

воды. В итоге можно считать, что комплекс указанных параметров позволяет достаточно уверенно прогнозировать сорбционные свойства природных глин в качестве сорбентов для извлечения катионов тяжелых металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барбалат Ю. А., Брыкина Г. Д., Гармаш А. В. и др. Основы аналитической химии / Ред. Ю. А. Золотов. М.: Высшая школа, 2001. 415 с.
2. Бриндли Г. В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Ред. Г. Браун. М.: Мир, 1995. С. 70–164.
3. Везенцев А. И., Королькова С. В., Воловичева Н. А. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  нативными и магний-замещенными формами монтмориллонитовых глин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 115–120.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
5. Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 С.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1976. 154 с.
7. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
8. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Иванова З. Г., Крысенко Д. А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 2. С. 159–170.

#### REFERENCES

1. Barbalat Ju. A., Brykina G. D., Garmash A. V. i dr. Osnovy analiticheskoj himii / Red. Ju. A. Zolotov. M.: Vysshaja shkola, 2001. 415 s.
2. Brindli G. V. Kaolinovye, serpentinovye i rodstvennye im mineraly // Rentgenovskie metody izuchenija i struktura glinistykh mineralov / Red. G. Braun. M.: Mir, 1995. S. 70–164.
3. Vezentsev A. I., Korol'kova S. V., Volovicheva N. A. Ustanovlenie kineticheskikh zakonomernostej sorbcii ionov  $\text{Cu}^{2+}$  nativnymi i magnij-zameshchennymi formami montmorillonitovykh glin // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2010. T. 10. № 1. S. 115–120.
4. Greg S., Sing K. Adsorbtsija, udel'naja poverhnost', poristost'. M.: Mir, 1984. 306 s.
5. Putilina V. S., Galickaja I. V., Juganova T. I. Adsorbtsija tjazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Harakteristiki sorbenta, uslovija, parametry i mehanizmy adsorbtsii. Novosibirsk: GPNTB SO RAN, 2009. 155 s.
6. Tanabe K. Tverdye kisloty i osnovanija. M.: Mir, 1976. 154 s.
7. Tarasevich Ju. I., Ovcharenko F. D. Adsorbtsija na glinistykh mineralah. Kiev: Naukova dumka, 1975. 351 s.
8. Tarasevich Ju. I., Poljakov V. E., Ivanova Z. G., Krysenko D. A. Poluchenie i svojstva klinoptilolita, modifitsirovannogo dioksidom margantsa // Himija i tehnologija vody. 2008. T. 30. № 2. S. 159–170.

**В. Н. Пак, Д. В. Формус, О. А. Фарус, С. М. Шилов**

#### СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ФОРМ ОКСИДОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

*Разработан метод «пошагового» синтеза низкоразмерных структур (наночастиц, монослоев) оксидов двухвалентных меди, никеля и кобальта в пористом стекле. Результаты измерений электрической проводимости подтверждают возможность направленного формирования оксидных структур двумерного типа.*

**Ключевые слова:** оксиды меди, никеля, кобальта, наночастицы, монослои, электрическая проводимость.

*V. N. Pak, D. V. Formus, O. A. Farus, S. M. Shilov*

### **Composition and Electric Conductivity of Low-sized Copper, Nickel and Cobalt Oxides Forms Synthesized in Porous Glass**

*A method has been worked out for "step-by-step" synthesis of low-sized oxides structures (nanoparticles, monolayers) of bivalent copper, nickel and cobalt in porous glass. The results of the electric conductivity measurements support a possibility of aimed formation of two-dimensional type oxides structures.*

**Key words:** oxides of copper, nickel, cobalt, nanoparticles, monolayers, electrical conductivity.

Возможности применения пористых стекол (ПС) в качестве сред для формирования наноструктур с заданными электрическими свойствами остаются практически не исследованными. Вместе с тем именно здесь не исключено проявление специфики обмена и переноса электронов в случае малого числа структурных единиц ( $10^{15}$ – $10^{16}$  ед/см<sup>2</sup>) на начальной стадии заполнения ими поверхности [1;6; 8]. Определение характера изменения электрической проводимости, имея самостоятельное значение, призвано прояснить вопрос о форме существования и размерных особенностях поведения веществ, вводимых в наноструктурированное пространство ПС. В связи с этим в настоящей работе проведено сравнительное исследование характера и последствий модифицирования ПС оксидами двухвалентных меди, кобальта и никеля с целью определения влияния химической природы оксидов на величину и характер изменения проводимости.

#### **Методика синтеза**

В экспериментах использовали пластинки ПС, полученные в соответствии с регламентом [2], размером 1·1·0.1 см, с преобладающим радиусом сквозных каналов  $r = 70$  нм, с удельной поверхностью  $S_{уд} = 22$  м<sup>2</sup>/г и объемом пор  $V_{п} = 0.34$  см<sup>3</sup>/г. Синтез оксидов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) осуществляли пропиткой ПС водными растворами нитратов  $M(NO_3)_2$  с последующей дегидратацией образцов и полным разложением солей прокаливанием на воздухе. Постепенное наращивание массы оксидов обеспечивали путем многократного повторения операций пропитка-разложение. «Темп» увеличения массы оксидов в ПС задавали низкой величиной концентрации пропиточных растворов и определяли как режим «малого шага». В таблице приведены результаты «пошагового» синтеза и свойства ряда образцов на примере системы ПС/CuO. Нанесение оксида проведено с использованием раствора  $Cu(NO_3)_2$  с концентрацией 0.15 моль/л; установленный рост содержания CuO в ПС-70 ( $Q$ ), как и ожидалось, близок линейному.

#### **Электрическая проводимость системы CuO/ПС**

Измерения электрического сопротивления ( $R$ ) осуществляли поперек пластин (вдоль сквозных каналов) ПС на частоте 1 кГц с использованием универсального измерителя Е7-11 (в ряде случаев моста Р-5058). С целью снижения контактного сопротивления пластинки покрывали слоем графитового порошка толщиной ~ 1 мм со средним размером частиц 10–20 мкм. Затем образцы помещали между прижимными (с постоянным усилием 200 г/см<sup>2</sup>) плоскими полированными графитовыми электродами с введенными в них медными

токоотводами. Значения  $R$  пересчитывали в удельную проводимость ( $\sigma$ ) с учетом реальных размеров образцов:

$$\sigma = l/R \cdot S \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}, \quad (1)$$

где  $l$  — толщина пластинки ПС (см),  $S$  — ее площадь (см<sup>2</sup>). Результаты изучения характера изменения проводимости в серии образцов системы CuO/ПС–70 предоставляют важную информацию о характере заполнения поверхности наращиваемым оксидом (см. табл.).

**Содержание оксида меди ( $Q$ ), проводимость при комнатной температуре ( $\sigma_{293}$ ), степень заполнения поверхности ( $\theta$ ) и число полиэдров [CuO<sub>6</sub>] на площадке  $10 \text{ \AA}^2$  ( $n$ ) образцов системы CuO/ПС–70**

Образец	$Q$		$\sigma_{293}$	$\theta$	$n$
	% масс	ммоль/г	(Ом·см) <sup>-1</sup>		
1	0.35	0.043	$1.03 \cdot 10^{-8}$	0.10	0.1
2	0.67	0.084	$1.10 \cdot 10^{-8}$	0.20	0.2
3	1.06	0.133	$1.14 \cdot 10^{-8}$	0.31	0.3
4	1.42	0.178	$1.25 \cdot 10^{-8}$	0.42	0.5
5	1.73	0.217	$1.44 \cdot 10^{-8}$	0.51	0.6
6	2.00	0.251	$1.96 \cdot 10^{-8}$	0.59	0.7
7	2.36	0.297	$2.38 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.8
8	2.72	0.342	$2.94 \cdot 10^{-8}$	0.80	0.9
9	<b>2.95</b>	<b>0.371</b>	<b><math>4.00 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b>0.87</b>	<b>1.0</b>
10	<b>3.38</b>	<b>0.425</b>	<b><math>1.00 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>1.0</b>	<b>1.2</b>
11	3.70	0.465	$1.55 \cdot 10^{-6}$	1.1	1.3
12	4.01	0.504	$2.20 \cdot 10^{-6}$	1.2	1.4
13	4.33	0.544	$2.72 \cdot 10^{-6}$	1.3	1.5
14	4.60	0.578	$3.86 \cdot 10^{-6}$	1.4	1.6

В случае сухого ПС величина  $\sigma < 10^{-11}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> оказывается за пределами возможностей определения. Тем более характерно, что нанесение сверхмалых порций оксида меди уже обеспечивает возникновение первичных каналов сквозной проводимости. При этом необычный вид зависимости  $\lg \sigma(Q)$ , отражающий наращивание оксида «малыми шагами» (см. табл.), указывает на специфические особенности формирования его структуры. На начальном участке зависимости  $\lg \sigma(Q)$  постепенное увеличение числа закрепляемых медь (II) оксидных полиэдров сопровождается плавным ростом проводимости. Однако очередное незначительное повышение содержания оксида до значений  $Q > 0.371$  ммоль/г вызывает отчетливо выраженный скачок  $\sigma$  (см. табл.). Регистрируемая узкая область протекания (перколяции) характеризует высокую вероятность преимущественного формирования структуры проводящего оксида двумерной, близкой к многослойной. Подтверждение сказанного может быть получено с учетом известной величины удельной поверхности ПС–70 ( $S_{\text{уд}} = 22 \text{ м}^2/\text{г}$ ) путем оценки среднего числа полиэдров [CuO<sub>6</sub>] на единичной площадке при условии их планарного распределения в виде

$$n = Q \cdot N_A / S_{\text{уд}}, \quad (2)$$

где  $N_A$  — число Авогадро. В таком приближении при достижении значений  $Q$ , ограничивающих область протекания (табл.), на площадку в  $10 \text{ \AA}^2$  приходится одна (вполне соразмерная площадке) структурная единица [CuO<sub>6</sub>]. В соответствии с этим критерием можно ввести в качестве параметра степень заполнения поверхности наращиваемым оксидом

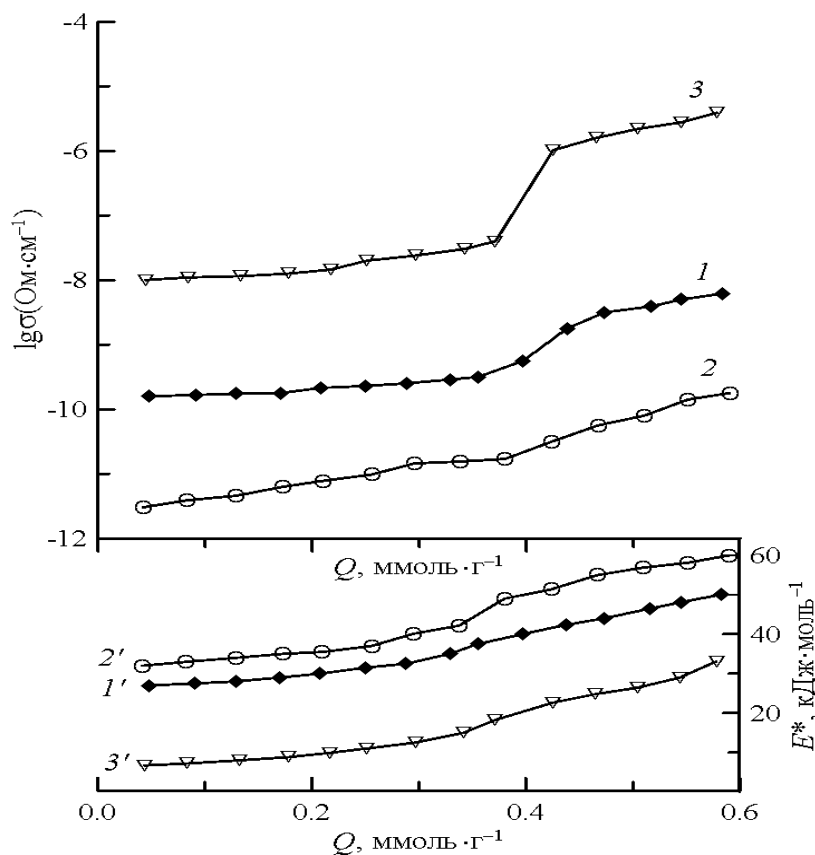
$$\theta = Q_{\text{текущее}}/0.425 \quad (3)$$

(соответствующие значения  $\theta$  также приведены в таблице). Таким образом, есть основания считать, что завершение процесса формирования медь (II) оксидного монослоя в интервале  $Q = 0.371 \div 0.425$  ммоль/г сопровождается усилением коллективных электронных  $3d_{\pi}-2p_{\pi}$  взаимодействий в системе и, соответственно, резким увеличением проводимости.

Нетрудно допустить, что монослой медь (II) оксидных полиэдров представляет собой по существу поверхностный аналог силиката меди. Образование множественных «якорных» связей с носителем  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-$  и «мостиков»  $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$  в ходе сопряжения полиэдров в тангенциальном направлении оказывается энергетически предпочтительным по сравнению с нормальным (относительно поверхности) направлением роста. Кроме того, в качестве важного фактора влияния следует учесть ярко выраженную электронацепторную способность ПС как формы аморфного кремнезема [4,7], оказывающую мощное поляризующее действие на закрепляемый слой. Указанные структурные особенности сдерживают агрегацию оксида меди в трехмерные частицы, обеспечивая его монослойное распределение.

### Сравнение электрической проводимости систем MeO/ПС

На рисунке приведены полученные при комнатной температуре зависимости логарифма удельной проводимости модифицированного стекла от содержания нанесенных оксидов  $\lg\sigma(Q)$  и показано изменение энергий активации проводимости  $E^*(Q)$ , рассчитанных по ее температурным зависимостям для ряда образцов с возрастающим содержанием депозитов.



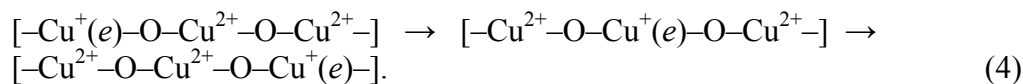
Зависимости логарифма электрической проводимости и энергии ее активации от содержания оксидов двухвалентных кобальта (1,1'), никеля (2,2') и меди (3,3') в пористом стекле

Хорошо видно, что в поведении систем MeO/ПС-70 обнаруживаются как близкое сходство, так и заметные отличия. Общим в характере зависимостей  $\lg\sigma(Q)$  является отчетливое проявление трех участков. Последовательное накопление оксидов на стенках сквозных каналов вначале сопровождается слабым монотонным повышением  $\sigma$ . Затем следует участок значительного увеличения проводимости, по завершении которого темп ее роста вновь становится низким. Отчетливое сходство рассматриваемых систем проявляется и в зависимостях  $E^*(Q)$ , форма которых в определенной степени воспроизводит особенности изменения проводимости. Поскольку проводимость ПС лежит за пределами диапазона измерений, уровень значений, достигаемый при осуществлении уже первого шага нанесения оксидов, следует связать с формированием на стенках каналов носителя первичных токовых путей в виде протяженных цепочек сопряженных металлкислородных полиэдров. Выигрыш энергии при удлинении цепей сопряжения может быть причиной их преимущественного образования и выстраивания вдоль сквозных каналов пористого стекла.

Предлагаемый вариант самоорганизации, в свою очередь, позволяет дать предварительную трактовку характера зависимостей  $E^*(Q)$  (рис.). Низкие значения энергий активации в начальной стадии заполнения поверхности характеризуют тепловое возбуждение колебаний в проводящих цепочках, способствующее усилению  $3d_{\pi} - 2p_{\pi}$  сопряжения в мостиках  $-M-O-M-$ .

В ходе последующего монотонного накопления оксидов цепочки постепенно «обрастают» боковыми связями  $-M-O-M-$ , что сопровождается повышением жесткости структуры, сдерживает темп роста проводимости и отражается небольшим, но уверенно регистрируемым увеличением значений  $E^*$ . Дальнейшее развитие двумерных оксидных структур в плане поверхности приводит к образованию множественных контактов между ними и завершается формированием распределения, близкого монослойному. Соответственно на втором участке заполнения поверхности оксидами наблюдается согласованное возрастание темпа роста значений  $\sigma$  и  $E^*$ . На третьем участке обсуждаемых зависимостей постепенное сверхмонослойное наращивание оксидов определяет дальнейшую стабилизацию структуры в целом и сопровождается лишь незначительным ростом как значений проводимости, так и энергии ее активации.

Рассмотрим отличия свойств систем, определяемые природой модифицирующих оксидов. Прежде всего, следует уточнить причины значительного снижения проводимости в ряду  $\sigma_{CuO} \gg \sigma_{CoO} > \sigma_{NiO}$ . Механизм проводимости включает инжекцию электронов с электрода и их перенос по сопряженным связям  $-M-O-M-$ . Представления о подобных процессах активированной миграции (хоппинга) электронов восходят к классическим работам [3; 6]. Так, в случае капсулированных форм оксида меди указанный механизм по существу реализуется за счет «переключения» типичных для нее валентных состояний:



Относительной легкости переноса электронов здесь можно поставить в соответствие низкое значение потенциала окислительно-восстановительного перехода  $E^0(Cu^+ - e \rightarrow Cu^{2+}) = 0.153 \text{ В}$  [5]. В случае же оксидов двухвалентного кобальта и никеля осуществление проводимости по приведенной схеме испытывает существенные затруднения, поскольку требует «перехода» атомов в несвойственное им однозарядное состояние. Указанные особенности отчетливо отражаются (см. рис.) и в соотношении энергий активации проводимости

рассматриваемых систем  $E_{\text{CuO}}^* \ll E_{\text{CoO}}^* < E_{\text{NiO}}^*$ , выполняемом при всех сопоставимых значениях степени заполнения поверхности.

Резко выраженный скачок проводимости, регистрируемый в ходе наращивания оксида меди, оказывается растянутым и сглаженным в стеклах с включенными оксидами никеля и кобальта (см. рис.). Причиной отмеченного, очевидно, служит различие степени  $3d_{\pi}-2p_{\pi}$  электронного сопряжения по связям  $-M-O-M-$ . Соответственно формирование медь (II) оксидного монослоя протекает в условиях нарастающего усиления коллективных электронных взаимодействий в системе и проявляется в резком изломе на зависимости  $\lg\sigma(Q)$ . Степень  $\pi$ -связывания в мостиках  $-Co-O-Co-$  и  $-Ni-O-Ni-$ , по всей видимости, не столь значительна, что проявляется в существенном снижении проводимости, в изменении характера ее зависимости от содержания оксидов и повышенных значениях энергии ее активации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. 223 с.
2. Любавин М. В., Буркат Т.М., Пак В. Н. Синтез кремнеземных мембран с заданными параметрами пористой структуры // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 248–252.
3. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
4. Пак В. Н., Тихомирова И. Ю., Буркат Т. М., Лобов Б. И. Свойства титансодержащих кремнезёмов и особенности состояния воды на их поверхности // Журнал физической химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2024–2028.
5. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. С. 304.
6. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972. 435 с.
7. Чуйко А. А. Развитие исследований в области химии поверхности твердых тел // Теоретическая и экспериментальная химия. 1987. Т. 23. № 5. С. 597–620.
8. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 345 с.

### REFERENCES

1. Gusev A. I., Rempel' A. A. Nanokristallicheskie materialy. M.: Fizmatlit, 2000. 223 s.
2. Ljubavin M. V., Burkat T. M., Pak V. N. Sintez kremnezemnyh membran s zadannymi parametrami poristoj struktury // Neorganicheskie materialy. 2008. T. 44. № 2. S. 248–252.
3. Mott N., Djevis E. Elektronnyye protsessy v nekristallicheskih veshchestvah. M.: Mir, 1974. 472 s.
4. Pak V. N., Tihomirova I. Ju., Burkat T. M., Lobov B. I. Svoystva titansoderzhashchih kremnezemov i osobennosti sostojanija vody na ih poverhnosti // Zhurnal fizicheskoy himii. 1999. T. 73. № 11. S. 2024–2028.
5. Rabinovich V. A., Havin Z. Ja. Kratkij himicheskij spravochnik. L.: Himija, 1977. S. 304.
6. Chopra K. L. Elektricheskie javlenija v tonkih plenkah. M.: Mir, 1972. 435 s.
7. Chujko A. A. Razvitie issledovanij v oblasti himii poverhnosti tverdyh tel // Teoreticheskaja i eksperimental'naja himija. 1987. T. 23. № 5. S. 597–620.
8. Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. Himija i tehnologija nanodispersnyh oksidov. M.: IKTs «Akademkniga», 2007. 345 s.