

Т а б л и ц а 4

Магнитные свойства и значения *g*-фактора синтезированных соединений

| Соединение   | Степень окисления | Электронная конфигурация | $\chi \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /Г | $M_{эф}/M_B$ |
|--|-------------------|--------------------------|--|--------------|
| [CuThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·4H <sub>2</sub> O | Cu <sup>2+</sup>  | 3d <sup>9</sup>          | 3.45                                   | 1.25         |
| [NiThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O | Ni <sup>2+</sup>  | 3d <sup>8</sup>          | 15.0                                   | 3.02         |
| [CoThio <sub>4</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·6H <sub>2</sub> O | Co <sup>2+</sup>  | 3d <sup>7</sup>          | 71.5                                   | 4.68         |
| [MnThio <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> NO]·2H <sub>2</sub> O | Mn <sup>2+</sup>  | 3d <sup>5</sup>          | 135.3                                  | 5.34         |

(2.15+0.05, 2.01+0.5) при комнатной температуре, которые хорошо согласуются с данными для соединений, в состав которых входят катионы тех же металлов.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано та вивчено комплекси нітрозопентаціаніду заліза (II) зі складними катіонами *d*-металів складу [MThio<sub>*n*</sub>][Fe(CN)<sub>*m*</sub>NO]·*m*H<sub>2</sub>O, де M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=6; M = Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=2–4. Хімічним, рентгенографічним, ІЧ-спектральним, магнетохімічним, а також електронно-парамагнітним методами проведено дослідження цих сполук. Встановлено спосіб координації тіосечовини з відповідними *d*-металами, взаємний вплив на ІЧ-спектральну характеристику природи складного катіону та аніону комплексів. Вивчено термічну стійкість і механізм термічного розкладу.

SUMMARY. The complexes of nitrozopentacianide of iron (II) ion with complicated cations of *d*-metals by the type of [MThio<sub>*n*</sub>][Fe(CN)<sub>*m*</sub>NO]·*m*H<sub>2</sub>O, M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=6; M = Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> *n*=4; *m*=2–4 were synthe-

sed. The influence of nature of the cations and anions of the complexes and the type of coordination of thiourine with corresponding *d*-metals on the IR-spectral characteristics was studied. The thermal stability and mechanism thermal degradation were studied.

1. Олійник Л.П., Врецена Н.Б., Гориленко Ю.К., Черняк Б.И. // Координац. химия. -1997. -**23**, № 4. -С. 269.
2. Олійник Л.П., Врецена Н.Б., Черняк Б.И. // Там же. -1999. -**25**, № 7. -С. 513–515.
3. Новаковський М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. -Харьков, 1972.
4. Yamaguchi J. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 2. -P. 527.
5. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. -М: Химия, 1987.
6. Swaminathan K., Irving M.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1964. -**26**, № 12. -P. 1291.
7. Никольский А.Б., Попов А.М., Баталова Н.Б. // Координац. химия. -1976. -**2**, вып. 10. -С. 155–157.
8. Сергеева А.Н. Координационные цианиды переходных металлов с однородными и смешанными лигандами. -Л.: Виш. шк., 1983.
9. Тома Н. // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1976. -**38**, № 3. -P. 431–434.
10. Аддисон Ч., Льюис Дж. // Успехи химии. -1956. -**25**, вып. 9. -С. 205–210.
11. Dows D.A., Haim A., Wilmarth W.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -**21**.
12. Братушко Ю.К., Яцимирский К.Б. Успехи химии координационных соединений. -М.: Мир, 1974.
13. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. -М.: Наука, 1991.
14. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Наука, 1989.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 21.03.2005

УДК 546.28–121+541.183

Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье

### УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВИНИЛСИЛАНАМИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

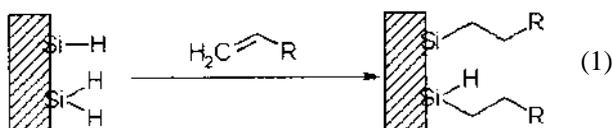
Исследована устойчивость пористого кремния к термическому и гидролитическому окислению. Показано, что одним из важнейших факторов, лимитирующих этот процесс, являются гидрофобно-гидрофильные свойства материала. Проведено закрепление трихлор- и триметокси-винилсиланов на поверхности пористого кремния по реакциям гидросилилирования и силанизирования. Показано, что закрепление на поверхности

© Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье, 2006

кремния этилен-2-трихлорсилильных групп приводит к значительному повышению гидрофильности материала, что в свою очередь вызывает его быструю коррозию за счет взаимодействия с находящимися в воздухе водными парами.

Анодное окисление кремния в растворах, содержащих HF, приводит к образованию на его поверхности слоя так называемого пористого кремния (ПК) [1]. Физико-химические свойства этого материала значительно отличаются от свойств монокристаллического кремния. Наиболее известным из таких отличий является фотолюминесценция ПК, открытие которой в 1990 году [2] вызвало лавинообразное увеличение числа публикаций, посвященных ПК. Характерная для ПК упорядоченная пористая структура (поры представляют собой каналы, направленные вдоль кристаллографического направления "100"), а также возможность варьирования его текстурных характеристик в широких пределах (площадь поверхности 100—1000 м<sup>2</sup>/г, размер пор 1—50 нм, пористость 20—90 %) в зависимости от степени легирования исходного кремния и условий получения ПК делает этот материал технологически привлекательным. В частности, ПК может быть использован для изготовления чувствительных элементов сенсоров. Возможны различные методы детектирования молекул, адсорбированных на таком сенсоре: фотолюминесцентный [3], масс-спектрометрический [4], электрохимический [5], а также интерферометрический (по изменению показателя преломления слоя ПК) [6].

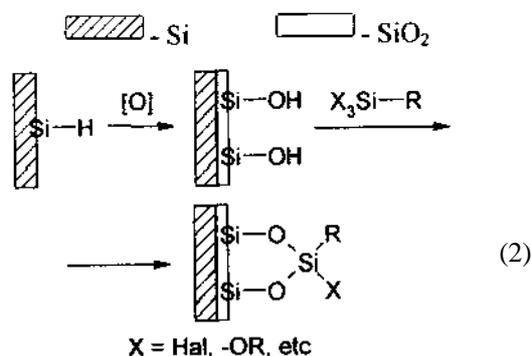
Поверхность свежеполученного ПК покрыта силановыми группами SiH. Эти группы химически весьма активны; например, реакция гидросилилирования (схема (1)), требующая для своего прохождения для кремний-органических соединений наличия металлокомплексного катализатора (обычно H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), на поверхности ПК легко проходит при нагревании или освещении [7].



При окислении ПК, например, нагреванием на воздухе, на его поверхности достаточно легко можно получить слой гидратированного диоксида кремния. Другими факторами, способствующими окислению ПК, являются освещение и наличие в воздухе водных паров. В темноте и в сухом воздухе образец ПК может годами храниться без изменений. Особо следует отметить, что даже незначительное окисление поверхности ПК приво-

дит к гашению фотолюминесценции. Для защиты ПК от такого окисления его силановые группы замещают на алкильные (см. схему (1)) [8].

Важной задачей химии ПК является модифицирование его поверхности органическими группами, например, с целью создания селективных рецепторов при конструировании сенсоров. Есть два основных пути для такого модифицирования: реакция гидросилилирования (схема (1)) для свежеполученного ПК и реакция силанизирования (схема (2)) для окисленного ПК.



Химические свойства окисленной поверхности ПК аналогичны таковым для поверхности силикагеля. Поэтому к преимуществам силанизирования следует отнести возможность применения всего арсенала методов, которые были досконально изучены для модифицирования поверхности кремнезема [9]. Недостатком силанизирования (и других методов модифицирования, основанных на использовании окисленного ПК) является отсутствие фотолюминесценции таких образцов.

В данной работе нами проведен анализ влияния состояния поверхности ПК на его устойчивость к окислению. Предпринята также попытка создать материал на основе ПК, приспособленный для модифицирования по реакции силанизирования и при этом сохраняющий фотолюминесцентные свойства, то есть не содержащий на поверхности оксидного слоя. Для этого ПК был модифицирован группами -SiCl<sub>3</sub> и -Si(OMe)<sub>3</sub>, отделенными от поверхности алкильной цепочкой. Гидролиз этих групп должен привести к их превращению во фрагменты, активные при взаимодействии с силанами R-SiX<sub>3</sub>, например группы -Si(OH)<sub>3</sub>.

Образцы пористого кремния были получены согласно описанной в литературе методике [1]. Пластины монокристаллического, ориентированно-

го (100) кремния, легированного бором, с удельной электропроводностью 12 мОм·см подвергались анодированию в смеси 48 %-й водной HF с этанолом (1:1). Плотность тока 150 мА/см<sup>2</sup>, ток подавался в виде прямоугольных импульсов продолжительностью 2 с с промежутками 2 с, в течение 15 мин. Для получения свободного слоя ПК после окончания анодирования подавался импульс тока 1.25 А/см<sup>2</sup> продолжительностью 5 с. Полученные образцы представляли собой пластинки ПК толщиной 55 мкм и диаметром 10 мм.

Трихлор- и триметокси-винилсиланы перегоняли в атмосфере аргона непосредственно перед использованием, этанол, гексан, толуол и пиридин очищали и абсолютировали согласно методикам, описанным в работе [10].

Свежеполученный, неокисленный ПК (образец Si-H) обрабатывали трихлор- и триметоксивинилсиланами кипячением ПК с соответствующим силаном в течение 24 ч (образцы Si-SiCl<sub>3</sub> и Si-Si(OMe)<sub>3</sub> соответственно). ПК окисляли нагреванием на воздухе при 250 °С в течение 30 мин (образец Si/SiO<sub>2</sub>-250). Окисленный ПК модифицировали триметоксивинилсиланом кипячением образца ПК в толуольном растворе, содержащем 10 % силана и 1 % пиридина, в течение 7 ч (образец Si/SiO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>). Все реакции модифицирования проводили в атмосфере аргона. После завершения нагрева образец промывали толуолом, затем гексаном и высушивали на воздухе при 20 °С.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием записывали в режиме пропускания непосредственно с пластинок ПК на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet. Запись ИК-спектров при повышенной температуре осуществляли нагреванием образца в ячейке Variable Temperature Cell P/N 21525 фирмы Sreac непосредственно в спектрометре. Краевые углы смачивания определяли методом "сидячей капли" с помощью установки, состоящей из оптического микроскопа МБИ-3 и цифрового фотоаппарата Olympus C-160, полученное изображение обрабатывали в программе Adobe Photoshop 5.0.

Анодирование в указанных в экспериментальной части условиях пластинок монокристаллического кремния с ориентацией "100" и высоким содержанием бора (кремний p<sup>+</sup>), согласно литературным данным [1], позволяет получить ПК со средним диаметром пор ( $D_{por}$ ), близким к 20 нм. Пористость полученных нами образцов, определенная весовым методом, составляла  $p = 66 \pm 2 \%$  по объему. Таким образом, значение площади поверхности образцов ПК, вычисленное из предположения модели цилиндрической поры, составляет:  $S_{surf} = 4V_s/D_{por} = 167 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $V_s = p/(1-p)\rho_{Si}$  — удельный объем пор,  $\rho_{Si} = 2.33 \text{ г/см}^3$  — плотность кремния). Такие значения  $S_{surf}$  и  $D_{por}$  обеспечивают высокую сорбционную емкость и хорошие кинетические характеристики материала при адсорбции органических соединений и небольших

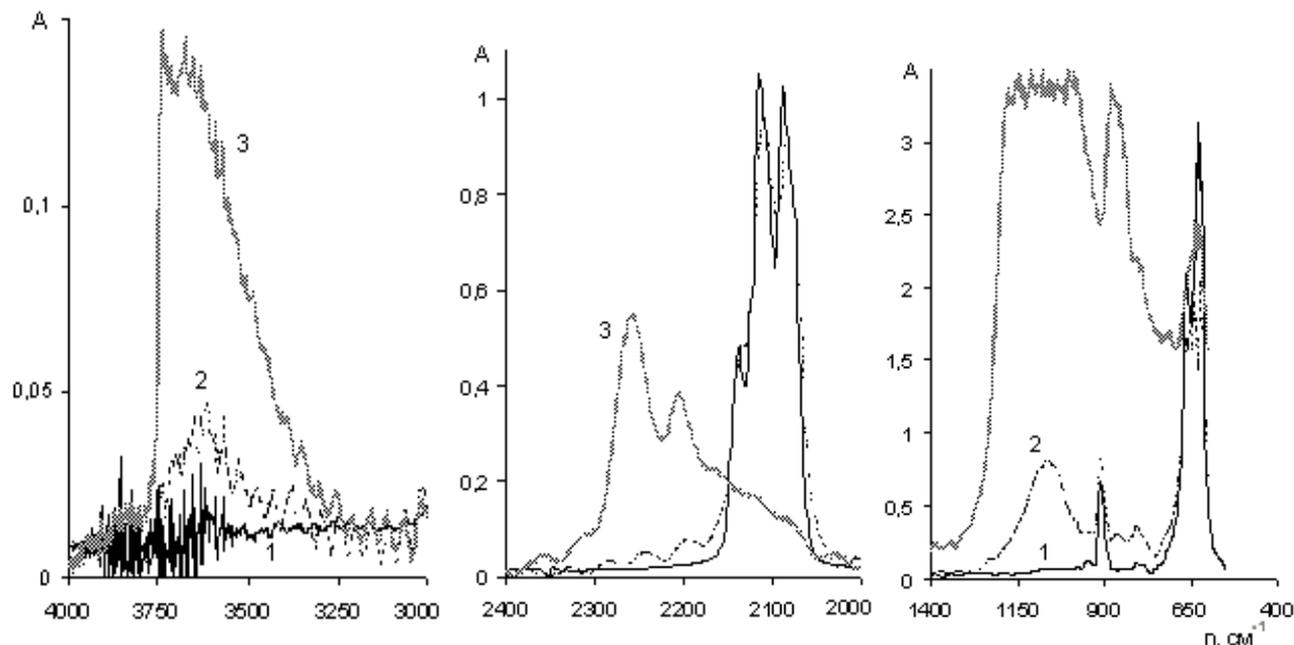


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов ПК, термически окисленного на воздухе: исходный ПК (образец Si-H) (1); окисление при 200 °С, 30 мин (2); окисление при 250 °С, 30 мин (образец Si/SiO<sub>2</sub>-250) (3).

биомолекул, поэтому ПК с такими параметрами может применяться для изготовления сенсоров этих молекул.

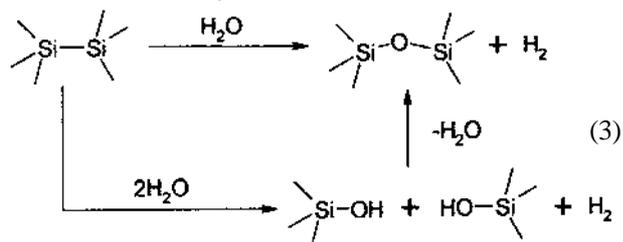
Высоколегированный кремний непрозрачен в ИК-области, а запись ИК-спектров отражения с ПК, не отделенного от подложки, приводит к большому интерференционным искажениям. Поэтому с целью получения качественных ИК-спектров все эксперименты проводились со свободными слоями ПК. В спектре свежеполученного ПК (рис. 1) наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям групп SiH; валентным:  $2137\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{SiH}_2)$ ,  $2114\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiH})$ ,  $2088\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{SiH}_2)$ ; ножничным:  $906\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta(\text{SiH}_2)$  и маятниковым:  $660\text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{SiH}_2)$ ,  $625\text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{SiH})$ , эти колебания типичны для образцов пористого кремния [11]. Нагревание такого образца на воздухе до температур, меньших  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , не приводит к каким-либо изменениям в спектре. Нагревание до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин приводит к незначительному окислению образца, в спектре появляется полоса при  $1100\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к валентным колебаниям связей Si–O. При нагревании ПК до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  он окисляется достаточно быстро, при этом на поверхности ПК образуется слой диоксида кремния, присутствие которого легко видеть по появлению в спектре характерных полос оксидной решетки:  $1100\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{SiO}_2) + \delta_{as}(\text{SiO}_2)$ ;  $870\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{SiO}_2)$  и  $470\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_s(\text{SiO}_2)$  [12]. Следует отметить, что положение полосы  $\nu_s(\text{SiO}_2)$  в спектре оксида на поверхности ПК сильно отличается от таковой для аморфного  $\text{SiO}_2$  (например, силикагеля или аэросила), в спектрах которого данная полоса наблюдается при  $815\text{ см}^{-1}$ . Такой сдвиг полосы указывает на то, что слой оксида на поверхности ПК достаточно тонкий (один или несколько молекулярных слоев), его структура деформирована за счет взаимодействия с подложкой. Интенсивность полос групп SiH в ходе окисления значительно уменьшается, в спектре появляются полосы при  $2209$  и  $2260\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям SiH в поверхностных группировках  $\text{O}_2\text{SiSiH}$  и  $\text{O}_3\text{SiH}$  соответственно. Наличие в спектре окисленного ПК острого пика при  $3745\text{ см}^{-1}$  и широкой полосы с центром около  $3400\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие силанольных групп (соответственно, изолированных и водородно-связанных) на его поверхности. Весовым методом нами было определено, что при нагревании до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 30 мин в оксид превращается около 6 % содержащегося в образце кремния. Дальнейшее увеличение времени нагревания не

приводит ни к значительному возрастанию массы образца, ни к каким-либо изменениям в ИК-спектре. Вероятно, поверхностный оксидный слой защищает кремний от дальнейшего окисления. Предполагая плотность образовавшегося оксида равной  $2.2\text{ г/см}^3$  (значение для плавленого кварца) и используя полученную нами из модели цилиндрических пор оценку площади поверхности образца, можно оценить толщину образовавшегося слоя — она составляет  $0.16\text{ нм}$ , что соответствует мономолекулярному слою оксида.

Образование на поверхности ПК при его нагревании на воздухе групп  $\text{O}_3\text{SiH}$ , не окисляющихся при данной температуре ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ), указывает на то, что химическая связь Si–H более устойчива к окислению, чем связь Si–Si. Косвенно тот же вывод можно сделать и из значений энергий связей:  $E_{\text{Si-Si}} = 210$ ,  $E_{\text{Si-H}} = 320$ ,  $E_{\text{Si-O}} = 540$ ,  $E_{\text{O-H}} = 499\text{ кДж/моль}$  [7, 13]; то есть образование фрагмента Si–O–Si из связи Si–Si энергетически более выгодно, чем Si–OH из Si–H. Прочность связи Si–H возрастает при переходе от групп  $\text{Si}_3\text{SiH}$  к группам  $\text{O}_3\text{SiH}$ . Индикатором служит возрастание частоты валентных колебаний Si–H (с  $2088$  в  $\text{Si}_3\text{SiH}$  до  $2260\text{ см}^{-1}$  в группах  $\text{O}_3\text{SiH}$ ), а также превращение фрагментов  $\text{Si}_3\text{SiH}$  в силанольные группы в ходе окисления при  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Окисление ПК оказывает значительное влияние на его гидрофобно-гидрофильные свойства. Если свежеполученный ПК (Si–H) гидрофобен, краевой угол смачивания для воды составил  $123^\circ$ , то окисленный ПК (Si/SiO<sub>2</sub>) — гидрофил: при нанесении на поверхность этого образца капли воды наблюдалось ее впитывание и растекание по поверхности, значение угла смачивания измерить не удалось. Гидрофильность образца Si/SiO<sub>2</sub> связана с наличием на его поверхности силанольных групп, которое было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Гидрофобно-гидрофильные свойства оказывают значительное влияние на химическое поведение ПК. Так, свежеполученный ПК устойчив к кратковременной (1–2 ч) обработке водой: большое значение угла смачивания не позволяет воде проникать в поры и реагировать с поверхностными группами ПК. Смесь воды с этанолом (3:2), в отличие от чистой воды, хорошо смачивает поверхность ПК: при попытке измерения краевого угла смачивания для образца Si–H наблюдалось впитывание и растекание капли. То есть содержащаяся в смеси вода может легко проникать внутрь пор и взаимодействовать с поверхностными группами, например, согласно ре-

акциям, представленным на схемах ниже:



ИК-спектры обработанных водно-этанольной смесью образцов приведены на рис. 2, отнесение полос аналогично тому, что сделано для термически окисленного ПК. Аналогично случаю термического окисления, в реакции с водой связи Si-Si более активны, чем Si-H. Уже 30 мин обработки ПК водно-этанольной смесью приводит к появлению на его поверхности групп  $\text{O}_2\text{SiSiH}$  и  $\text{O}_3\text{SiH}$ , продуктов взаимодействия фрагментов Si-Si с водой по схеме (3). Сигналы, соответствующие появлению силанольных групп и  $\text{SiO}_2$ , регистрируются в спектре только при увеличении времени обработки.

Молекулы трихлор- и триметоксивинилсиланов содержат одновременно двойную связь и "якорную" группу  $-\text{SiX}_3$ . Поэтому на поверхности

неокисленного ПК их закрепление может проходить по реакции гидросилилирования (схема (1)), а на окисленном ПК — по реакции силанизирования (схема (2)). Действительно, в ИК-спектрах образцов  $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$  (рис. 3) и  $\text{Si-SiCl}_3$  (рис. 4) наблюдаются полосы валентных колебаний CH в интервале  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , показывающие наличие на поверхности алифатических углеводородных фрагментов. В спектре образца  $\text{Si/SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_3$  (рис. 3) присутствуют сигналы как винильных ( $3000-3100 \text{ см}^{-1}$ , (CH);  $1600 \text{ см}^{-1}$ , (C=C);  $1412 \text{ см}^{-1}$ , (=CH<sub>2</sub>) и  $1280 \text{ см}^{-1}$ ), так и алифатических ( $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , (CH);  $1465 \text{ см}^{-1}$ , (CH)) групп, соответствующих остаточным метоксилам (группы X на схеме (2)).

В спектре  $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$  при  $1100 \text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний Si-O в группах  $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ . В то же время полосы силанольных групп и групп  $\text{O}_3\text{SiH}$  имеют весьма низкую интенсивность, что указывает на незначительность гидролиза  $-\text{Si}(\text{OMe})_3$  и окисления ПК. Вид ИК-спектра образца  $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$  практически не изменяется при хранении его на воздухе в течение 2 недель. Оба образца, полученные на основе триметоксивинилсилана, достаточно гидрофобны — угол смачивания воды составляет  $115^\circ$  для  $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$  и  $106^\circ$  для  $\text{Si/SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_3$ . Таким образом, закрепленные на поверхности метоксисилильные группы весьма гидролитически

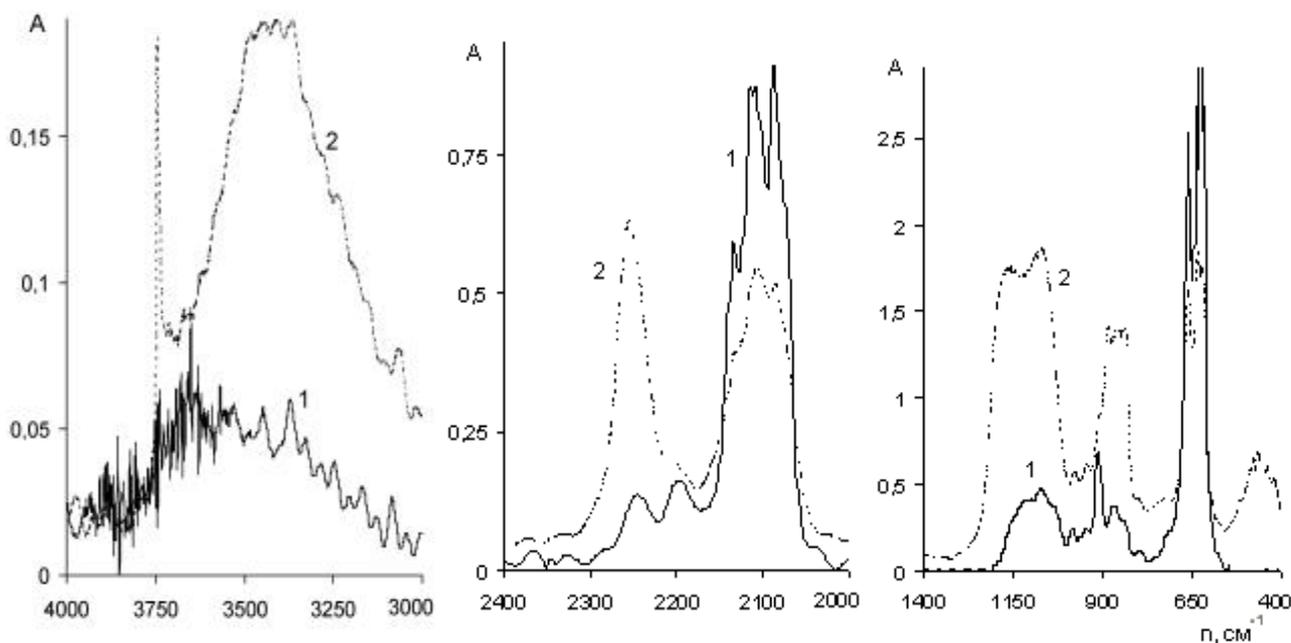


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов ПК, обработанного водно-этанольной смесью: обработка 40 мин (1); обработка 1 сут (2).

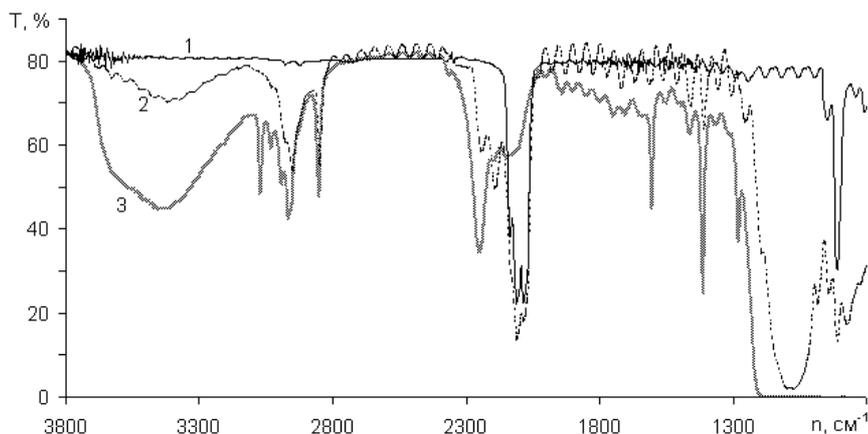


Рис. 3. ИК-спектры пропускания образцов ПК, модифицированных триметоксивинилсианом: исходный ПК (образец Si-H) (1); Si-Si(OMe)<sub>3</sub> (2); Si/SiO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (3).

устойчивы и не взаимодействуют с водой, например, по адсорбционному механизму. Таким образом, их наличие на поверхности не приводит к повышению гидрофильности материала. Модифицирование окисленного ПК триметоксивинилсианом приводит, вероятно, к блокированию силанолов как за счет их замещения, так и за счет стерических факторов, что и приводит к гидрофобности поверхности.

Свойства Si-SiCl<sub>3</sub> значительно отличаются от таковых для Si-Si(OMe)<sub>3</sub>. За счет взаимодействия с находящимися в воздухе водными парами группы -SiCl<sub>3</sub> мгновенно гидролизуют, получившиеся в ходе гидролиза группы -Si(OH)<sub>3</sub> являются хорошими адсорбционными центрами для воды. Поэтому в ИК-спектре свежеполученного Si-SiCl<sub>3</sub>

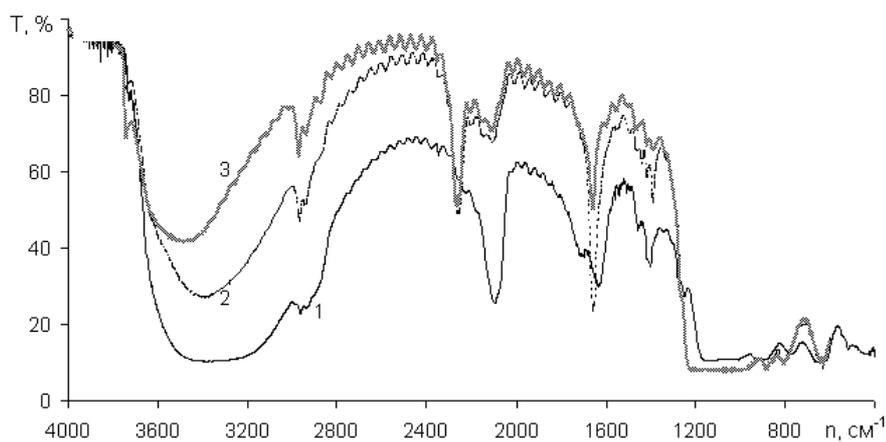


Рис. 4. ИК-спектры пропускания образцов ПК, модифицированных трихлорвинилсианом: Si-SiCl<sub>3</sub> непосредственно после получения (1); Si-SiCl<sub>3</sub> через сутки хранения на воздухе (2); Si-SiCl<sub>3</sub> через сутки хранения на воздухе (3), нагрев до 110 °С для десорбции воды.

(рис. 4) наблюдаются интенсивные полосы от силанольных групп и воды. При этом окисление поверхности ПК незначительное: сигналы групп O<sub>3</sub>SiH в спектре свежеполученного Si-SiCl<sub>3</sub> наблюдаются в виде малоинтенсивного плеча полосы групп Si<sub>3</sub>SiH. Хранение Si-SiCl<sub>3</sub> в течение суток приводит к значительным изменениям в его спектре: интенсивность полос O<sub>3</sub>SiH возрастает, а Si<sub>3</sub>SiH — уменьшается. Это происходит за счет взаимодействия поверхности ПК с адсорбированной в его порах водой. Гидрофильность

Si-SiCl<sub>3</sub> подтверждается и экспериментом по смачиванию — наблюдается растекание и впитывание капли, что не позволяет получить значение краевого угла.

Таким образом, полученные нами данные указывают на то, что устойчивость ПК к окислению в первую очередь связана с его гидрофобно-гидрофильными свойствами. Гидрофильность образца приводит к попаданию в его поры воды и, как следствие, к окислению. Природа концевых групп на поверхности ПК (Si-H или Si-CH<sub>2</sub>) на возможность окисления практически не влияет, поскольку наиболее подверженными окислению фрагментами поверхности являются связи Si-Si. Поэтому в основе неоднократно упоминавшегося в литературе метода повышения стабильности ПК его алкилированием (например [7, 8])

лежит именно увеличение его гидрофобных свойств.

Модифицирование по реакции силанизирования неокисленного, а значит и с большей вероятностью фотолюминесцентного, ПК возможно при условии предварительного закрепления на его поверхности групп -SiCl<sub>3</sub>, которые легко превращаются в активные -Si(OH)<sub>3</sub> фрагменты. Ограничением такого подхода является нестабильность полученного материала по отношению к воде. Поэтому гидролиз групп -SiCl<sub>3</sub> должен проводиться контролируемым ко-

личеством воды, а силанизирование — без доступа водных паров из воздуха. Применение для силанизирования  $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$  представляется сомнительным, поскольку гидролитическая устойчивость триметоксисилильных групп выше, чем фрагментов  $\text{Si-Si}$  и  $\text{Si-H}$ , образующих поверхность ПК.

Показанная нами гидролитическая неустойчивость ПК является одним из тех факторов, которые необходимо принимать во внимание при конструировании сенсоров и других устройств на основе этого материала. Поэтому, с нашей точки зрения, более перспективным для аналитического применения является ПК, поверхность которого покрыта плотным и гидролитически устойчивым слоем оксида. Применение такого материала для изготовления сенсоров описано, например, в работе [5].

Авторы благодарят И.В. Затовского и И.И. Томащук за предоставленные на время измерений микроскоп и цифровой фотоаппарат.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено стійкість поруватого кремнію до термічного та гідролітичного окиснення. Показано, що одним з найважливіших чинників, що лімітують цей процес, є гідрофобно-гідрофільні властивості матеріалу. Проведено закріплення трихлор- і триметокси-вінілсиланів на поверхні поруватого кремнію за реакціями гідросиліювання та силанізування. Знайдено, що закріплення на поверхні кремнію етилен-2-трихлорсилільних груп призводить до значного збільшення гідрофільності матеріалу, що у свою чергу викликає його швидку корозію за рахунок взаємодії з водяною парою, що міститься в оточуючому повітрі.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Лаборатория физики материалов,  
Национальный институт прикладных наук, Лион, Франция

Поступила 19.05.2005

УДК 541.128.13

**Л.П. Олексенко**

## **КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ НА МІДЬВМІСНОМУ ЦЕОЛІТІ $\text{Cu/ZSM-5}$**

Досліджено кінетичні закономірності окиснення монооксиду вуглецю на цеоліті  $\text{Cu/ZSM-5}$ . Проаналізовані кінетичні схеми, що враховують взаємодію  $\text{CO}$  з активними центрами на поверхні  $\text{Cu}$ -вмісних каталізаторів і утворення проміжних сполук при адсорбції на частково відновлених активних центрах кисню (або  $\text{CO}$ )

© Л.П. Олексенко, 2006

**SUMMARY.** Stability of porous silicon in thermal and hydrolytic oxidation was studied. It was shown that hydrophobic-hydrophilic properties of the material are one of the limiting factors in this process. Trichloro- and trimethoxy vinylsilanes were grafted on the surface of porous silicon via hydrosilylation and silanisation reactions. Grafting of ethylen-2-trichlorosilyl groups on the surface of porous silicon leads to significant increase of its hydrophilicity, which results in rapid corrosion of the material through the interaction with  $\text{H}_2\text{O}$  vapors from ambient air.

1. *Canham L.T.* Properties of porous silicon. -London: INSPEC, the IEE, 1997.
2. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. -1990. -**57**. -P. 1946.
3. *Letant S.E., Content S., Tan T.T. et al.* // Sens. Act. B. Chem. -2000. -**69**, № 1-2. -P. 193—198.
4. *Shen Z.X., Thomas J.J., Averbuj C. et al.* // Analyt. Chem. -2001. -**73**, № 3. -P. 612—619.
5. *Simonis A., Ruge C., Muller-Veggian M. et al.* // Sens. Act. B. Chem. -2003. -**91**, № 1-3. -P. 21—25.
6. *Lin V.S.Y., Motesharei K., Dancil K.P.S. et al.* // Science. -1997. -**278**. -P. 840—843.
7. *Stewart M.P., Buriak J.M.* // Comments on inorg. chem. -2002. -**23**, № 3. -P. 179—203.
8. *Gelloz B., Sano H., Boukherroub R. et al.* // Appl. Phys. Lett. -2003. -**83**, № 12. -P. 2342—2344.
9. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
11. *Theis W.* // Surface Science Reports. -1997. -**29**. -P. 91—192.
12. *Sheka E.F., Markichev I.V., Khavryuchenko V.D., Natkants I.* // J. Struct. Chem. -1993. -**34**, № 4. -P. 523—527.
13. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий хим. справочник. Изд. 2. -Л.: Химия, 1978.