeOOH}$ (гетит), SnO_2 , для которых были проведены рентгеноструктурные, электронномикроскопические исследования и определены значения удельной поверхности (табл.1). Данные спектрального анализа свидетельствовали о чистоте использованных порошков. Описаны методики получения объемных (гидр)оксидов алюминия, железа и олова. Адсорбция потенциалопределяющих ионов (ПОИ) на поверхности объемных (гидр)оксидов и наноструктур определялась методом непрерывного потенциометрического титрования на фоне 10^{-3} – 1 М растворов NaCl и KCl. Электрофоретическая подвижность частиц измерялась методом ультрамикророзфореза на фоне 10^{-3} – 10^{-2} М растворов NaCl и KCl. Адсорбционные и электрокинетические измерения проводили в интервале pH 3.5 – 9.0; точность определения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ и $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ составила ± 0.1 и ± 0.2 ед. pH, соответственно. Значения электрокинетического потенциала частиц были рассчитаны с учетом поляризации ДЭС в рамках модели Овербека - Буса – Вирсемы.

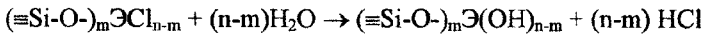
Таблица 1.

Характеристики исследованных систем

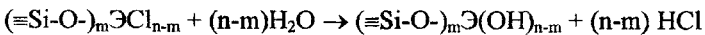
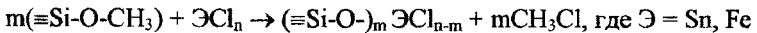
Объекты	Уд. пов $S_0, \text{ м}^2/\text{г}$	Средний радиус частиц г, нм	
		Из эл.микроскоп.исслед.	Из удельн.пов.
GielTech	5.8	560	-
ОХ-50	42	20-50	31
С-120	110	10-30	-
$\alpha\text{-AlOOH}$	124	8-10	8
$\alpha\text{-FeOOH}$	24	20-50	29
SnO_2	240	2-7	2

Нанесение элемент-кислородных наноструктур методом МН из газовой фазы проводили, варьируя функциональные группы, участвующие в реакции, температуры наносимых хлоридов и число циклов МН. Синтез элемент-кислородных слоев заключается в последовательном проведении ряда химических реакций, основными из которых являлись:

- синтез, основанный на участии функциональных -ОН групп (на примере оксида кремния):



- синтез, основанный на участии функциональных -OCH₃ (метоксильных) групп:



Химический анализ элемент-кислородных нанослоев на содержание ионов металлов наносимых хлоридов проводили методом фотоэлектроколориметрии.

В третьей главе приводятся и обсуждаются полученные экспериментальные результаты.

Адсорбционные и электрокинетические характеристики объемных (гидр)оксидов. Изучение адсорбции ПОИ методом непрерывного потенциометрического титрования показало, что для исследованных объектов наблюдаются характерные для оксидных поверхностей зависимости адсорбции ПОИ от pH и концентрации электролита: значения Γ_1 растут по мере смещения от ТНЗ в кислую и щелочную область и с ростом концентрации фонового электролита (рис.1). Однако, характер изменения Γ_1 с изменением pH различен. Так, для бемита, гетита и диоксида олова значения Γ_1 достаточно резко увеличиваются даже при небольших смещениях от ТНЗ, тогда как для поверхности SiO₂ заметное увеличение $\Gamma_{\text{ОН}^-}$ наблюдается только при pH > 5, что соответствует удалению от ТНЗ на 2-3 единицы pH.

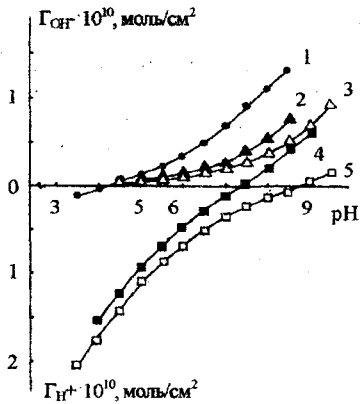


Рис.1 Зависимости адсорбции ПОИ на поверхности объемных (гидр)оксидов от pH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 - SnO₂, 2 - SiO₂ (GielTech), 3 - SiO₂ (C-120), 4 - α -FeOOH, 5 - α -AlOOH.

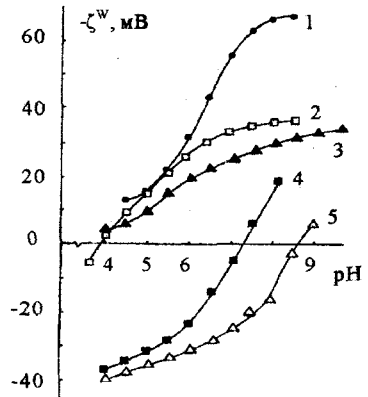


Рис.2 Зависимости электрокинетического потенциала частиц объемных (гидр)оксидов от pH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 - SiO₂ (GielTech), 2 - SnO₂, 3 - SiO₂ (C-120), 4 - α -FeOOH, 5 - α -AlOOH.

Установлено, что для бемита точка нулевого заряда соответствует значению $pH_{ТНЗ} = 8.8$ на фоне растворов KCl и NaCl при $c \geq 10^{-2}$ М. Вид однозарядного катиона практически не влияет на величину $\Gamma_{ОН}$ и положение ТНЗ во всем исследованном концентрационном интервале. В случае гетита на фоне растворов KCl положение ТНЗ остается практически постоянным и составляет $7.5 \div 7.6$. В растворах NaCl при увеличении концентрации от 10^{-3} до 1 М $pH_{ТНЗ}$ смещается в щелочную область от 7.2 до 7.6. При этом величины адсорбции ПОИ на поверхности гетита на фоне растворов NaCl и KCl при одинаковом удалении от ТНЗ совпадают. Для оксида олова точка нулевого заряда соответствует $pH_{ТНЗ} = 4.1$ и не зависит от вида катиона и ионной силы раствора. Полученные значения ТНЗ и величины Γ_i исследованных (гидр)оксидов хорошо согласуются с литературными данными.

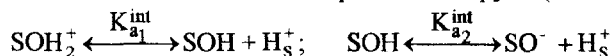
Найденные методом ультрамикрорезольвации значения электрофоретической подвижности частиц были использованы для расчета величин электрокинетического потенциала ζ . Полученные результаты для

10^{-2} М раствора NaCl приведены на рис.2.

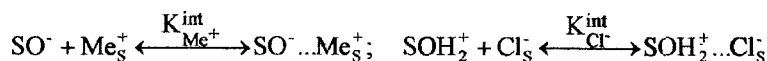
Изоэлектрическая точка бемита соответствует $pH_{ИЭТ} \approx 8.6$, диоксида олова $pH_{ИЭТ} \approx 4$ для обеих концентраций фоновых растворов, что близко к соответствующим величинам $pH_{ТНЗ}$ (8.8 и 4.1) и свидетельствует о близости величин адсорбционных потенциалов ионов Na^+ , K^+ и Cl^- . Положение ИЭТ для гетита соответствует $pH \approx 7.2$ в растворах NaCl и $pH \approx 7.6$ в растворах KCl, что попадает в интервал значений ТНЗ, найденных из адсорбционных измерений. Вид катиона мало сказывается на величине электрофоретической подвижности частиц гетита. Полученные результаты электрокинетических измерений хорошо согласуются с приводимыми в литературе для соответствующих (гидр)оксидов.

Расчет электроповерхностных характеристик объемных (гидр)оксидов. Результаты адсорбционных измерений для объемных (гидр)оксидов были использованы для расчета следующих параметров поверхности в рамках 2-рК модели:

- констант диссоциации поверхностных групп ($S = Si, Al, Fe, Sn$)



- констант комплексообразования



- адсорбционных потенциалов ионов

$$\Phi_{H^+} = -RT \ln \frac{55.5}{K_{a1}^{int}}; \quad \Phi_{OH^-} = -RT \ln (K_{a2}^{int} / K_w \cdot 55.5)$$

$$\Phi_{Me^+} = -RT \ln (55.5 \cdot K_{Me^+}^{int}); \quad \Phi_{Cl^-} = -RT \ln (55.5 \cdot K_{Cl^-}^{int})$$

Полученные величины констант поверхностных реакций и адсорбционных потенциалов ионов (табл.2) попадают в интервал значений, приводимых в литературе для соответствующих (гидр)оксидов.

Рассчитанные значения констант поверхностных реакций были использованы далее для оценки влияния степени связывания ионов фонового электролита в ионные пары на характеристики поверхности

Таблица 2.

Константы поверхностных реакций и адсорбционные потенциалы ионов для исследованных (гидр)оксидов.

Объекты	SiO ₂ , NaCl			α-AlOOH	α-FeOOH	SnO ₂
	Giel Tech	OX-50	C-120	NaCl KCl	NaCl KCl	NaCl KCl
pK _{a₁} ^{int}	-	-	-	6.7 6.5	4.7 4.8	0.6 0.6
pK _{a₂} ^{int}	6.6	6.6	6.9	10.9 10.9	10.0 10.2	7.6 7.6
pK _{Me⁺} ^{int}	-0.3	-0.4	-0.6	-0.4 -0.4	-0.3 -0.9	-0.8 -0.8
pK _{Cl⁻} ^{int}	-	-	-	-0.5 -0.5	-0.9 -0.9	-0.7 -0.7
-Φ _{H⁺} кДж/моль	-	-	-	47.4 46.3	36.2 36.7	13.5 13.5
-Φ _{OH⁻} кДж/моль	51.3	51.0	49.6	27.2 27.2	32.2 31.1	27.0 27.0
-Φ _{Me⁺} кДж/моль	11.5	12.0	13.2	12.0 12.0	11.5 14.8	14.3 14.3
-Φ _{Cl⁻} кДж/моль	-	-	-	12.6 12.6	14.8 14.8	13.7 13.7

объемных (гидр)оксидов. Для расчета значений pH_{ТНЗ}^P использовали выражение, которое учитывает влияние поверхностного комплексообразования:

$$pH_{ТНЗ}^P = \frac{1}{2} (pK_{a_1}^{int} + pK_{a_2}^{int}) - 0.5 \lg \frac{1 + K_{Na^+}^{int} \cdot a_{Na^+}}{1 + K_{Cl^-}^{int} \cdot a_{Cl^-}}$$

Расчет степени диссоциации поверхностных групп в точке нулевого заряда (α_{i,ТНЗ}) с учетом возможности образования ионных пар проводили по уравнению:

$$2 \lg \left(\frac{\alpha_{ТНЗ}}{1 - 2\alpha_{ТНЗ}} \right) = (pK_{a_1}^{int} - pK_{a_2}^{int}) + 2 \lg (1 + a_{NaCl} K_1^{int})$$

В том случае, когда образованием ионных пар можно пренебречь ([SOH₂⁺Cl⁻] = [SO⁻Na⁺] = 0, и, следовательно, K_{Cl⁻}^{int} = K_{Na⁺}^{int} = 0),

выражение сведется к уравнению:

$$\alpha_{\text{ТНЗ}} = \frac{1}{1 + 2 \cdot 10^{-\Delta pK/2}}, \text{ где } \Delta pK = (pK_{a_1}^{\text{int}} - pK_{a_2}^{\text{int}})$$

Из величин констант поверхностных реакций также оценили степень диссоциации поверхностных групп в ИЭТ по уравнению:

$$\alpha'_{\text{ИЭТ}} = \left[2 + \left(K_{a_1}^{\text{int}} / K_{a_2}^{\text{int}} \right)^{1/2} + \left(K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} + K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}} \right) a_{\text{NaCl}} \right]^{-1}$$

где $\alpha'_{\text{ИЭТ}} = \frac{[\text{SO}^-]}{N_S^*} \Big|_{\text{ИЭТ}} = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{N_S^*} \Big|_{\text{ИЭТ}}$, $N_S^* = \Gamma_\infty N_A$ - предельная

концентрация поверхностных центров.

Найдено, что для бемита и диоксида олова рассчитанные значения $pH_{\text{ТНЗ}}^P$ совпадают с экспериментально определенными и мало зависят от концентрации фонового раствора NaCl в исследованном интервале концентраций. В случае гетита величины $pH_{\text{ТНЗ}}^P$ также близки к экспериментально найденным, однако, следует отметить, что наблюдаемая с ростом концентрации фонового электролита тенденция к смещению ТНЗ в щелочную область согласуется с более высоким адсорбционным потенциалом ионов Cl⁻, по сравнению с ионами Na⁺. В случае растворов KCl для всех исследованных оксидов наблюдается отсутствие зависимости $pH_{\text{ТНЗ}}^P$ от концентрации раствора, что согласуется с экспериментальными данными. Учет поверхностного комплексобразования как для бемита, так и для гетита и диоксида олова приводит к существенному росту значений $\alpha_{\text{ТНЗ}}$ с увеличением концентрации фонового электролита. Значения $\alpha'_{\text{ИЭТ}}$ во всех случаях уменьшаются с ростом концентрации фонового раствора, что соответствует увеличению степени связывания поверхностных групп в ионные пары.

Результаты адсорбционных и электрокинетических измерений для исследованных (гидр)оксидов в растворах 1:1-зарядных электролитах были

использованы также для расчета значений электрических потенциалов, зарядов и емкостей ДЭС. Установлено, что угловые коэффициенты экспериментальных зависимостей ζ - pH практически в 2 раза меньше, чем таковые для зависимостей Ψ_0 - pH. Расчет $|\Psi_0|$ по уравнению Гуи дает самые высокие значения. Величины Ψ_0 , найденные без учета и с учетом поверхностного комплексообразования, в разбавленном растворе практически совпадают, что согласуется с физическим смыслом.

Расчет поверхностного заряда с использованием величин электрокинетического и адсорбционных потенциалов в рамках модели Грэма (пример для α -AlOOH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl приведен на рис.3) показал, что удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментально найденных величин σ_0 для (гидр)оксидов алюминия и железа можно получить только при переменной емкости второго конденсатора. В случае оксида кремния варьирование емкости второго конденсатора и адсорбционного потенциала иона натрия не позволило получить согласия экспериментально найденных и рассчитанных величин σ_0 .

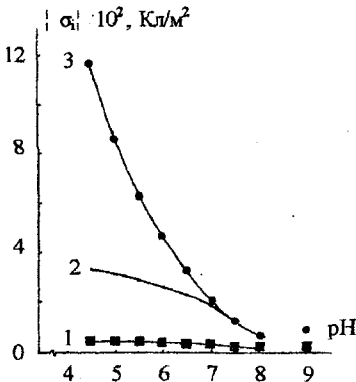


Рис.3 Зависимости заряда поверхности (σ_0) α -AlOOH и заряда диффузного слоя (σ_d) от pH на фоне 10^{-3} М раствора NaCl: (•) - σ_0 , эксперимент; 1 - σ_d , рассчитанные из величин ζ -потенциала по уравнению Гуи; 2 - σ_0 при $C_2 = 40$ мкФ/см²; 3 - σ_0 при $C_2 = f(\text{pH}) = 10 - 30$ мкФ/см² и $\Phi_{\text{Cl}^-} = -12$ кДж/моль.

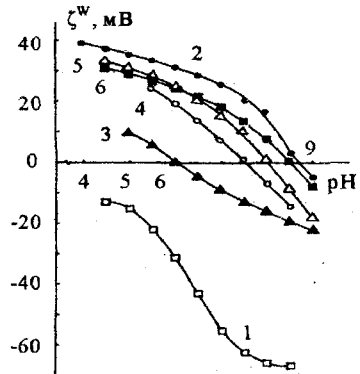


Рис.4 Зависимости электрокинетического потенциала (ζ^w) от pH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 - SiO₂ ("GiefTech"), 2 - α -AlOOH, 3 - 1Al₂O₃/SiO₂, 4 - 2Al₂O₃/SiO₂, 5 - 4Al₂O₃/SiO₂, 6 - 5Al₂O₃/SiO₂.

Элемент-кислородные нанослои на (гидр)оксидных подложках.

Можно было ожидать, что изменение электроповерхностных характеристик модифицированной поверхности будет более заметно в том случае, когда положения ИЭТ и ТНЗ подложки и объемного наносимого оксида существенно различаются. Поэтому при получении Fe и Al-кислородных нанослоев в качестве подложки был выбран оксид кремния, для которого $pH_{ИЭТ} \approx 2-3$, а в случае Sn-кислородных нанослоев - гидроксид алюминия (бемит), для которого на фоне растворов NaCl $pH_{ИЭТ} = pH_{ТНЗ} = 8.6$, тогда как для системы SnO_2 (NaCl) $pH_{ИЭТ} = pH_{ТНЗ} = 4.1$.

Исследования электроповерхностных характеристик элемент-кислородных нанослоев были начаты с изучения электрокинетических свойств оксида кремния (сферических монодисперсных частиц SiO_2 и аэросила ОХ-50), покрытого Al-кислородными нанослоями. Нанесение слоев оксида алюминия проводилось методом МН из газовой фазы через гидроксильные функциональные группы с использованием $AlCl_3$ в качестве реагента. Установлено, что по мере увеличения числа циклов реакций МН (n) от 1 до 5 для nAl_2O_3/SiO_2 , происходит смещение положения ИЭТ синтезированных образцов в щелочную область до $pH_{ИЭТ} \approx 8.5$, что практически совпадает с $pH_{ИЭТ}$ объемного (гидр)оксида алюминия (рис.4). Результаты химического анализа Al-кислородных образцов показывают, что количество наносимого на поверхность SiO_2 оксида алюминия увеличивается пропорционально числу проведенных циклов реакций и, таким образом, коррелирует с постепенным смещением ИЭТ модифицированных образцов от $pH_{ИЭТ}$ поверхности SiO_2 к $pH_{ИЭТ}$ поверхности оксида алюминия. При этом найденное значение $pH_{ИЭТ}$ модифицированных оксислоями алюминия образцов не зависит от вида кремнеземной подложки.

Для поверхности аэросила ОХ-50, покрытой 5-ю оксислоями алюминия, было проведено измерение адсорбции ПОИ в зависимости от pH на фоне 10^{-2} М NaCl. Установлено, что величины адсорбции ПОИ для $5Al_2O_3/SiO_2$ практически совпадают со значениями Γ_i , полученными для объемного (гидр)оксида алюминия. Значение $pH_{ТНЗ}$ для

модифицированных оксислоями алюминия частиц SiO_2 совпадает с величиной $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} \alpha\text{-AlOOH}$ и составляет 8.6.

Исследования электроповерхностных характеристик Sn-кислородных нанослоев на поверхности бемита были начаты с изучения состава нанесенных слоев и электрокинетических свойств гидроксида алюминия, покрытого Sn-кислородными нанослоями. Результаты химического анализа Sn-кислородных наноструктур, полученных с использованием гидроксильных (-OH) функциональных групп показывают, что по мере увеличения числа циклов реакции МН наблюдается увеличение количества наносимого оксида. При этом для модифицированных образцов $(\text{nSnO}_2/\alpha\text{-AlOOH})^{\text{OH}}$ наблюдается смещение положения ИЭТ в кислую область от $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 8.7$ до $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 7.2$, что значительно отличается от $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ объемного SnO_2 . Также нами был проведен синтез оксидных слоев с использованием метоксильных (-OCH₃) функциональных групп; однако и в этом случае $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ полученного образца было равно 7.2. Для увеличения степени замещения поверхностных функциональных групп подложки ($\alpha\text{-AlOOH}$) при проведении реакций молекулярного наслаивания было увеличено парциальное давление паров SnCl_4 путем повышения температуры хлорида до 100 °С. Получение оксидных нанослоев проводили с использованием как -OH, так и -OCH₃ групп. Найденные значения $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ для $(4\text{SnO}_2/\alpha\text{-AlOOH})^{\text{OH}}$ и $(4\text{SnO}_2/\alpha\text{-AlOOH})^{\text{OCH}_3}$ составляют 5.3 и 4.2, соответственно. Таким образом, увеличение парциального давления паров SnCl_4 приводит к возрастанию степени замещения функциональных групп, что может быть связано с определяющим влиянием концентрации реагента. Также следует отметить появившееся различие в электрохимическом поведении образцов, синтезированных через различные функциональные группы.

Для сопоставления электроповерхностных характеристик Sn-кислородных слоев, нанесенных на объемный оксид той же химической природы (SnO_2), со свойствами поверхностного слоя объемного оксида SnO_2 были синтезированы наноструктуры $(4\text{SnO}_2/\text{SnO}_2)^{\text{OCH}_3}$. Полученное для данного образца значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} \approx 4.0$ практически совпадает с $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$

для объемного SnO_2 и модифицированной поверхности $(4\text{SnO}_2/\alpha\text{-AlOOH})^{\text{OCH}_3}$.

Для этих же объектов $((4\text{SnO}_2/\alpha\text{-AlOOH})^{\text{OCH}_3}$ и $(4\text{SnO}_2/\text{SnO}_2)^{\text{OCH}_3}$) было проведено измерение адсорбции ПОИ, которое показало, что для обоих объектов, а также для объемного SnO_2 значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ практически совпадают между собой и составляют 4.2 (рис.5).

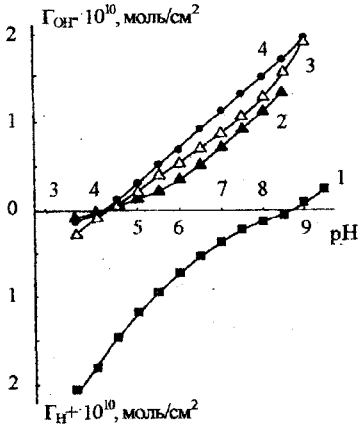


Рис.5 Зависимости адсорбции потенциалопределяющих ионов от pH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 - $\alpha\text{-AlOOH}$, 2 - SnO_2 , 3 - $(4\text{SnO}_2/\text{AlOOH})^{\text{OCH}_3}$ (100°C), 4 - $(4\text{SnO}_2/\text{SnO}_2)^{\text{OCH}_3}$ (100°C).

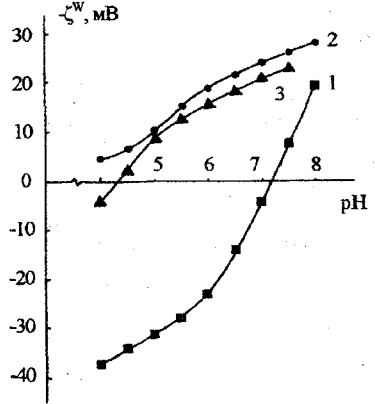


Рис.6 Зависимости электрокинетического потенциала (ζ^w) от pH на фоне 10^{-2} М раствора NaCl: 1 - $\alpha\text{-FeOOH}$, 2 - SiO_2 (C-120), 3 - $(4\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)^{\text{OCH}_3}$ (250°C).

Метод МН был также использован для получения Fe-кислородных слоев на кремнеземных подложках (сферических монодисперсных частицах SiO_2 фирмы "GielTech" и силохроме C-120). Измерение электрокинетических свойств частиц $(\text{pFe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)^{\text{OH}}$ ($n = 1-4$) показало, что как для исходного SiO_2 , так и для модифицированных образцов поверхность заряжена отрицательно во всей исследованной области pH, поэтому положение ИЭТ определить не удалось. Результаты химического анализа Fe-кислородных наноструктур показали, что хотя количество наносимого железа увеличивается по мере проведения реакций МН, однако, поверхностная концентрация железа в окислях значительно

меньше, чем концентрация алюминия и олова в случае соответствующих оксидов алюминия и олова.

Также нами были синтезированы Fe-кислородные нанослои на поверхности SiO_2 через метоксильные функциональные группы, однако и в этом случае во всей исследованной области pH поверхность была заряжена отрицательно. Повышение температуры реакции МН до 250°C привело к появлению положительной области электрокинетического потенциала, при этом значение $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ для $(4\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)^{\text{OCH}_3}$ составляет 3.9 и значительно отличается от характеристик объемного $\alpha\text{-FeOOH}$. Исследование адсорбционных характеристик Fe-кислородных наноструктур, синтезированных на силохроме С-120, показало, что значения $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ и $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ для частиц $(4\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)^{\text{OCH}_3}$ составили 4.4 (рис.6).

Различное положение ИЭТ и ТНЗ объемных оксидов и оксидов железа на SiO_2 свидетельствует о том, что в этом случае нам не удалось полностью модифицировать поверхность SiO_2 , в отличие от ситуаций, наблюдавшихся для оксидов алюминия и олова.

В руководстве работой принимала участие к.х.н. Ермакова Л.Э.

ВЫВОДЫ

1. Методом МН из газовой фазы проведен синтез оксидов Al, Sn, Fe на различных подложках из SiO_2 , $\alpha\text{-AlOOH}$ и SnO_2 в зависимости от числа циклов реакций МН, вида функциональных групп и температуры паров соответствующих хлоридов.
2. Для синтезированных оксидов Al ($n = 1-5$) на подложках из SiO_2 , Sn ($n = 1-4$) на подложках из $\alpha\text{-AlOOH}$ и SnO_2 , а также оксидов Fe ($n = 4$) на подложках из SiO_2 проведено измерение адсорбции ПОИ и электрофоретической подвижности частиц, определены положения ТНЗ, ИЭТ и рассчитаны значения ζ – потенциалов.
3. Для объемных (гидр)оксидов кремния (монодисперсные частицы, силохром С-120), алюминия, олова и железа определена адсорбция ПОИ и электрофоретической подвижности частиц в зависимости от pH и концентрации фоновых электролитов (NaCl, KCl). Найдены величины

$pH_{ТНЗ}$ и $pH_{ИЭТ}$ и рассчитаны значения ζ – потенциалов с учетом поляризации ДЭС.

4. Проведенное сопоставление электроповерхностных характеристик объемных (гидр)оксидов и оксидных наноструктур на различных подложках показало, что в случае оксислов алюминия на подложке SiO_2 и оксислов олова на подложке $\alpha-AlOOH$ достаточно 4-5 циклов реакций МН для получения практически полной идентичности электроповерхностных характеристик нанесенной наноструктуры и соответствующего объемного (гидр)оксида. В случае оксислов железа несовпадение $pH_{ИЭТ}$ и $pH_{ТНЗ}$ железо-кислородных наноструктур и объемного $\alpha-FeOOH$ может быть обусловлено неполным замещением силанольных групп подложки в реакциях МН.
5. Из адсорбционных и электрокинетических измерений для объемных (гидр)оксидов найдены константы диссоциации поверхностных групп и константы образования ионных пар, адсорбционные потенциалы ПОИ и ионов фонового электролита в рамках 2-рК модели. Для границы раздела (гидр)оксид ($\alpha-AlOOH$, $\alpha-FeOOH$, SnO_2) / 1:1-зарядный электролит рассчитаны поверхностные потенциалы и заряды, электрические емкости ДЭС, а также степени диссоциации поверхностных групп в ИЭТ и ТНЗ. Показано, что использование 2-рК модели в сочетании с моделью Грэма дает удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами только в случае использования переменной емкости ДЭС.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Клебанов А.В., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Осмоловский М.Г. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на оксиде кремния и гидроксидах железа и алюминия в растворах 1:1 – зарядных электролитов. Тез. докл. I Всерос. конф. “Химия поверхности и нанотехнология”. СПб.-Хилово. 1999. С. 69.
2. Ермакова Л.Э., Клебанов А.В., Семенов В.Г., Сидорова М.П., Смирнов В.М., Мурин И.В. Размерные особенности газочувствительных систем на основе наноструктур оксида олова. Тез. докл. Всерос. конф. “Сенсор

2000". СПб. 2000. С. 72.

3. Bogdanova N.F., Ermakova L.E., Sidorova M.P., Smirnov V.M., Klebanov A.V. Adsorption and electrokinetic properties of (hydr)oxides and oxide nanostructures onto silica substrates. Abstr. Of Firth Intern. Conf. on nanostructured materials. Sendai, Japan. 2000. P. 288.
4. Жура Н.А., Ермакова Л.Э., Клебанов А.В., Сидорова М.П. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на границе оксид – раствор электролита и расчет электроповерхностных характеристик оксидов // Вестник МГУ им. А.А.Кулешова.-2000.-№ 4.-С. 49-59.
5. Ермакова Л.Э., Клебанов А.В., Богданова Н.Ф., Сидорова М.П. Электроповерхностные характеристики элемент-кислородных наноструктур на кремнеземных подложках. Автореф. докл. III Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". СПб. 2001. С. 242-245.
6. Клебанов А.В., Антонова Е.А., Иркаев С.М., Мурин И.В., Семенов В.Г., Смирнов В.М. Синтез и ЯГР-спектроскопическое исследование оловокислородных наноструктур на кремнеземе. Автореф. докл. III Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". СПб. 2001. С. 513-514.
7. Ermakova L., Sidorova M., Bogdanova N., Klebanov A., Smirnov V. Electrokinetic characteristics of oxide nanostructures and volume (hydr)oxides in 1:1 electrolytes . Abstr. Of Symposium: Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures. San Francisco. CA. 2001. P. 318.
8. Клебанов А.В., Богданова Н.Ф., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Осмоловский М.Г. Электроповерхностные характеристики (гидр)оксидов и оксидных наноструктур в растворах 1:1- зарядных электролитов. I. Адсорбционные характеристики бемита, гетита и оксида кремния // Коллоидн. журн.-2001.-Т.63.- № 5.-С. 617-623.
9. Клебанов А.В., Богданова Н.Ф., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П. Электроповерхностные характеристики (гидр)оксидов и оксидных наноструктур в растворах 1:1- зарядных электролитов. II. Электрокинетические характеристики бемита, гетита и оксида кремния // Коллоидн. журн.-2001.-Т.63.- № 5.-С. 624-628.

ЛР № 040815 от 22.05.97.

Подписано к печати .10.2001 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 2043.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ

с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26.