УДК 541.182.023

О.Ю.СОЛОМАТИНА
Государственный педагогический университет, Санкт-Петербург

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

Получение оксидов кобальта (II) и никеля (II) в пористом стекле было осуществлено путем повторения циклов пропитки водными растворами нитратов кобальта (II) и никеля (II) с последующим обезвоживанием и термическим разложением соли. Результаты измерений электропроводности, дополненные соотнесением объема, занимаемого оксидами, с удельной поверхностью носителя, отражают формирование кобальтоксидных и никельоксидных монослоев на стенках пор стекла.

Cobalt (II) and nickel (II) oxides were introduced into a porous glass by repeated cycles of impregnation it with agueous solution of cobalt (II) and nickel (II) nitrate followed by dehydration and thermal decomposition of the salt. The results of conductivity measurements, in combination with the data of the cobalt and nickel oxides volumes and the specific area of the porjus carries, reflect the formation of seguential cobalt and nickel oxides monolayes on the surfaces of pore walls.

Специфическое строение и особенности поведения наночастиц, как правило, исследуют, синтезируя (закрепляя) их на поверхности подходящих носителей либо в объеме соответствующих сред (стекол, коллоидов, полимеров).

В качестве такового использовалось пористое стекло, в объеме которого был осуществлен синтез наноразмерных частиц оксидов кобальта (II) и никеля (II). Пористые стекла (ПС), имеющие радиусы пор, надежно регулируемые в диапазоне значений $R = 2 \div 10$ нм, представляют широкие возможности для исследования веществ в наноразмерном состоянии. Неисследованной остается специфика электропроводности в случае малого числа атомов (1015-1016 ат/см^2), «слагающих» оксиды *d*-элементов на начальной стадии заполнения ими кремнеземной поверхности носителя. Вместе с тем определение характера изменения проводимости в ряду систем, не обладающих сформированной зонной структурой, представляя самостоятельный интерес, может прояснить принципиальный вопрос о форме существования и особенностях размера нанесенных оксидов.

Модифицирование стекол оксидами никеля (II) и кобальта (II) осуществляли путем диффузионной пропитки пластин водными растворами нитратов кобальта (II) и никеля (II) с концентрацией 0,5-1,5 М, последующего обезвоживания (120 °С) и термического разложения солевых интеркалятов на воздухе при 400 °С. Циклическое повторение указанных операций позволяло реализовать планируемое «наращивание» оксидов на стенках сквозных каналов ПС, надежно регистрируемое весовым способом. Таким образом, были получены системы NiO/ПС и CoO/ПС с содержанием оксида от 0,5 до 7,0 ммоль на 1 г пористого стекла.

По данным спектроскопии удается достаточно определенно установить образование оксида кобальта (II). Так, в электронных спектрах ряда пластин CoO/ПС, полученных в отраженном диффузно-рассеянном свете (спектрофотометр СФ-10), присутствует широкая полоса поглощения с максимумом у 540-560 нм, отвечающая *d-d*-переходу $^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ двухвалентного кобальта в октаэдрическом кислородном окружении. В рентгеноэлектронных спектрах (прибор ЭС-2401, возбуждающее излучение MgK_α)

исследованных образцов, снятых в интенсивной полосе удаления внутренних 2*p*-электронов кобальта, наблюдали максимум счета с энергией связи в интервале значений 781,5-782,0 эВ, характерных для CoO.

Максимум поглощения при $\lambda = 710$ нм соответствует одной из трех полос, типичных для катиона Ni^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении, и обусловлен разрешенным по спину электронным переходом $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$. Вторая полоса, отвечающая переходу $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{lg}(P)$, имеет максимум около 400 нм, положение которого также отвечает литературным данным ($\lambda = 395$ нм). Октаэдрическая координация никеля (II) по кислороду хорошо сохраняется на всех стадиях термолиза соли. При этом, однако, быстро прогрессирует поглощение в центральной части видимого диапозона. Таким образом, уже в результате нанесения первых «порций» оксида формируется широкая бесструктурная полоса, захватывающая всю видимую область. Тем не менее, о нахождении никеля в составе полиэдров $[NiO_6]$ можно судить по слабо выраженной особенности при 700 нм. Природа наблюдаемого уширения спектра не вполне ясна и может быть связана как с усилением электронно-колебательных взаимодействий в твердой фазе, так и частичным $3d_\pi$-$2p_\pi$-сопряжением электронов по связям Ni – O – Ni в низкоразмерных кластерах оксида никеля.

Размерность частиц (от единиц до десятков формальных единиц), их эффективная плотность, термическая и гидролитическая устойчивость, преимущественный рост в тангенциальном направлении установлен с использованием весовых, адсорбционных, спектральных и эмпирических измерений. Увеличение числа и размера наночастиц оксида никеля (II) и кобальта (II) приводит к образованию монослоя, регистрируемого по скачкам плотности и электропроводимости.