

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

УДК 544.723

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ПИРОГЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

**П.П. Горбик, В.М. Гунько, В.И. Зарко, О.А. Мищук, О.А. Спивак,
Е.В. Гончарук, Л.С. Андрийко, И.И. Геращенко, А.А. Чуйко**

*Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164*

Определены поверхностные концентрации: оксида алюминия в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, диоксида титана в $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, оксида алюминия и диоксида титана в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Показано, что для $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ наблюдается нелинейное изменение содержания второго компонента системы в поверхностном слое. Для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ установлена корреляция между элементным составом на поверхности и в объеме, и показано, что в поверхностном слое происходит существенное уменьшение концентрации атомов кремния и увеличение концентрации атомов титана. Отличия в поверхностной структуре трехкомпонентных наноконкомпозитов в сравнении с двухкомпонентным связаны с существенным влиянием поверхностной концентрации атомов алюминия на элементный состав и структуру поверхностного слоя $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Показано, что нелинейные изменения поверхностной концентрации алюминия и титана приводят к согласованным изменениям адсорбционной способности и биологической активности нанооксидов.

Surface content of oxides was determined for the systems: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA), $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (ST) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (AST). Nonlinear changes in the surface content of oxides were shown to occur for all the systems. The differences in the surface structure of AST in comparison with SA and ST samples are due to the strong effect of the surface alumina content on the composition and the structure of the surface layer of AST. Nonlinear changes in the surface content of alumina and titania lead to corresponding changes in the adsorption capability and bio – activity of nanooxides.

Вступление

Исследования, проводимые в Институте химии поверхности НАН Украины под руководством академика НАН Украины А.А. Чуйко, всегда характеризовались практической направленностью на создание новых материалов. Одним из таких направлений был синтез смешанных высокодисперсных систем $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ на Калушском опытно-экспериментальном заводе ИХП НАН Украины (Ивано-Франковская обл.) по новейшей в те годы пирогенной технологии.

Талант А.А.Чуйко как ученого опередил время. Актуальные в настоящее время наноконкомпозиты впервые были получены в начале 80-х годов прошлого столетия в УССР. В дальнейшем на Калушском заводе были синтезированы системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (90-е годы). Отсутствие в то время экспериментальных возможностей

прецизионного изучения состава поверхности задержало исследования, и только в наши дни эта задача была успешно решена.

Высокодисперсные оксиды (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), полученные методом пирогенного синтеза, относятся к наноматериалам, поскольку размеры их первичных частиц составляют 5-50 нм. Физико-химические свойства нанокompозитов на основе кремнезема зависят от морфологии частиц и элементного состава их поверхностного слоя. Для смешанных пирогенных оксидов: алюмокремнеземов (АК), титанокремнеземов (ТК) и алюмотитанокремнеземов (АТК) характерно образование на поверхности брэнстедовских кислотных мостиков Al-O(H)-Si , Al-O(H)-Ti и Ti-O(H)-Si [1], концентрация которых зависит от содержания Al_2O_3 и TiO_2 . В зависимости от условий предварительной подготовки АК, ТК или АТК могут проявлять льюисовскую кислотность, за которую ответственны неполнокоординированные атомы Al или Ti [1, 2]. Различия в строении активных центров поверхности АК, ТК и АТК обуславливают наличие центров с N_0 от $-3,0$ до $+6,8$ [3, 4]. Набор активных центров на поверхности этих нанокompозитов определяет их сорбционные свойства по отношению к низкомолекулярным (вода, азот, ионы металлов) [5] и высокомолекулярным (например, белки) соединениям [6, 7].

Методы

Оже-спектроскопия. Образцы нанокompозитов (табл. 1 и 2) исследовали методом электронной растровой микроскопии и электронной оже-спектроскопии [8-10] с помощью сверхвысоковакуумного оже-микрзонда марки JAMP-10S фирмы JEOL.

Методом электронно-растровой микроскопии (энергия электронного пучка 5 кэВ, ток пучка $2 \cdot 10^{-10}$ А, диаметр пучка 0,05-0,1 мкм) определяли области, наиболее характерные и оптимальные для оже-спектральных исследований. Дифференциальные оже-спектры $E \cdot dN(E)/dE$ регистрировали с помощью энергоанализатора типа “цилиндрическое зеркало” при разрешающей способности по энергии оже-электронов $\Delta E/E=0,7\%$, амплитуде модуляции напряжения на энергоанализаторе 4 В, напряжении на каналотроне 2,5 кВ и постоянной времени тракта усиления 1 с. Оже-спектры регистрировали в режиме автоматической записи с шагом 1 эВ с помощью программы фирмы JEOL.

Порошки нанокompозитов для исследования готовили в матрице индия и для анализа отбирались спектры, на которых интенсивности линий индия и углерода были минимальными. Было установлено, что присутствие углерода связано с его наличием в матрице индия. Следует отметить, что для большинства систем типа $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ удалось получить оже-спектры с минимальными интенсивностями линий индия и углерода, что свидетельствует о возможности исследования образцов большей толщины в сравнении с нанокompозитами типа $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. Это объясняется влиянием именно диоксида титана, электропроводность которого значительно превышает электропроводность диоксида кремния и оксида алюминия.

Для уменьшения влияния формы спектральной линии кислорода, учитывая ее разную симметрию для разных нанокompозитов [9, 11], при расчете концентраций элементов использовали отрицательную часть дифференциальной линии кислорода I_- и соответственно откорректированный фактор относительной чувствительности. С целью исследования ближней структуры анионной подрешетки поверхностного слоя анализировали симметрию спектральной линии кислорода, рассчитывая критерий симметрии ее формы s :

$$s = I_+ / I_- ,$$

где I_+ и I_- – амплитуды положительной и отрицательной частей дифференциальной линии кислорода.

Адсорбция ионов тяжелых металлов. Адсорбцию ионов тяжелых металлов на поверхности АК, ТК и АТК исследовали при pH = 3-10 с помощью автоматической титрующей системы DOSIMAT при концентрации ионов свинца и никеля $C = 0,001$ М. В качестве радиоактивной метки использовали изотопы $^{210}\text{Pb(II)}$ и $^{59}\text{Ni(II)}$, γ -радиоактивность которых определяли с помощью спектрометра Beckman Gamma 5500В. Исследования проводили в растворе электролита NaClO_4 (0,001 М). Величину pH регулировали с помощью 0,1 М растворов HCl и NaOH.

Материалы. Материалы были синтезированы на Калушском заводе ИХП НАН Украины. Исследовали образцы АК с различным содержанием Al_2O_3 (АК1, АК3, АК8, АК23, АК30 и АК75, содержащие соответственно 1, 3, 8, 23, 30 и 75 % мас. Al_2O_3). Удельная поверхность этих образцов, измеренная по методу БЭТ, равнялась соответственно 207, 188, 308, 353, 180 и 85 $\text{м}^2/\text{г}$. Исследовали также образцы ТК с различным содержанием TiO_2 (ТК2, ТК9, ТК14, ТК20, ТК40, ТК65 и ТК94, содержащие соответственно 2, 9, 14, 20, 40, 65 и 94% мас. TiO_2) и с удельной поверхностью 77, 238, 177, 86, 109, 34 и 30 $\text{м}^2/\text{г}$. Характеристики образцов АТК с различным содержанием оксида алюминия и диоксида титана приведены в табл. 3. Кроме того, исследовали индивидуальные пирогенные оксиды SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 с удельной поверхностью 312, 50 и 140 $\text{м}^2/\text{г}$.

Состав поверхности нанокompозитов системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Известно, что для диэлектриков определение элементов с атомной долей менее 1% является весьма проблематичным вследствие эффектов, обусловленных накоплением заряда на диэлектрических частицах. Особенно это относится к элементам с низким фактором относительной чувствительности g_i и спектральными линиями с энергией >500 эВ.

Таблица 1. Характеристики нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

| № | $S_{\text{уд}}$ $\text{М}^2/\text{г}$ | Массовая доля Al_2O_3 , % | Поверхностная атомная доля элементов, % | | | | |
|---|--|--|---|---------|------------------|------|-----|
| | | | Al(Al-O) | Si(SiO) | Si (Si-Si, SiAl) | O | Cl |
| 1 | 312 | 0 | 0 | 30,2 | 0 | 65,8 | 4,0 |
| 2 | 207 | 1 | 6,2 | 6,5 | 62,4 | 23,5 | 1,4 |
| 3 | 188 | 3 | 27,7 | 29,6 | -- | 36,0 | 6,8 |
| 4 | 308 | 8 | 29,5 | 16,2 | 18,7 | 34,9 | 0,7 |
| 5 | 353 | 23 | 11,9 | 37,0 | -- | 50,1 | 1,0 |
| 6 | 180 | 30 | 1,3 | 51,6 | -- | 47,1 | -- |
| 7 | 85 | 75 | 34,1 | 4,6 | 4,7 | 56,6 | -- |
| 8 | 140 | 100 | 39,0 | 0 | 0 | 57,2 | 3,8 |

Учитывая, что низкоэнергетические линии Si и Al LVV-серии характеризуют значительно более тонкий слой (толщиной $\approx 0,5$ нм) поверхности в сравнении с линиями KLL-серии, и принимая во внимание возможность отдельной регистрации оксидной и частично восстановленной фаз вследствие отличия в энергетическом положении соответствующих низкоэнергетических линий [9], а также лучшее соотношение сигнал/шум в низкоэнергетическом диапазоне, детальные оже-спектральные исследования и количественные оценки относительных концентраций элементов были сделаны в диапазоне от 0 до 600 эВ (рис. 1 и 2).

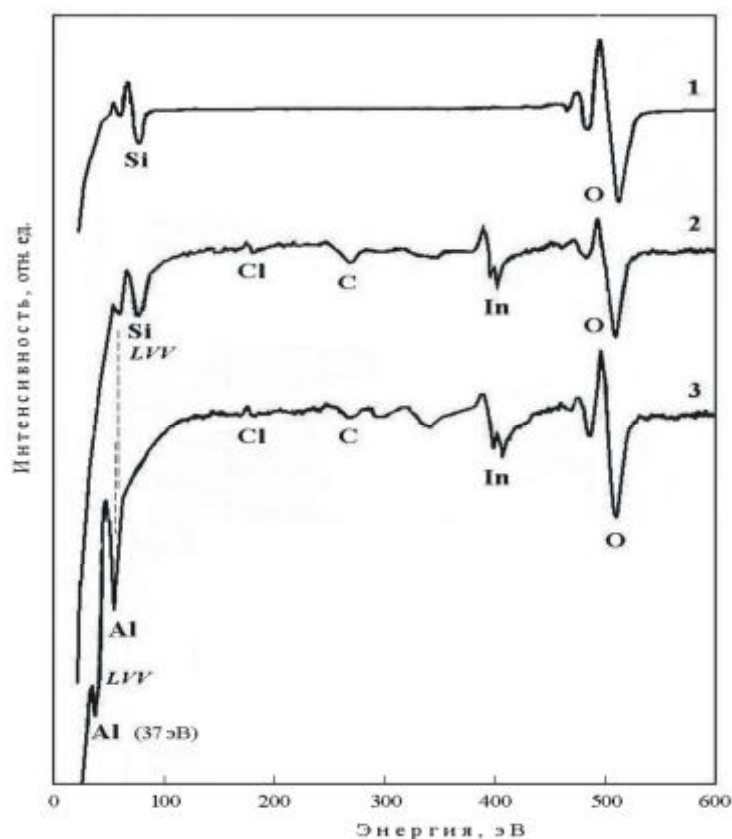


Рис. 1. Дифференциальные оже-спектры (0-600 эВ): 1 – пленки SiO_2 , выращенной на поверхности пластины монокристаллического кремния; 2 - впрессованного в матрицу индия высокодисперсного SiO_2 ; 3 – впрессованного в матрицу индия высокодисперсного Al_2O_3 .

Вследствие того, что в оже-спектрах *LVV*-линии кремния и алюминия частично перекрываются, расчет концентрации Al проводили по низкоэнергетической *LVV*-линии 37 эВ. Это позволило рассчитать поверхностную концентрацию Al для образцов АК с малым его содержанием (см. рис. 2), а известный эффект сильного химического сдвига *LVV*-линии кремния позволил рассчитать концентрацию Si как в оксидной, так и в частично восстановленной фазах [8-10]. Анализ оже-спектров свидетельствует об одновременном существовании на поверхности исследованных образцов обеих этих фаз. Поверхностное же содержание алюминия носит экстремальный характер, и при малых общих концентрациях поверхностная концентрация Al_2O_3 значительно выше и соответствует 75% от C_{Al} на поверхности чистой Al_2O_3 (см. рис. 3).

Таким образом, концентрация оксида алюминия в поверхностном слое пироженных алюмокремнеземов является нелинейной функцией общей концентрации Al_2O_3 в АК, что обуславливает резкое отличие физико-химических свойств АК1 (1% Al_2O_3 ,) и АК3 (3 % Al_2O_3 ,) от исходного высокодисперсного кремнезема.

Состав поверхности нанокompозитов системы SiO_2 - TiO_2

Характерные оже-спектры нанокompозитов SiO_2 - TiO_2 (ТК) (табл. 2) приведены на рис. 4, а, б. Кроме линий индия и углерода, в спектрах регистрируются также линии следующих элементов: кремния, титана, кислорода и хлора. Присутствие хлора обусловлено особенностью метода синтеза (ТК синтезированы из тетрахлоридов кремния и титана).

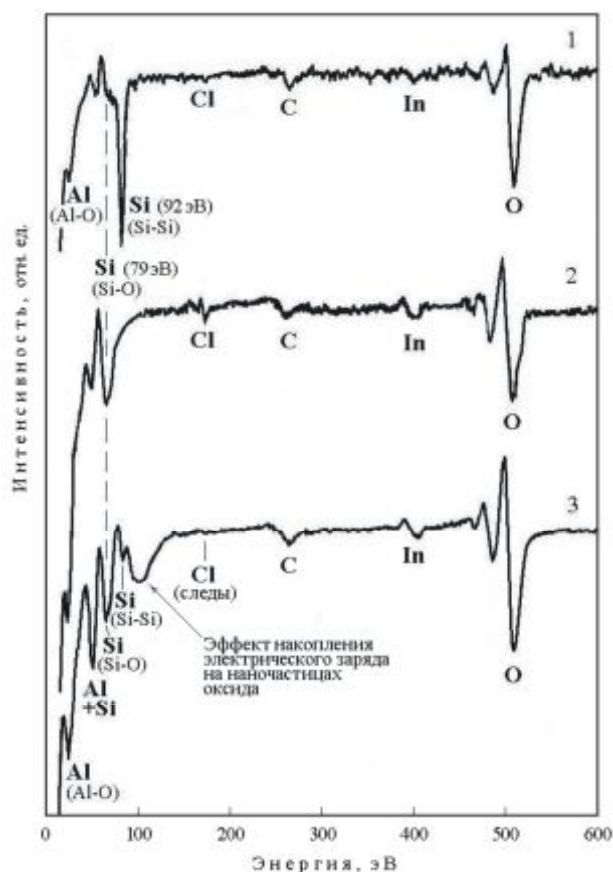


Рис. 2. Дифференциальные оже-спектры (0-600 эВ) образцов АК с малой концентрацией Al_2O_3 : 1 – АК1; 2 – АК3; 3 – АК8.

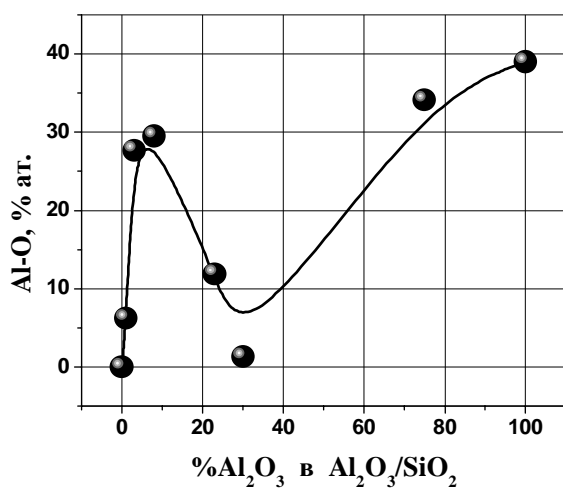


Рис. 3. Зависимость концентрации алюминия на поверхности пирогенных алюмо-кремнеземов.

Концентрации элементов в поверхностном слое $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ приведены в табл. 2. При расчетах концентраций элементов в поверхностном слое ТК состав металлической матрицы (In, C) не учитывали. Расчет концентрации титана проводили по *LMM*-линии 418 эВ Ti, а кремния – по *LVV*-линии Si.

Табл. 2. Характеристики нанокompозитов SiO₂-TiO₂.

| № | Общая массовая доля TiO ₂ , % | Удельная поверхность, м ² /г | Поверхностная атомная доля элементов, % | | | |
|---|--|---|---|----------|------|-----|
| | | | Ti | Si(Si-O) | O | Cl |
| 1 | 0 | 312 | 0 | 30,2 | 65,8 | 4,0 |
| 2 | 2 | 77 | 4,3 | 40,1 | 53,8 | 1,8 |
| 3 | 9 | 238 | 7,1 | 26,4 | 66,4 | -- |
| 4 | 14 | 137 | 7,8 | 39,6 | 49,1 | 3,5 |
| 5 | 20 | 86 | 6,5 | 36,9 | 52,3 | 4,3 |
| 6 | 40 | 109 | 7,4 | 32,3 | 60,3 | -- |
| 7 | 65 | 34 | 14,4 | 29,6 | 54,2 | 1,8 |
| 8 | 94 | 30 | 30,9 | 3,4 | 64,0 | 1,7 |
| 9 | 100 | 50 | 31,5 | 0 | 68,5 | -- |

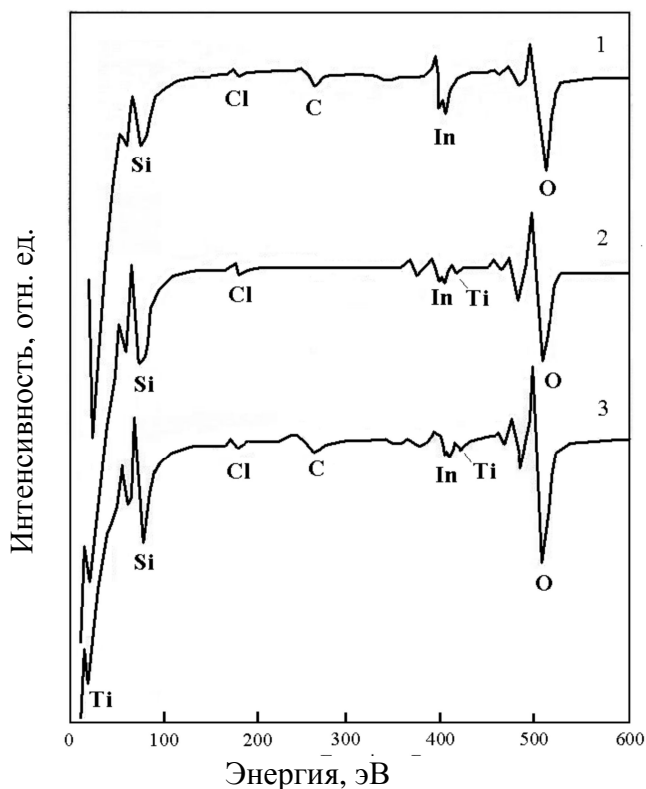


Рис. 4. Дифференциальные оже-спектры: 1 – впрессованного в матрицу индия высокодисперсного SiO₂ (образец 1, табл. 2.); 2 и 3 – порошки нанокompозитов SiO₂-TiO₂ (в матрице In) с относительно низким содержанием TiO₂ (образцы 2 и 5 соответственно).

Анализ химического сдвига *L*VV-линии кремния свидетельствует о том, что в поверхностном слое SiO₂-TiO₂ атомы кремния находятся только в оксидной фазе, т. е. во всех спектрах ТК отсутствует *L*VV-линия 92 эВ, которая характерна для восстановленного кремния [8-10].

Полученные данные свидетельствуют об уменьшении поверхностной концентрации кислорода на 18-25% в SiO₂-TiO₂, начиная с низких концентраций TiO₂ (по сравнению с кремнеземом (рис. 6)).

Минимальная поверхностная концентрация кислорода наблюдается в диапазоне концентраций TiO_2 14-20%. Дальнейшее увеличение общего содержания TiO_2 способствует равномерному увеличению концентрации кислорода на поверхности частиц ТК до значений, характерных для стехиометрического TiO_2 .

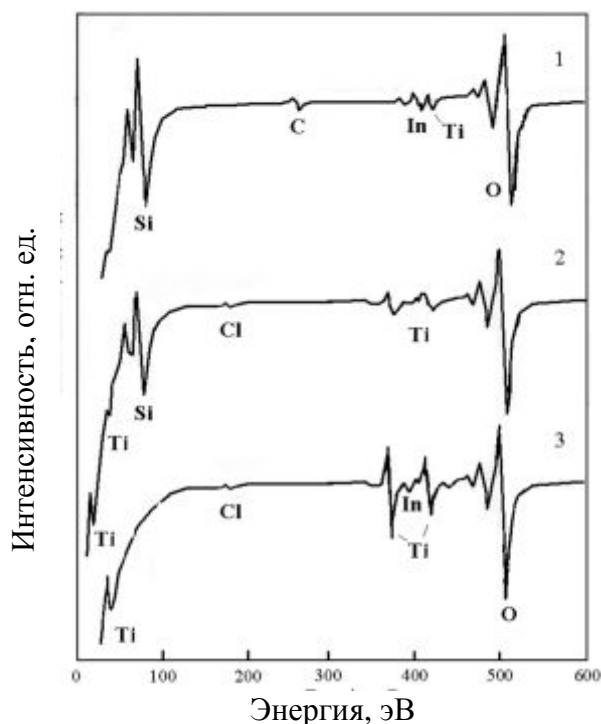


Рис. 5. Дифференциальные оже-спектры: 1 и 2 – впрессованных в матрицу индия $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с высоким содержанием TiO_2 (соответственно образцы 6 и 7); 3 – пирогенный TiO_2 в матрице In (образец 9).

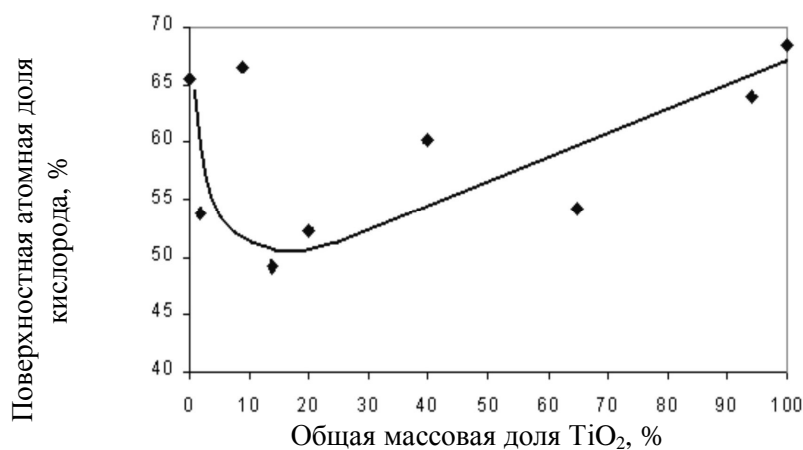


Рис. 6. Зависимость концентрации кислорода в поверхностном слое нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ от общего содержания TiO_2 .

Рис. 7 иллюстрирует зависимость концентрации Si и Ti на поверхности нанокompозита от общего содержания TiO_2 . Сопоставление этих данных с рис. 6 позволяет сделать вывод о существовании обратной корреляции между изменением концентрации кислорода и кремния. Кроме того, подобная корреляция касается также и отмеченных значительных отклонений от общих тенденций (например, образец 3). В общем поверх-

ность исследованных нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, в сравнении с их объемом, обеднена на кислород (рис. 7, кривая 1) и обогащена на кремний (рис. 7, кривая 2), что обусловлено методом исследований, приводящим к некоторому восстановлению поверхности.

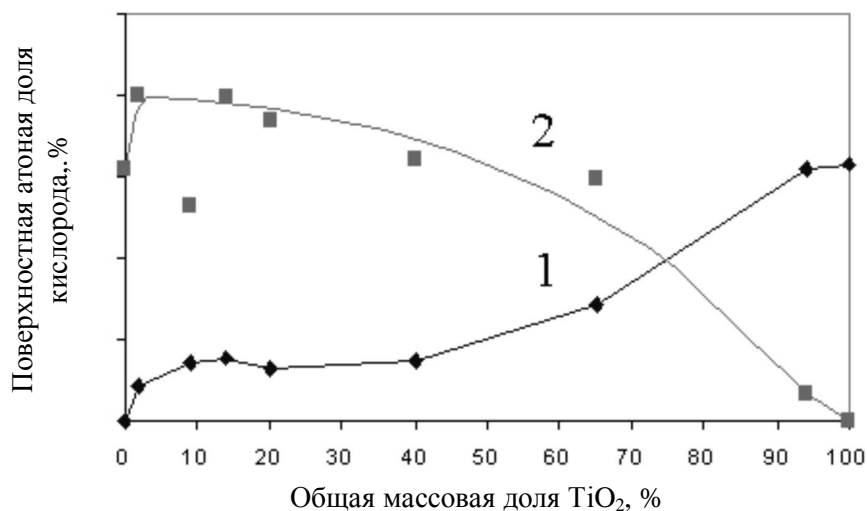


Рис. 7. Зависимость концентрации титана (1) и кремния (2) в поверхностном слое $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ от общего содержания TiO_2 .

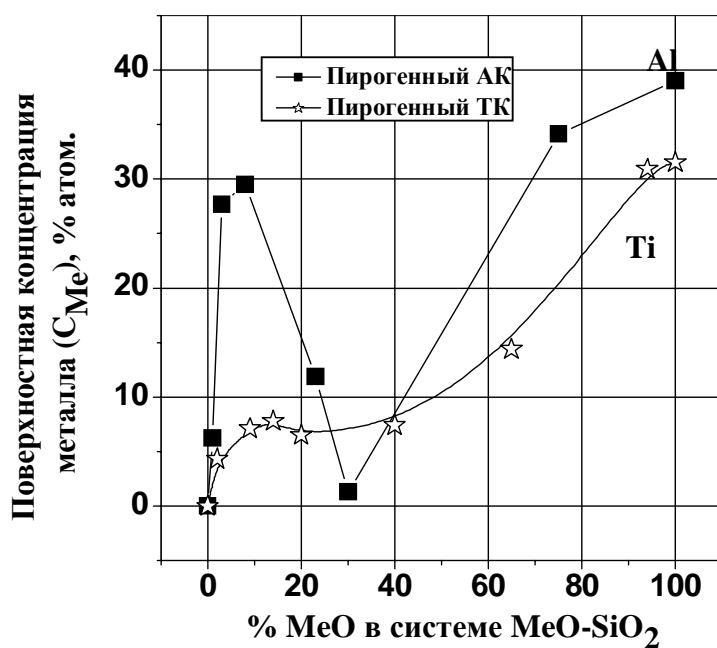


Рис. 8. Зависимость концентрации атомов Ti и Al на поверхности пирогенных систем ТК и АК от общей концентрации фазы MeO_x .

Состав поверхности нанокompозитов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Характерные оже-спектры впрессованных в матрицу индия образцов нанокompозитов приведены на рис. 9. Как правило, в спектрах регистрируются линии кремния, алюминия, титана, кислорода, хлора, кальция, индия и углерода. Следует отметить, что для нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ были получены спектры с минимальными интенсивностями линий, которые отвечают элементам поверхности матрицы In (линии индия и углерода). Это стало возможным вследствие отсутствия заряда на исследуемых образ-

цах, который обычно появляется под действием первичного пучка электронов, что, вероятно, объясняется электропроводностью диоксида титана, который входит в состав систем ATK. Это дало возможность исследовать образцы такой толщины, которая достаточна для эффективного экранирования Оже-электронов поверхности металлической матрицы.

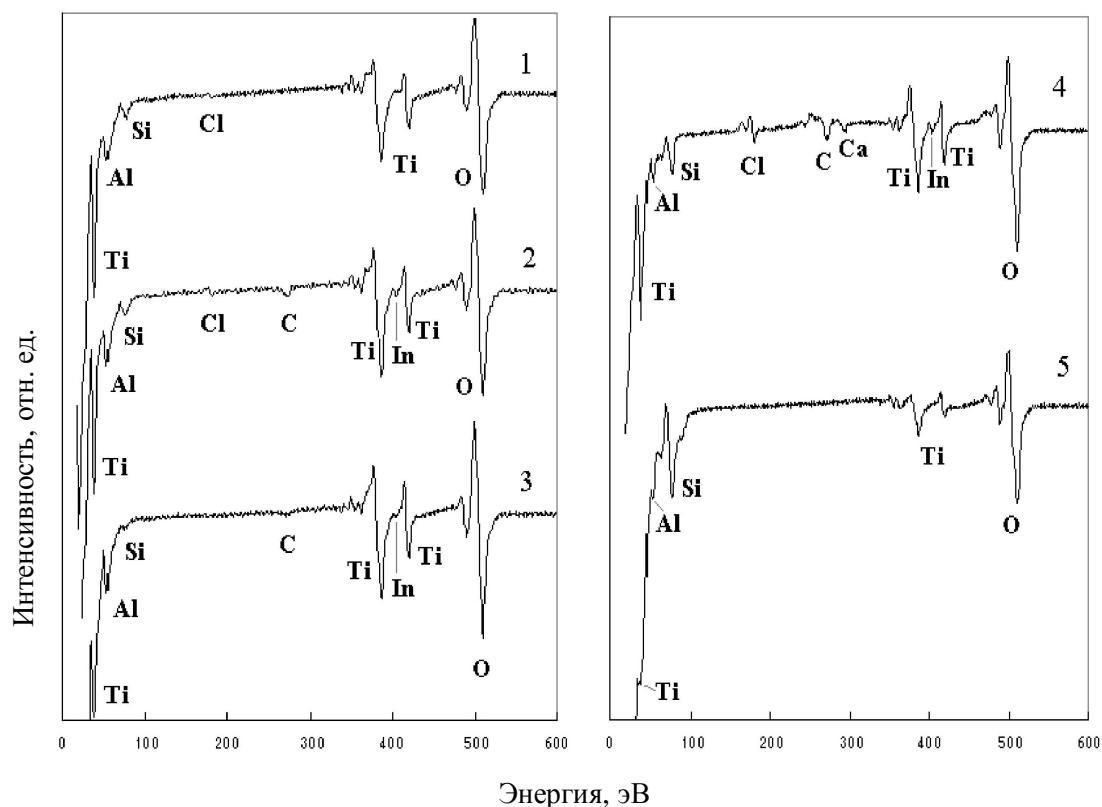


Рис. 9. Дифференциальные оже-спектры подготовленных нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Спектры пронумерованы в направлении увеличения объемной концентрации Al_2O_3 для образцов: 1 – 6, 2 – 5, 3 – 4, 4 – 3; 5 – 2.

Анализ химического сдвига *L_{VV}*-линии кремния свидетельствует о том, что в поверхностном слое ATK атомы кремния находятся только в оксидной фазе. Спектры (рис. 9) свидетельствуют о нелинейном распределении компонентов поверхностного слоя нанокompозитов ATK вследствие изменения содержания оксидов алюминия и титана. Количественные значения концентраций элементов в поверхностном слое приведены в табл. 3.

Рассмотрим закономерности формирования анионной подрешетки поверхностного слоя нанокompозитов (рис. 10). На поверхности ATK регистрируется существенно меньшая концентрация кислорода в сравнении с пироженным кремнеземом (образец 1) или пироженным диоксидом титана (образец 7). Зависимость концентрации кислорода от концентрации диоксида титана в структуре нанокompозита ATK подобна соответствующей нелинейной зависимости для двухкомпонентной наносистемы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Вместе с тем, анализ симметрии спектральной линии кислорода (табл. 5) свидетельствуют об изменении характеристик рассеяния оже-электронов кислорода в поверхностном слое нанокompозитных образцов 4-6. Для $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в диапазоне объемных концентраций TiO_2 от 65 до 94% критерий симметрии линии кислорода *s* не превышал значения 0,6. С другой стороны, в поверхностном слое образцов 2-6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ максимальное значение критерия *s* находится в пределах 0,74-0,78 и коррелирует с максимальной концентрацией атомов алюминия (табл. 4 и 5) вследствие иного соотношения O/Al в

Al₂O₃, чем в TiO₂ или SiO₂. Оксид алюминия значительно сильнее влияет на формирование катионной подсистемы поверхностного слоя АТК. Зависимость концентрации катионов в поверхностном слое от общего содержания диоксида титана приведена на рис. 11.

Табл. 3. Характеристики нанокompозитов Al₂O₃-SiO₂-TiO₂

| Образец | Общая массовая доля SiO ₂ , % | Общая массовая доля TiO ₂ , % | Общая массовая доля Al ₂ O ₃ , % | Удельная поверхность, м ² /г |
|---------|--|--|--|---|
| 1 | 100 | 0 | 0 | 312 |
| 2 | 28 | 50 | 22 | 38 |
| 3 | 8 | 71 | 21 | 74 |
| 4 | 6 | 82 | 12 | 39 |
| 5 | 4 | 87 | 9 | 42 |
| 6 | 8 | 88 | 4 | 39 |
| 7 | 0 | 100 | 0 | 50 |
| 8 | 0 | 0 | 100 | 140 |

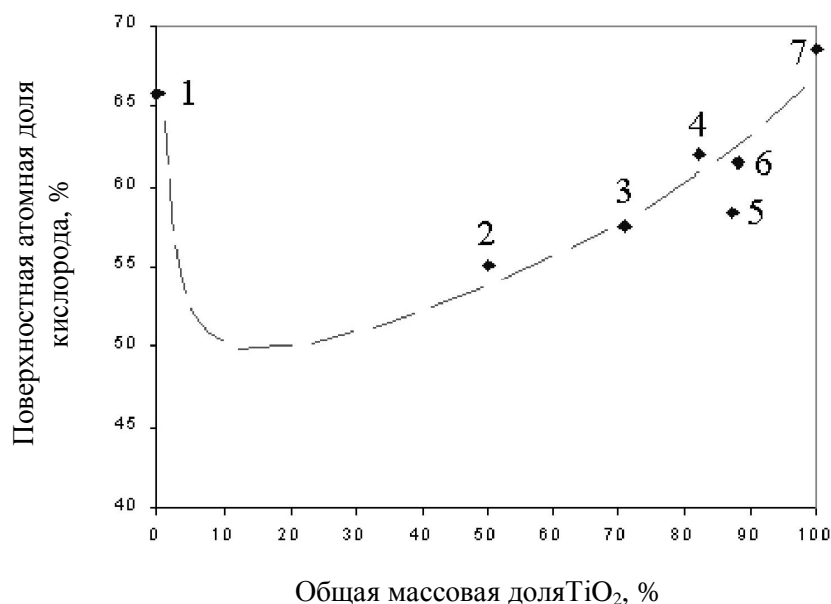


Рис. 10. Зависимость концентрации кислорода в поверхностном слое нанокompозитов Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ от общего содержания диоксида титана (цифрами обозначены номера образцов). Штриховыми линиями изображена зависимость, полученная для нанокompозитов системы SiO₂-TiO₂.

Анализ симметрии спектральной линии кислорода (табл. 5) свидетельствуют об изменении характеристик рассеяния оже-электронов кислорода в поверхностном слое нанокompозитных образцов 4-6. Для SiO₂-TiO₂ в диапазоне объемных концентраций TiO₂ от 65 до 94% критерий симметрии линии кислорода *s* не превышал значения 0,6. С другой стороны, в поверхностном слое образцов 2-6 Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ максимальное значение критерия *s* находится в пределах 0,74-0,78 и коррелирует с максимальной концентрацией атомов алюминия (табл. 4 и 5) вследствие иного соотношения O/Al в Al₂O₃, чем в TiO₂ или SiO₂. Оксид алюминия значительно сильнее влияет на формирование катионной подсистемы поверхностного слоя АТК. Зависимость концентрации катионов в поверхностном слое от общего содержания диоксида титана приведена на рис. 11.

Табл. 4. Элементный состав поверхностных слоев $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

| Образец | Общая массовая доля TiO_2 , % | Общая массовая доля $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, % | Поверхностная атомная доля элементов, % | | | | | |
|---------|--|--|---|------|------|------|-----|-----|
| | | | Si(Si-O) | Al | Ti | O | Cl | Ca |
| 1 | 0 | 0 | 30,2 | 0 | 0 | 65,8 | 4,0 | 0 |
| 2 | 50 | 72 | 32,1 | 0,7 | 11,1 | 55,1 | 1,0 | 0 |
| 3 | 71 | 92 | 10,2 | 2,7 | 24,9 | 57,6 | 3,8 | 0,9 |
| 4 | 82 | 94 | 0,3 | 5,8 | 31,9 | 62,0 | 0 | 0 |
| 5 | 87 | 96 | 3,8 | 5,4 | 30,8 | 58,4 | 1,6 | 0 |
| 6 | 88 | 92 | 5,3 | 4,8 | 27,7 | 61,5 | 0,7 | 0 |
| 7 | 100 | 100 | 0 | 0 | 31,5 | 68,5 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 100 | 0 | 39,0 | 0 | 57,2 | 3,8 | 0 |

Табл. 5. Свойства анионной подрешетки поверхностных слоев системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

| Образец | Общая массовая доля TiO_2 , % | Отношение* концентраций кислорода и металлов, $\text{O}/(\text{Ti}+\text{Al}+\text{Si})$ | Симметричность дифференциальной линии кислорода, $s = I_+ / I_-$ |
|---------|--|--|--|
| 1 | 0 | 2,18 | 0,39 |
| 2 | 50 | 1,25 | 0,62 |
| 3 | 71 | 1,53 | 0,63 |
| 4 | 82 | 1,63 | 0,74 |
| 5 | 87 | 1,46 | 0,77 |
| 6 | 88 | 1,62 | 0,78 |
| 7 | 100 | 2,17 | 0,65 |
| 8 | 0 | 1,47 | 0,81 |

*¹) Рассчитано по данным табл. 4.

Можно сделать вывод, что по сравнению с нанокompозитами $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ появление алюминия в высокодисперсных системах $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к существенному уменьшению концентрации атомов кремния на поверхности системы АТК и, соответственно, увеличению концентрации атомов титана.

Таким образом, обнаружено нелинейное распределение элементного состава в поверхностном слое нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученных методом пирогенного синтеза. Установлена корреляция между элементным составом на поверхности и в объеме нанокompозитов АТК (рис. 12). Отличия в поверхностной структуре трехкомпонентных нанокompозитов в сравнении с двухкомпонентными связаны с существенным влиянием поверхностной концентрации атомов алюминия на элементный состав и структуру поверхностного слоя АТК. Показано, что в диапазоне общего содержания

оксида алюминия в нанокompозитах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ от 0 до 22% концентрация его атомов в поверхностном слое проходит через максимум. Увеличение поверхностной концентрации атомов алюминия коррелирует с увеличением поверхностной концентрации атомов титана и уменьшением относительной концентрации атомов кремния. Увеличение поверхностной доли атомов алюминия до 6% способствует почти полному вытеснению атомов кремния с поверхности АТК, а также способствует существенному увеличению поверхностной концентрации атомов титана (на 35-40% в максимуме по сравнению с системой $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$).

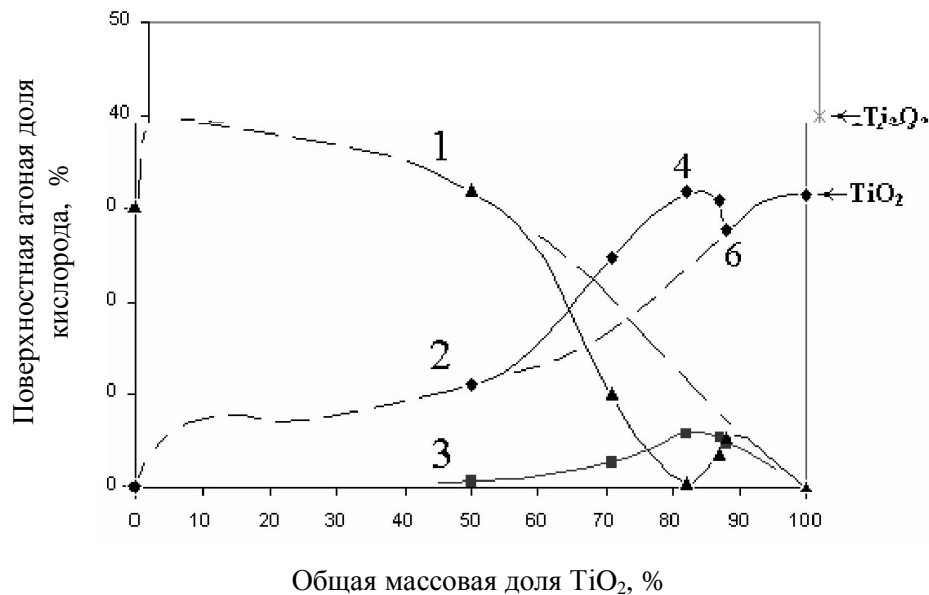


Рис. 11. Зависимость концентраций кремния (1), титана (2) и алюминия (3) в поверхностном слое нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ от общего содержания диоксида титана в структуре. Цифрами 4 и 6 обозначены номера образцов, которым отвечают точки зависимости. Штриховыми линиями изображены зависимости, полученные для нанокompозитов системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

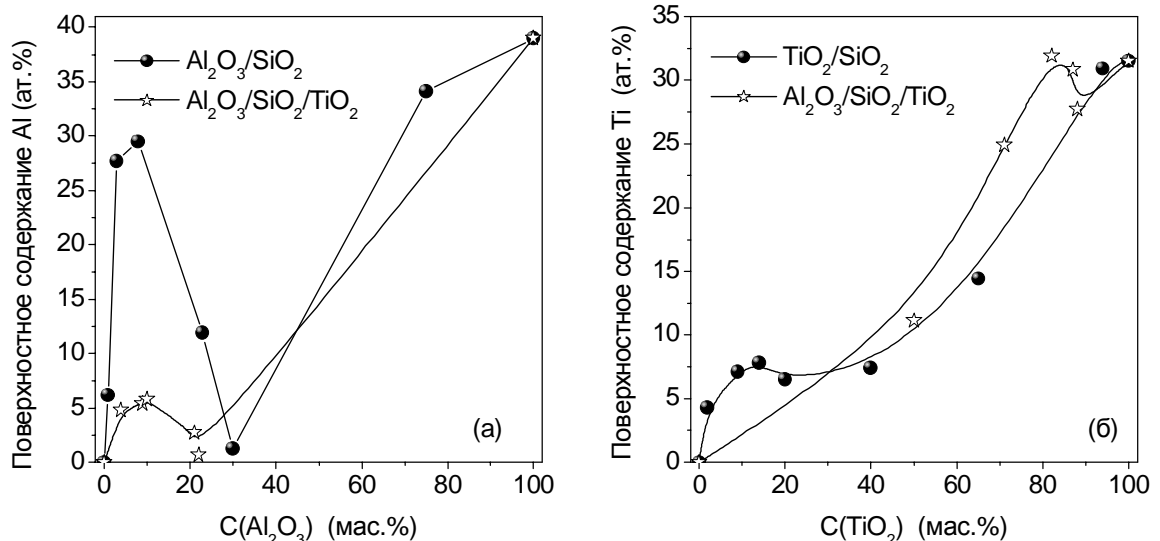


Рис. 12. Соотношение между содержанием оксида ((а) Al_2O_3 и (б) TiO_2) и поверхностным содержанием металла ((а) Al и (б) Ti) для пирогенных оксидов: (а) АК и АТК, (б) ТК и АТК, граничные точки соответствуют (а) кремнезему и оксиду алюминия, (б) кремнезему и диоксида титана.

Влияние состава поверхности на физико-химические свойства нанокмползитов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Взаимосвязь элементного состава поверхностного слоя и физико-химических характеристик пирогенных систем $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ хорошо иллюстрируют приведенные ниже зависимости. Известно, что заряд на поверхности оксида в водной среде зависит от природы ее функциональных групп и pH среды. Образование заряда на поверхности оксидов SiO_2 , TiO_2 или Al_2O_3 можно представить протонированием или депротонированием гидроксидов:



где $\text{Me}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}$. В точке нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) концентрация $(\text{Me-O}^-) = (\text{Me-OH}_2^+)$. Это означает, что при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ на поверхности преобладают центры (Me-OH_2^+) , а при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ - центры (Me-O^-) .

Изоэлектрические точки (ИЭТ) для индивидуальных оксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) хорошо известны. Для SiO_2 $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}=2,2$; для TiO_2 $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 6,0$; а для Al_2O_3 $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 9,8$ [12]. Для смешанных оксидных систем $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (ТК) и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (АК) ИЭТ должны находиться между ИЭТ SiO_2 и ИЭТ TiO_2 (или Al_2O_3). Однако для ТК и АК, синтезированных по пирогенной технологии, измеренные ИЭТ систем АК и ТК имеют значения ниже, чем для SiO_2 [12], причем при любых концентрациях TiO_2 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 40\%$.

В кислой среде на поверхности ТК и АК должны преобладать положительно заряженные центры (Me-OH_2^+) , рост концентрации которых приведет к изменению дзета-потенциала ТК и АК. Изменение дзета-потенциала обусловлено и тем, что на поверхности частиц ТК (или АК) находится большее, чем из стехиометрических соотношений, количество атомов титана (рис. 12) или алюминия [11], причем часть этих атомов образует титано(алюмо)силоксановые мостики, которые по своей природе являются кислыми брэнстедовскими центрами на Si-O(H)-Ti , Si-O(H)-Al [12].

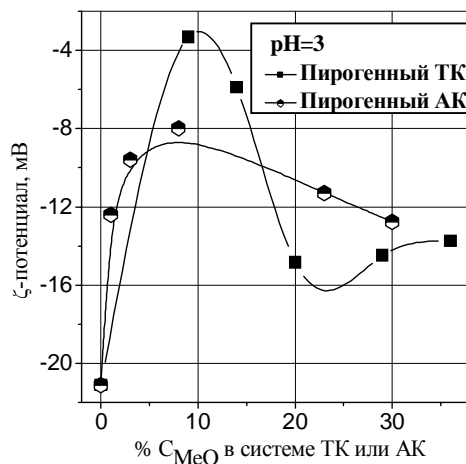


Рис. 13. Изменение ζ – потенциала систем АК и ТК от общего содержания оксида алюминия и диоксида титана в них при $\text{pH} = 3$.

Действительно, сравнение кривых изменения величины дзета-потенциала при $\text{pH}=3$ для пирогенных систем ТК и АК (рис. 13) и поверхностной концентрации атомов Ti (или Al) (рис. 12) показывает, что увеличение поверхностной концентрации второй оксидной фазы в ТК или АК приводит к нелинейному изменению дзета-потенциала, причем пары кривых $\zeta(C_{\text{MeOx}})$ и $C_{\text{Me}}/C_{\text{MeOx}}$ симбатны (рис. 12, 13), а их максимумы сов-

падают. Это свидетельствует об определяющей роли поверхностных атомов титана и алюминия как в процессах адсорбции ионов тяжелых металлов (рис. 14), так и при образовании заряженных центров поверхности, которые формируют поверхностный двойной электрический слой на границе раздела фаз нанооксид–вода.

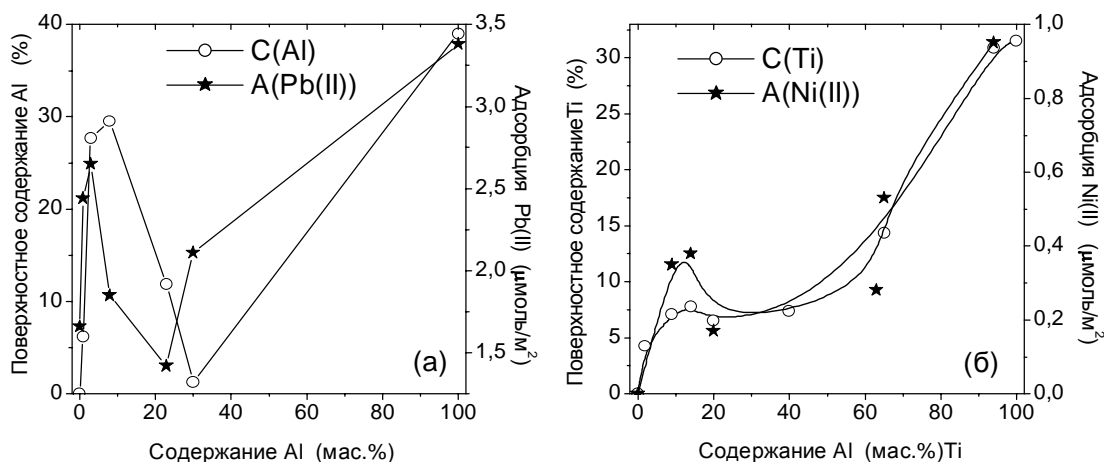


Рис. 14. Зависимость поверхностного содержания атомов (а) Al в пирогенном АК и (б) Ti в пирогенном ТК, и максимальная адсорбция ионов (а) Pb(II) и (б) Ni(II), как функция от общего содержания оксидов алюминия и титана в смешанных системах.

Сопоставление данных о величине максимальной адсорбции ионов тяжелых металлов Pb(II) и Ni(II) на поверхности систем АК и ТК с концентрацией атомов алюминия и титана на их поверхности показывает, что эти зависимости (см. рис. 14) симбатны. Следовательно, можно предположить, что основными центрами адсорбции ионов Pb(II) и Ni(II) (или их гидроксидов) в смешанных системах АК или ТК будут выступать кислые мостиковые центры типа Si-O(H)-Al или Si-O(H)-Ti [12, 13].

Наличие на поверхности смешанных систем кислых брэнстедовских центров может изменять гидрофильность их поверхности. Это должно сказываться на энтальпии смачивания этих систем. Исходя из условия минимальной поверхностной энергии при равновесии соприкасающихся сред, мерой смачивания будет уменьшение свободной поверхностной энергии при образовании межфазной поверхности между жидкостью и твердым телом. Поскольку смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии, то в процессе смачивания выделяется тепло. Следовательно, теплота смачивания может служить характеристикой способности жидкости смачивать твердое тело.

Изменение природы поверхности в смешанных системах приводит к изменению концентрации и природы активных центров, что должно отразиться на гидрофильных свойствах этих систем. Действительно, рост концентрации атомов алюминия на поверхности АК, увеличивая концентрацию кислых центров, увеличивает гидрофильность системы АК (рис. 15, а). Изменение концентрации атомов алюминия в поверхностном слое является определяющим для изменения величины энтальпии смачивания (рис. 15, а).

Аналогичные зависимости наблюдаются для изменения межфазной свободной энергии γ_s , рассчитанной по данным ЯМР-спектроскопии в системе АК – вода, и числа статистических слоев воды (n_{wl}) (рис. 15, а-б).

Подвижность протонов растет с увеличением брэнстедовской кислотности групп. Это влияет на протонную проводимость водных суспензий оксидов, исследованных методом термостимулированной деполяризации (ТСД). Увеличение поверхностной концентрации алюминия приводит к росту энергии активации протонной проводимости суспензий АК (рис. 16) вследствие известного эффекта снижения кислотности Si-O(H)-

Al с ростом $C_{Al_2O_3}$. Аналогичный результат наблюдается для АК (рис. 17), но более сложное строение поверхности приводит к более сложной зависимости E_a от C_{Al} и C_{Ti} . В целом величины E_a для суспензий ТК и АК ниже, чем для АК, поскольку TiO_2 – полупроводник и электронная подвижность его основных зарядов может стимулировать протонную проводимость в суспензии. Исходя из того, что E_a для суспензии TiO_2 выше, чем для АК и ТК, можно сделать вывод о преобладании протонной проводимости в их суспензиях.

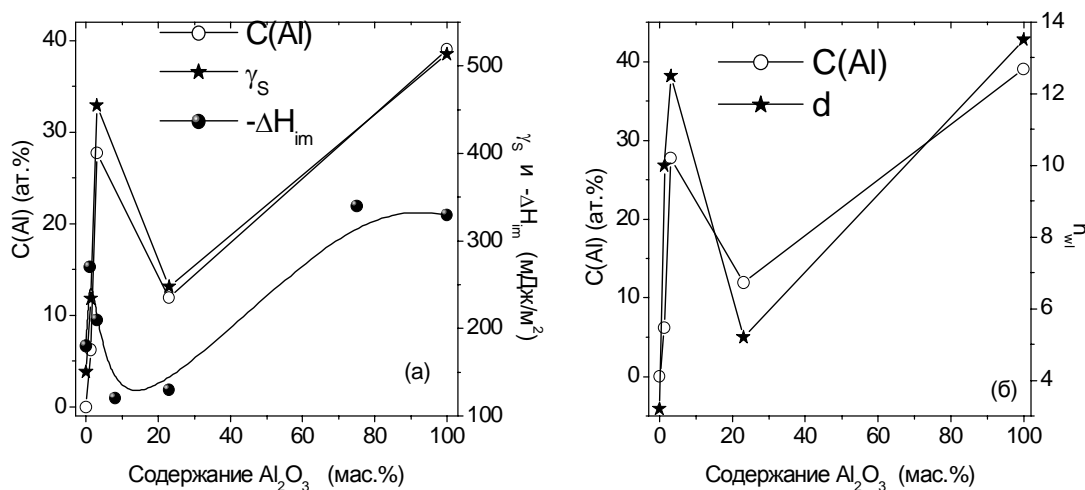


Рис. 15. Соотношение между общим содержанием оксида алюминия в образцах АК и поверхностным содержанием атомов алюминия: *a* - межфазная свободная энергия γ_s и энтальпия смачивания (ΔH_{im}), *б* - число статистических слоев воды (n_{wl}) при толщине каждого из них 0,3 нм (γ_s и n_{wl} из [14]).

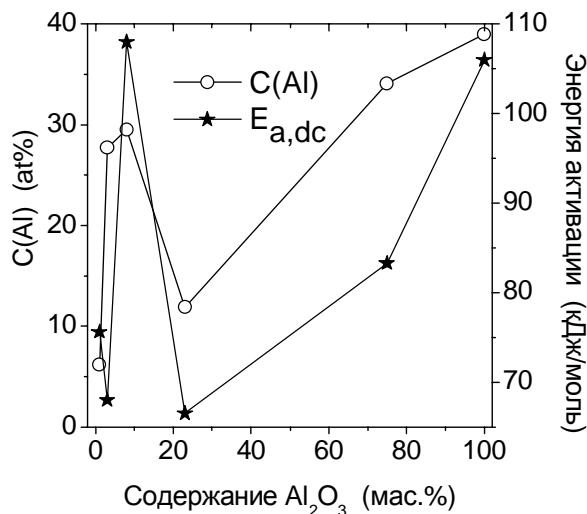


Рис. 16. Соотношение между общим содержанием оксида алюминия в образцах АК, поверхностным содержанием атомов алюминия и энергией активации протонной проводимости АК в их водных суспензиях при $C_{AK} = 3\%$.

Нелинейность изменений поверхностных свойств АК, ТК и АК от C_{MeOx} приводит к нелинейности отклика биологических систем, что было утановлено на примере гемолиза эритроцитов (рис. 18). Увеличение поверхностной концентрации Ti в ТК приводит к снижению гемолитического эффекта, который, однако, выше, чем в системе поливиниловый спирт/SiO₂ (рис. 18, *a*). В случае АК рост поверхностной концентрации алюминия вначале (АК3 и АК8) приводит к увеличению гемолитического эффекта, а затем – к снижению. Al₂O₃ дает минимальный эффект. Такой гемолитический эффект,

вызываемый АК, можно объяснить, во-первых, изменением концентрации и природы поверхностных центров (с ростом C_{Al} снижается кислотность центров); во-вторых, изменением размеров первичных и вторичных частиц (с увеличением этих размеров гемолиз снижается).

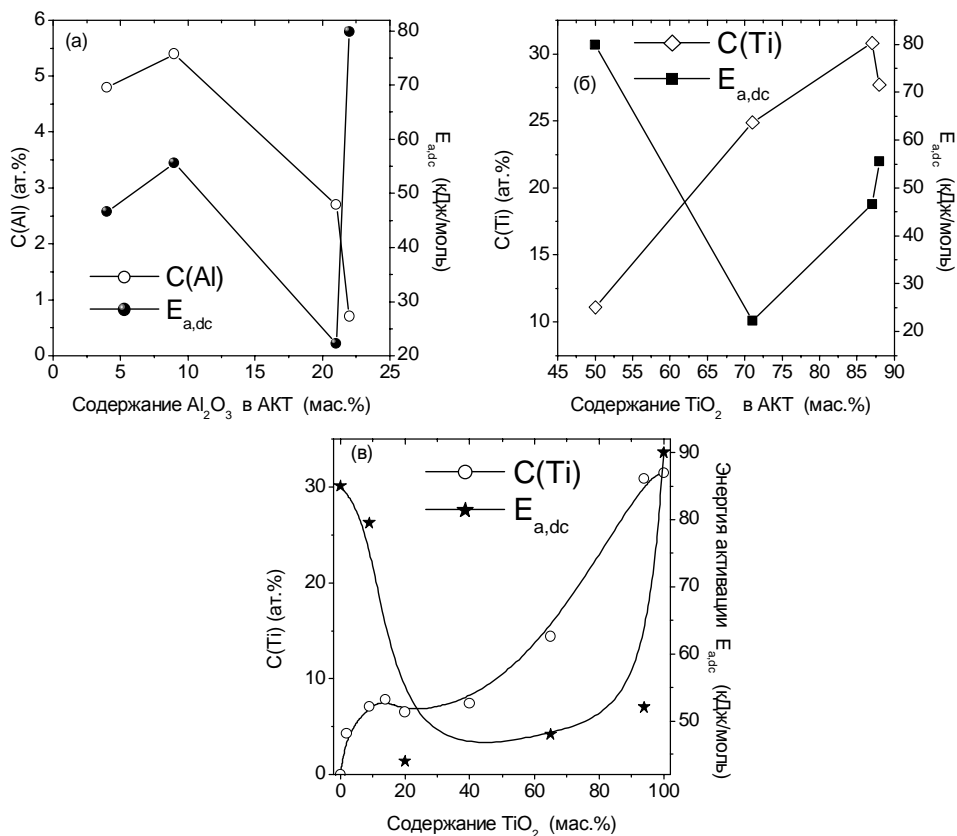


Рис. 17. Соотношение между общим содержанием (а) оксида алюминия или (б, в) диоксида титана в системе АКТ и поверхностным содержанием (а) атомов алюминия или (б) атомов титана, и энергией активации протонной проводимости (а, б) АКТ и (в) ТК в водных суспензиях.

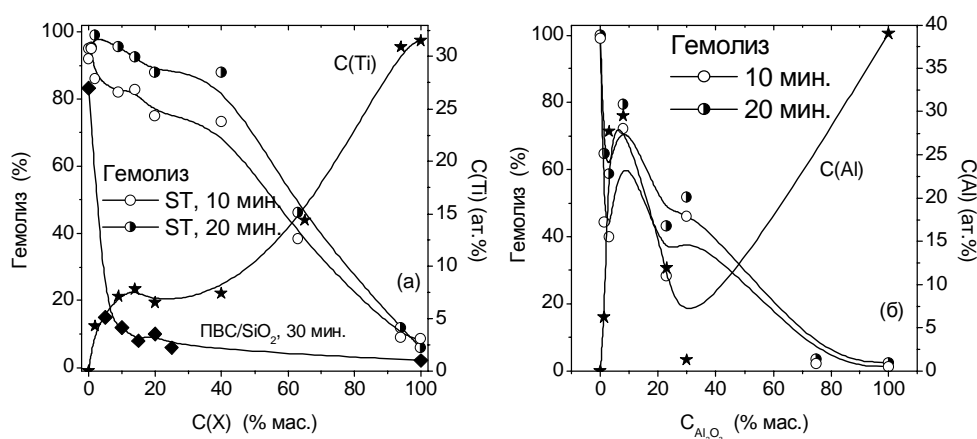


Рис. 18. Гемолиз эритроцитов в зависимости от (а) содержания TiO_2 (C_{TiO_2}) в SiO_2/TiO_2 (ТК) и ПВС, адсорбированного на SiO_2 , и поверхностное содержание Ti ($C(Ti)$) в зависимости от C_{TiO_2} в ТК и (б) Al_2O_3 (как $C(Al)$) в SiO_2/Al_2O_3 (АКТ) и поверхностное содержание Al ($C(Al)$) как функция $C_{Al_2O_3}$ в АК.

Таким образом, в результате проведенных исследований был установлен нелинейный характер изменения концентрации атомов алюминия и титана на поверхности смешанных пирогенных оксидных наносистем. Показано, что эти изменения определяют адсорбционные и электрофизические свойства, а также биологическую активность нанокomпозитов.

Литература

1. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. *et al.* Active site nature of pyrogenic alumina/silica and water bound to surfaces // *Langmuir*. – 1997. - V. 13, N 6. - P.1529-1544.
2. Зарко В.И. Изучение кислотных центров высокодисперсных оксидных систем оптической спектроскопией с применением индикаторов Гаммета // *Химия поверхности кремнезема*, Т.1, часть 1. // Под ред. А.А. Чуйко. - Киев: ИПФ УкрИНТЭИ, 2001. - С.664-681.
3. Zarko V.I., Gun'ko V.M., Chibowski E. *et al.* Study of some surface properties of pyrogenic alumina/silica materials // *Colloids and Surfaces. A*. - 1997. - V. 127, N 1. - P.11-18.
4. Levitska S.I., Grebenuyk A.G., Brei V.V. Polymerization of vinyl monomers on acidic sites of high disperse aluminium-containing silica // *Polish J. Chem.* - 2003. – V. 77, N5. - P.547-556.
5. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Leboda R., Chibowski E. Distribution effect of the second phase in disperse silica/X oxides (X=Al₂O₃, TiO₂, GeO₂) on their surface properties // *Langmuir*. - 1999. - V. 15, N 18. - P.5694-5702.
6. Gun'ko V.M., Klyueva A.V., Levchuk Yu.N., Leboda R. Photon correlation spectroscopy investigations of proteins // *Adv. Colloid and Interface Sci.* - 2003. - V. 105, N 3. - P.201-328.
7. Gun'ko V.M., Vlasova N.N., Golovkova L.P. *et al.* Interaction of proteins and substituted aromatic drugs with highly disperse oxides in aqueous suspension // *Colloids and Surfaces. A*. - 2000. - V. 167, N 3. - P.229-243.
8. Иванов В.Ш., Брытов И.А., Кораблев В.В. и др. Атлас Оже-спектров химических элементов и их соединений. – Деп. рукопись N6359-B86. - Москва: ЦИОНТ ПИК ВИНТИ, 1986. - 112 с.
9. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. - 600 с.
10. Wirth Th. Quantitative Auger electron spectroscopy of silicides by extended matrix correction using dN(E)/dE spectra // *Surface and Interface Analysis*. - 1992. - V. 18, N 1. - P.3-11.
11. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И. и др. О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе Al₂O₃/SiO₂ // *Доп. НАН України*. – 2004. – № 11. – С.150-154.
12. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Chibowski E., Leboda R. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // *Adv. Colloids and Surfaces*. – 2001. – V. 91, N 1. - P.1-112.
13. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Mironyuk I.F. *et al.* Surface electric and titration behaviour of fumed oxides // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. –2004. – V. 240. – P.9–25.
14. Снитко О.В., Саченко А.В., Примаченко В.Е. и др. Проблемы физики поверхности полупроводников / Под общ. Ред. Снитко О.В. – Киев: Наук. думка, 1981. – 332 с.
15. Туров В.В. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов. // *Химия поверхности кремнезема*, Т. 1, часть 1. // Под ред. А.А. Чуйко. - Киев: ИПФ УкрИНТЭИ, 2001. - С.510-607.