

На правах рукописи

**Елисеев Андрей Анатольевич**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР  
В МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва-2004

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор, академик РАН

Третьяков Юрий Дмитриевич

кандидат химических наук, доцент Лукашин Алексей Викторович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Романовский Борис Васильевич

кандидат химических наук, в.н.с. Словохотов Юрий Леонидович

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится "29" октября 2004 года в 16— на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, ГСП, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, ауд. 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан "29" сентября 2004 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д501.002.05,

кандидат химических наук



Е.А. Еремина

2005-4  
13831

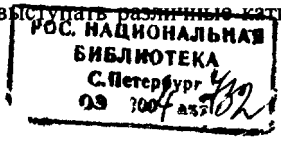
871812

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Получение наноструктур с заданными характеристиками и создание функциональных наноматериалов на их основе является одним из важнейших направлений современного материаловедения. В последние 3 года наноматериалы буквально произвели революцию в материаловедении. Они являются перспективными материалами для применения в запоминающих устройствах сверхвысокой плотности записи, в активных элементах лазеров с изменяемой длиной волны, в микроэлектронике и во многих других областях. Однако метастабильность вещества в нанокристаллическом состоянии значительно затрудняет практическое использование наносистем. Это связано с увеличением вклада удельной поверхности и связанной с ней избыточной поверхностной энергии в физико-химические свойства системы по мере уменьшения линейных размеров частиц до нанометровых, что приводит к возрастанию химической активности и усилению агрегации наночастиц. Для решения этой проблемы широко применяют подход, связанный с получением нанокомпозитных материалов, что позволяет избежать агрегации наночастиц, защитить их от внешних воздействий, и, следовательно, существенно облегчает применение таких материалов.

В рамках данной работы предложен и успешно реализован метод синтеза нанокомпозитов, основанных на применении мезопористых материалов в качестве матриц для синтеза наносистем. Метод основан на введении (интеркалировании) различных соединений в пористую структуру матрицы с их последующей химической модификацией. При этом реакционная зона ограничена стенками пор, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Из-за высокой скорости диффузии газов в мезопорах в качестве модифицирующего агента могут выступать и газообразные реагенты.

Необходимо отметить, что по сравнению с другими пористыми материалами, мезопористые матрицы обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов. Во-первых, структура мезопор полностью определяется структурой исходного темплата, что позволяет синтезировать матрицы с самой разнообразной системой пор. Во-вторых, в настоящее время синтезированы самые различные мезопористые оксиды (в том числе оксиды кремния, алюминия, титана, ванадия, железа). Кроме того, показана возможность синтеза смешанных мезопористых оксидов, например, алюмосиликатов. Замещая часть катионов в матрице на катионы с большей или меньшей степенью окисления, можно получить мезопористые материалы, в которых стенки пор несут избыточный заряд. Так, например, при замещении части атомов кремния (+4) на алюминий (+3) матрица заряжена отрицательно. Величина заряда определяется соотношением Si:Al, которое легко поддается контролю при синтезе. В этом случае, для компенсации избыточного заряда необходимо введение (интеркалирование) противоионов в поры. В качестве таких противоионов выступают различные катионы в



т.ч. и катионные комплексы), последующая химическая модификация которых позволит получать необходимые наноструктуры. Предложенный подход позволяет легко варьировать концентрацию реакционных центров в матрице и соответственно контролировать долю нанозафазы.

Такие свойства открывают широкие возможности дизайна нанокompозитных материалов на основе мезопористых соединений. Широкий выбор мезопористых соединений позволяет подобрать матрицу, удовлетворяющую всему комплексу свойств, предъявляемых к материалу. Кроме того, варьируя соотношение катионов для смешанных мезопористых оксидов, а также выбирая определенные катионы или катионные комплексы и специфический метод химической модификации, можно в значительной степени варьировать размеры и форму наночастиц. С другой стороны, варьирование темплата позволяет в широких пределах контролировать не только форму и структуру пор, но и осуществлять прецизионный контроль их размеров. Все это дает возможность задавать морфологию и структуру наночастиц в процессе синтеза.

Цель работы — синтез нанокompозитов методами химической модификации мезопористых материалов (мезопористого оксида кремния, мезопористых алюмосиликатов и пористого оксида алюминия), определение их микроструктуры и функциональных свойств, а также выявление взаимосвязи этих свойств с параметрами исходных матриц и условиями химической модификации.

В качестве объектов исследования были выбраны магнитные (на основе металлических железа и никеля, оксидов железа, гексаферрита стронция), полупроводниковые (на основе ZnO) и каталитически активные (на основе SiO и Ag) наноматериалы, что объясняется их практической значимостью. В связи с этим, в обзоре литературы особое внимание уделено магнитным и полупроводниковым свойствам наносистем. В качестве исходных матриц выступали мезопористый оксид кремния, мезопористые алюмосиликаты или матрицы на основе пористого оксида алюминия. Выбор матриц обусловлен их высокой химической устойчивостью, а также оптической прозрачностью и диамагнитными свойствами. Кроме этого, синтез этих типов матриц прост в реализации и относительно дешев.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Предложен оригинальный метод синтеза мезопористого оксида кремния, основанный на использовании поливинилового спирта в качестве темплата, не образующего жидкокристаллических фаз. Показано, что в ходе синтеза происходит формирование неупорядоченной системы мезопор. Тем не менее, данный метод позволяет синтезировать мезопористый SiO<sub>2</sub> с узким распределением пор по размерам и высокой величиной удельной поверхности (до 800 м<sup>2</sup>/г).

2. Основываясь на возможности использования поливинилового спирта в качестве темплата при синтезе мезопористого оксида кремния, а также на способности, полиолов к образованию комплексов с металлами, предложен

новый метод получения нанокompозитов на основе мезопористого оксида кремния, формируемого с использованием металлсодержащих темплатов. Данный подход успешно реализован на примере системы CuO/SiO<sub>2</sub>. Показано, что использование металлсодержащего темплата позволяет получать нанокompозиты с контролируемым содержанием нанofазы и формировать частицы непосредственно в порах матрицы.

3. Разработан новый метод синтеза нитевидных наночастиц в матрице мезопористого оксида кремния, основанный на внедрении неполярных комплексов металла в гидрофобную часть композита “SiO<sub>2</sub>/темплат”. Метод успешно реализован для магнитных нанокompозитов, содержащих нитевидные наночастицы железа, оксидов железа и гексаферрита стронция в матрице мезопористого SiC<sub>2</sub>. Показано, что повышение температуры разложения комплекса металла приводит к увеличению длины нанокристаллов и их геометрической анизотропии. Для нанокompозита Fe/SiO<sub>2</sub>, полученного разложением Fe(CO)<sub>5</sub> в каналах мезопористого оксида кремния при 375 °C (рассчитанный параметр анизотропии равен 40), достигнуты величины коэрцитивной силы ~220 Э и намагниченности насыщения -0,61 э.м.е./Г, что соответствует требованиям, предъявляемым к современным магнитным материалам, используемым в устройствах записи информации.

4. Проведено экспериментальное сопоставление методов получения мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия (до 33 мол. %). Рассмотрены методы сополиконденсации Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, сополиконденсации Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и Al(Oi-Pr)<sub>3</sub> в водных растворах C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br при нормальных условиях, а также метод гидротермального синтеза. Показано, что оптимальным методом получения мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия является сополиконденсация Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> и Al(Oi-Pr)<sub>3</sub>. Синтез мезопористых алюмосиликатов с низким содержанием алюминия (менее 10 мол.С-%) можно проводить по любой из рассмотренных методик.

5. Предложен метод синтеза нанокompозитных материалов, основанный на использовании заряженных мезопористых матриц в качестве нанореакторов. Метод успешно реализован на примере синтеза нанокompозитов Ag/Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>. Показано, что отрицательный заряд матрицы алюмосиликата, обусловленный частичным замещением атомов кремния на алюминий в структуре аморфного мезопористого оксида кремния, дает возможность контролировать количество вводимого противоиона, а следовательно, и содержание наночастиц в композитах. В случае алюмосиликатных матриц с небольшим количеством алюминия (< 10 мол. %) удалось получить нанокompозиты, содержащие нитевидные частицы. Увеличение содержания алюминия приводит к формированию не только нанонитей, но и сферических частиц размером 3-10 нм, а также уменьшению общего количества серебра в нанокompозите.

6. Методом импульсного электроосаждения синтезированы магнитные (Ni) и полупроводниковые (ZnO) нанокompозиты с упорядоченным расположением активных элементов в матрице пористого оксида алюминия. Форма и размер нанонитей Ni хорошо согласуются с формой и размерами пор

матрицы  $Al_2O_3$  и могут варьироваться в широких пределах. Показано, что магнитные свойства системы нанонитей определяются обменными взаимодействиями между соседними нитями. Предложен метод получения нанокомпозитов  $ZnO/Al_2O_3$  импульсным электроосаждением  $ZnO$  из водных растворов  $Zn(NO_3)_2$ . Показано, что оксид цинка осаждается как в порах оксида алюминия, так и формирует пластинчатые кристаллы на поверхности пленки. При этом нанонити оксида цинка состоят из нанокристаллов размером 5-10 нм. Ширина запрещенной зоны композита уменьшается от 5,2 до 3,1 эВ с увеличением радиуса пор  $Al_2O_3$ .

#### **Практическая значимость работы:**

1. В настоящей работе на примере ряда систем установлены основные закономерности процессов синтеза наноструктур заданной морфологии в одномерных твердотельных нанореакторах, которые могут быть использованы для целенаправленного получения других классов функциональных нанокомпозитов, имеющих важное практическое применение.

2. Полученные в работе нанонити железа в матрице мезопористого диоксида кремния проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре и, следовательно, могут быть использованы как основа для создания сред сверхвысокой плотности записи в современных магнитных носителях информации. Преимуществами данных систем являются изолированность магнитных наночастиц друг от друга и их упорядоченность, что позволяет точно позиционировать головку при считывании и записи информации.

3. Синтезированные в работе полупроводниковые нанокомпозиты на основе оксида цинка являются перспективными материалами для создания сенсорных устройств, элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники.

Материалы, изложенные в настоящей работе, нашли отражение в курсах лекций "Перспективные неорганические материалы со специальными функциями", "Физикохимия и технология материалов", "Наноматериалы", читаемых на Химическом факультете и Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Результаты работы используются при постановке задач спецпрактикума "Синтез и исследование неорганических веществ и материалов".

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на трех ежегодных собраниях Американского Общества Материаловедов (1999 MRS Fall Meeting, Бостон, США; 2001 MRS Fall Meeting, Бостон, США; 2003 MRS Fall Meeting, Бостон, США), трех ежегодных собраниях Европейского Общества Материаловедов (2002 E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция; 2003 E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция; 2004 E-MRS Spring Meeting, Страсбург, Франция), 102 Съезде Американского Керамического Общества (Сент-Луис, США 2000), 13 Международном семинаре по наноэлектронике (Афины, Греция, 2004), 10-ом Международном семинаре "Нанонауки и нанотехнологии" (Новосибирск, 2004), 5-ом и 6-ом Штайнфуртских керамических семинарах (Штайнфурт, Германия 2001, 2002), IX Европейской

конференции по химии твердого тела (Штутгарт, Германия 2003), V и VII Международных конференциях по химии и технологии высокотемпературных сверхпроводников и новых функциональных материалов (Москва 1998, 2004), Международной конференции по магнетизму (Рим, Италия 2003), Международной конференции "Новые направления в нанотехнологиях 2002" (Сантьяго де Компостелла, Испания, 2002), Международном семинаре по исследованию твердофазных материалов методами поляризованных нейтронов (Юлих, Германия, 2002), Международной конференции "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово, 2001), Собрании Немецкого кристаллографического общества (Йена, Германия 2004), 3-ей Европейской конференции по рассеянию нейтронов (Монпелье, Франция 2003), Научном семинаре НАТО "Новые направления молекулярных технологий в получении наноструктур углерода и интегрированных наносистем" (Ильменау, Германия 2003), на II, III и IV Всероссийских семинарах "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении" (Воронеж 1999, 2000; Астрахань 2002), Всероссийской школе-семинаре "Нелинейные процессы в дизайне материалов" (Воронеж 2002), Всероссийской школе-семинаре "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения" (Дубна, 2002), VIII Всероссийском совещании "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (С.-Петербург 2002), Всероссийской конференции "Новые направления в современной химии" (С.-Петербург 2003), Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2000, 2001, 2002, 2003, 2004".

Кроме этого, части данной работы отмечены медалью РАН как лучшая научно-исследовательская работа молодых ученых (2001, 2002 г.), а также как лучшая исследовательская работа молодых ученых на Конгрессах Европейского материаловедческого общества (2002, 2004 г.).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 60 работах, в том числе в 13 статьях в российских и зарубежных научных журналах и сборниках и 47 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Вклад автора в разработку проблемы. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 1998-2004 г. Работа выполнена в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета. Работа проведена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №04-02-17509 и 03-03-32182), Государственной научно-технической программы Минобразования РФ (№203.01.02.001), гранта INTAS (№ 03-55-1523) и Государственной научно-технической программы "Университеты России" (УР.06.02.031). В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты ФНМ Напольский К.С., Колесник И.В., Горожанкин Д.Ф., Никифоров М.П., Есин Н.В., у которых автор был руководителем курсовых и научных работ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста, иллюстрирована 84 рисунками и 18 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 320 ссылок.

Работа состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель, показаны научная новизна и практическая значимость работы, обозначены основные этапы исследования.

**Первая глава** посвящена обзору литературы, и состоит из трех разделов. В первом разделе рассмотрены свойства веществ в нанокристаллическом состоянии, причем особое внимание уделено магнитным и оптическим свойствам. Во втором разделе описаны различные методы получения нанокompозитных материалов, проведено их сравнение. Третий раздел посвящен методам синтеза и свойствам одномерных твердотельных нанореакторов (таких как мезопористые молекулярные сита и пористый оксид алюминия), а также анализу возможности синтеза наноструктур заданной морфологии на их основе.

**Вторая глава** содержит описание экспериментальных методик синтеза наноматериалов. В работе синтезированы наноматериалы на основе трех типов мезопористых матриц: мезопористого диоксида кремния, мезопористых алюмосиликатов и пористого оксида алюминия.

На рис. 1 представлена общая схема синтеза нанокompозитов на основе мезопористых материалов. Мезопористый диоксид кремния получали гидролизом тетраэтоксисилана (TEOS,  $(C_2H_5O)_4Si$ ) в водном растворе в присутствии органического темплата. В качестве темплата использовали органические соединения, как не образующие жидкокристаллических фаз (поливиниловый спирт), так и образующие



Рис. 1. Схема синтеза нанокompозитов на основе мезопористых материалов.



жидкокристаллические мицеллярные структуры ( $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ , где  $n = 12 - 18$ ). Для увеличения размеров пор использовали введение различных количеств триметилбензола, который захватывается гидрофобной частью мицелл. Была рассмотрена возможность получения нанокompозитов на основе мезопористого оксида кремния, формируемого на глобулах металлосодержащего темплата (комплексы меди с поливиниловым спиртом). Мезопористые алюмосиликаты получали методами сополиконденсации TEOS и  $Al(NO_3)_3$ , TEOS и  $Al(Oi-Pr)_3$  в водных растворах  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ , а также методом гидротермального синтеза.

Магнитные композиты, содержащие наночастицы железа, оксидов железа и гексаферрита стронция в каналах мезопористого оксида кремния, получают методом внедрения неполярных (или слабополярных) комплексов металлов ( $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(acac)_3$ ,  $Fe(citr)$ ,  $Sr(Hcitr)$ ) в гидрофобную часть мицелл композита "8Ю<sub>2</sub>/темплат". Химическую модификацию композитов проводили методом термической обработки в токе кислорода или водорода при различных температурах или УФ-облучением в вакууме.

Для получения композитов  $Ag/Si_{1-x}Al_xO_{2-x}$  использовали метод ионного обмена  $H^+$ -формы мезопористых алюмосиликатов на ионы серебра с последующим восстановлением композита в токе  $H_2$  при температуре 300 °С.

Формирование упорядоченной пористой структуры пористого оксида алюминия достигалось методом двустадийного анодного окисления алюминия в растворе  $H_2C_2O_4$  при напряжении ~40 В. Диаметр пор контролировали методом растравливания пористой пленки в растворе  $H_2C_2O_4$ . Введение никеля или оксида цинка в поры осуществляли импульсным электроосаждением.

Для диагностики синтезированных образцов применяли методы рентгенофазового анализа, дифракции рентгеновского излучения на малых углах (МУРПИ), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (в т.ч. высокого разрешения), атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН), рефлектометрии нейтронов, ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, капиллярной адсорбции азота при 77К, термического анализа, а также методы химического анализа. Магнитные нанокompозиты были также охарактеризованы с помощью измерений на SQUID-магнетометре.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные результаты по синтезу нанокompозитов, а также их обсуждение.

На первом этапе была предпринята попытка синтеза мезопористого диоксида кремния с использованием в качестве темплата поливинилового спирта (ПВС), являющегося достаточно слабым ПАВ и не образующего жидкокристаллических фаз. Для изучения влияния темплата на механизм гелеобразования было проведено исследование кинетики гелеобразования. Было показано, что поликонденсация силикат-ионов является реакцией первого порядка по ПВС. По-видимому, ПВС участвует в реакции поликонденсации  $SiO_2$  за счет образования водородных связей между гидроксогруппами ПВС и олигомерными силикат-ионами, что увеличивает скорость гелеобразования (т.е. ПВС играет роль матричного агента, на котором происходит гелеобразование).

Исследования поверхностных свойств полученных силикагелей показали, что введение темплата незначительно сказывается на удельной поверхности образцов с низким содержанием ПВС (табл. 1). Образцы с большим содержанием ПВС имеют гораздо более высокую удельную поверхность - 550-800 м<sup>2</sup>/г, причем площадь поверхности возрастает с увеличением содержания ПВС. Очевидно, это связано с образованием большего числа пор при увеличении количества темплата. Пористая сеть преимущественно состоит из мезопор: объем микро- и макропор не превышает 5-7% общего объема.

Таблица 1 Величина площади удельной поверхности и размеров пор отожженных образцов

Образец*	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размеры пор, нм
SiO <sub>2</sub> _550	350 ± 10	2,0-3,0
SiO <sub>2</sub> _5PVA_550	320 ± 10	2,8-3,3
SiO <sub>2</sub> _30PVA_550	230 ± 10	2,0-6,0
SiO <sub>2</sub> _60PVA_550	420 ± 15	2,0-11,5
SiO <sub>2</sub> _70PVA_550	570 ± 15	5,0-20,0
SiO <sub>2</sub> _80PVA_550	620 ± 20	2,5-6,0
SiO <sub>2</sub> _90PVA_550	700 ± 20	3,4-6,2
SiO <sub>2</sub> _95PVA_550	800 ± 20	2,4-5,9

\* - Образцы силикагелей были обозначены как SiO<sub>2</sub>\_xPVA\_550, где \* - соответствующее молярное соотношения компонентов ((-CH<sub>2</sub>-CHOH-)/SiO<sub>2</sub>) в процентах, а 550 - температура отжига темплата в токе O<sub>2</sub>

Изучение микроструктуры мезопористого диоксида кремния показало наличие неоднородностей, размер которых хорошо согласуется с размерами пор, определенными методом капиллярной адсорбции азота (рис. 2). Поры не образуют упорядоченной структуры, характерной для мезопористого оксида кремния, полученного с использованием жидкокристаллических темплатов, что подтверждается отсутствием дифракционных максимумов в спектрах МУРРИ. Таким образом, при использовании ПВС в качестве темплата не удается получить образцы мезопористого оксида кремния с упорядоченной структурой пор, однако данный метод позволяет синтезировать пористый SiO<sub>2</sub> с узким распределением пор по размерам и высокой величиной удельной поверхности.

Основываясь на возможности использования ПВС в качестве темплата при синтезе мезопористого SiO<sub>2</sub>, а также на способности полиолов к образованию комплексов с металлами, нами был предложен метод получения нанокомпозитов на основе мезопористого оксида кремния с использованием

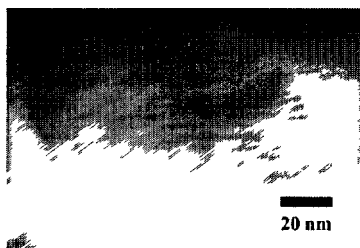


Рис 2 Микрофотография образца SiO<sub>2</sub>\_80PVA\_550

металлсодержащих темплатов. Ожидалось, что этот метод позволит получать нанокomпозиты с контролируемым содержанием нанofазы и формировать частицы непосредственно в порах матрицы. В качестве темплата были использованы комплексы Cu(II) с ПВС в связи с их высокими константами устойчивости. На основании кинетических исследований процесса гелеобразования было показано, что поликонденсация золя силиката натрия и комплекса является реакцией первого порядка по медьсодержащей реакционной группе комплекса. Следовательно, комплекс играет роль матричного агента, на котором происходит гелеобразование и который определяет структуру геля.

Величина удельной поверхности образцов, содержащих CuO, заметно увеличивается по сравнению с удельной поверхностью образцов мезопористого диоксида кремния, полученного с использованием чистого ПВС в качестве темплата (табл. 2). Увеличение среднего размера пор, а также ширины распределения пор по размерам, по-видимому, обусловлено изменением конформации молекул комплекса по сравнению с молекулой ПВС.

Таблица 2. Поверхностные свойства и размеры зерен CuO в нанокomпозитах  $3'10\text{g}_\text{C}\backslash\text{In}_{550}$ .

Образец	Содержание CuO в SiO <sub>2</sub> , мол. %	Радиус пор, Л	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер зерен SiO <sub>2</sub> , нм
SiO <sub>2</sub> -Cu2_550	2,5	10-40	430 ± 10	40-100
SiO <sub>2</sub> -Cu4_550	1,25	10-40	440 ± 10	35-60
SiO <sub>2</sub> -Cu8_550	0,63	20-50	430 ± 10	15-50
SiO <sub>2</sub> -Cu16_550	0,31	20-60	420 ± 10	10-40
SiO <sub>2</sub> -Cu23_550	0,22	20-60	420 ± 10	10-25
SiO <sub>2</sub> -5PVA_550	-	28-33	320 ± 10	-

- Медьсодержащие образцы были обозначены как SiO<sub>2</sub>-Cim\_550, где *n* -молярное соотношение ((-CHг-СНОН-)/Си в комплексе; молярное соотношение (-СН2-СНОН-)/SiO<sub>2</sub> для всех образцов соответствует 5% ПВС, 550 - температура отжига темплата в токе Ог.

Размеры частиц CuO в образцах, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии, также приведены в табл. 2. Можно видеть, что размеры наночастиц можно изменять в достаточно широких пределах, варьируя содержание меди в исходном комплексе. Вместе с тем, размеры наночастиц заметно превышают размеры пор, что свидетельствует о большой подвижности атомов меди в структуре и об агрегации частиц на стадии отжига темплата. Фазовый состав наночастиц определяли методом электронной дифракции. Было показано, что наночастицы оксида меди (II) имеют моноклинную структуру.

Таким образом, использование предложенного метода позволило получить наночастицы оксида меди в матрице мезопористого SiO<sub>2</sub>. Этот метод отличается простотой реализации и возможностью получения широкого спектра оксидных наноматериалов при использовании соответствующих комплексов с полимерными лигандами и различных методов их модификации. Использование данного подхода позволяет регулировать размеры наночастиц.

Следующим этапом работы явилась разработка методов синтеза

нанокомпозитов на основе пространственно-упорядоченных пористых структур. В первую очередь были рассмотрены нанореакторы на основе мезопористого диоксида кремния. Молекулярные сита с различными диаметрами пор синтезировали варьированием длины углеводородной цепи темплата (серия MS/*i*, где *n* длина цепи углеродного "хвоста" темплата,  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3Br$ , *n* = 12, 16 18), а также введением мезителена в гидрофобную часть мицелл темплата (серия **MS*n*MES**, *n* - длина цепи углеродного "хвоста" темплата,  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3Br$ , *n* = 12, 16 18). Было показано, что образцы обладают упорядоченной пористой структурой с плотнейшей гексагональной упаковкой цилиндрических пор. При этом параметр гексагональной решетки монотонно увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи, а добавление триметилбензола приводит к скачкообразному увеличению параметра решетки на ~1.5 нм (табл. 3). Величины внутренних радиусов пор по данным различных методов хорошо согласуются между собой (табл. 3). Удельные площади поверхности мезопористых образцов также приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры структуры и поверхностные свойства мезопористых матриц.

Образец	Параметр <i>a</i> , нм	<i>g</i> МУРРИ		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Г <sub>в</sub> ЕГ
MS12	3,4±0,04	1,5±0,1	1,25±0,05	<b>1870+10</b>	1,34±0,05
MS16	4,1±0,03	1,8±0,1	1,45±0,05	1240±10	1,69±0,05
MS18	4,6±0,04	2,0±0,1	1,8±0,05	1100±10	1,92±0,05
MS12MES	5,1±0,05	2,3±0,1	2,0±0,07	1140±10	2,08±0,05
MS16MES	6,4±0,07	3,0±0,1	2,65±0,07	1230±10	2,65±0,05
MS18MES	6,5±0,07	2,9±0,1	2,75±0,07	920±10	2,75±0,05

Полученные мезопористые молекулярные сита были использованы для синтеза нанокомпозитов и в качестве образцов сравнения. Основное внимание в работе было уделено синтезу магнитных пространственно-упорядоченных наноструктур, что обусловлено возможной применимостью магнитных нанокомпозитов на основе пленок мезопористого оксида кремния для изготовления запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи. В настоящее время наиболее перспективными магнитными материалами для устройств хранения информации являются сильно анизотропные наноразмерные структуры. Важным требованием к магнитным материалам на основе наноструктур является жесткое "закрепление" намагниченных наночастиц в некоторой матрице для предотвращения их перемещения, агрегации и химического взаимодействия, что может быть реализовано в случае синтеза магнитных наночастиц в нанореакторах.

Известно, что мезопористый SiO<sub>2</sub> образует эпитаксиальные пленки (с одинаковой ориентацией всех пор относительно подложки) на Si(110). Использование таких пленок в качестве матриц для синтеза магнитных нанокомпозитов должно привести к получению системы изолированных магнитных нанонитей в немагнитной матрице. Другим положительным моментом является геометрическая анизотропия, которая позволяет

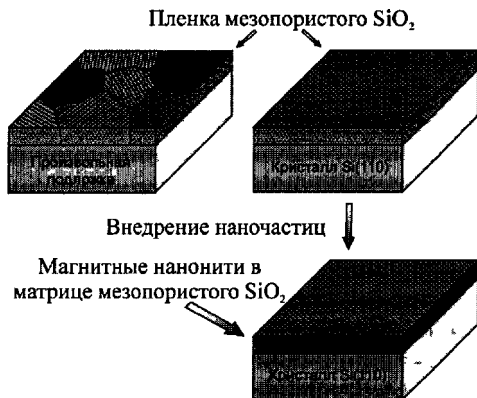


Рис 3 Схема реализации запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи информации на основе магнитных нанонитей в матрице мезопористого оксида кремния

стабилизировать магнитный момент отдельной частицы и увеличить коэрцитивную силу. Следует отметить и еще одно преимущество - система магнитных частиц в мезопористом оксиде кремния повторяет размеры, форму и расположение пор, а следовательно, является упорядоченной, что позволяет точно позиционировать считывающую головку при считывании и записи информации (рис. 3).

Однако, исследование пленочных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии и капиллярной адсорбции азота при 77 К сильно затруднено. В связи с этим, на настоящем этапе работы была поставлена задача осуществить синтез нанонитей металлов в объемных образцах мезопористого диоксида кремния.

Для получения таких нанокомпозитов необходимо было добиться внедрения частиц металла в матрицу мезопористого диоксида кремния. Простейшим способом является пропитка мезопористого SiO<sub>2</sub> водным раствором соли металла. Однако этот метод приводит к росту наночастиц на поверхности кристаллитов мезопористого оксида кремния, что можно связать со значительной подвижностью ионов металлов по терминальным ОН-группам мезопористой структуры. В связи с этим нами предложен метод введения неполярных комплексов металлов в гидрофобную часть жидкокристаллической мицеллы темплата в матрице мезопористого оксида кремния. Получение нанокомпозитов Fe/SiO<sub>2</sub> осуществляли пропиткой композита SiO<sub>2</sub> темплат раствором Fe(acac)<sub>3</sub> или Fe(CO)<sub>5</sub> с последующим разложением комплексов.

Было показано, что восстановление ацетилацетоната железа в порах мезопористого диоксида кремния в токе водорода приводит к формированию нанофазы железа только при 450 °С и сопровождается распадом нанонитей на более мелкие фрагменты. Высказано предположение, что распад нанонитей, формирующихся при более низких температурах, связан с ростом подвижности атомов железа с температурой, и плавлением нанокристаллического железа. Таким образом, чтобы избежать разрушения нанонитей, необходимо понизить

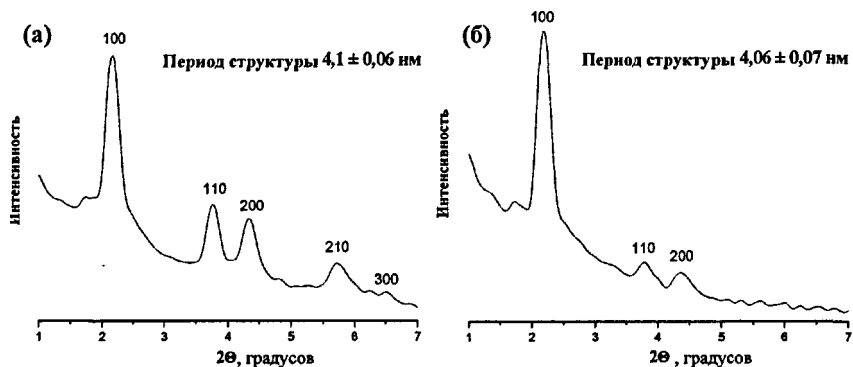


Рис. 4. Спектры МУРРИ образцов MS16 (а) и MS16\_Fe\_UV (б).

температуру формирования нанофазы железа.

В связи с этим, для формирования нанонитей железа в работе был использован пентакарбонил железа,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , который также является неполярным и легко разлагается при УФ-облучении в вакууме, образуя металлическое железо. Дифракция рентгеновского излучения на малых углах для образца, полученного таким методом (**MS16\_Fe\_UV**), показала наличие рефлексов, соответствующих упорядоченной системе пор с периодом гексагональной структуры 4,06 нм (рис. 4б). То есть введение пентакарбонила железа и последующее его разложение не повлияло на пористую структуру и размер пор мезопористого диоксида кремния (рис. 4а). По данным электронной дифракции, образец **MS16\_Fe\_UV** содержит металлическое железо, однако дифракционная картина носит точечный характер и наблюдаемые рефлексы имеют низкую интенсивность, что связано с образованием значительного количества аморфного железа.

Для дополнительной кристаллизации железа в порах мезопористого диоксида кремния проводили отжиг образцов в токе  $\text{H}_2$  при 260-400 °С в течение 3 часов (серия **MS16\_Fe\_r**, где  $T$  — температура отжига). Было показано, что температурная обработка при низких температурах (< 350 °С) приводит к блокированию каналов структуры продуктами разложения темплата и поликарбониллов, а увеличение температуры отжига до 375 °С приводит к формированию открытой пористой структуры и удалению остаточного углерода. Содержание железа определяли методом йодометрии, молярное соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Fe}$  составило 9 : 1 ( $\pm 8\%$ ).

Исследование микроструктуры нанокмозитов после кристаллизации показало наличие наночастиц диаметром 1-1,5 нм и длиной более 100 нм (рис. 5). Данные электронной дифракции свидетельствуют о формировании фазы металлического железа при температурах, превышающих 350 °С. Однако метод просвечивающей электронной микроскопии не позволяет в точности установить длину нанонитей, что связано с трудностью определения границы между соседними частицами. Тем не менее, можно отметить некоторое утолщение и уменьшение длины нанонитей для образца, полученного отжигом

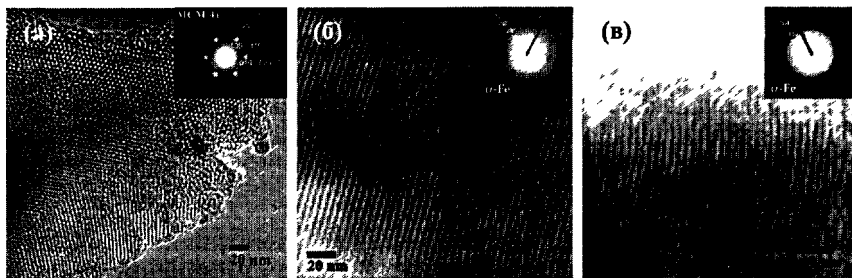


Рис. 5. Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция нанокompозитов MS16\_Fe\_350 (а), MS16\_Fe\_375 (б), MS16\_Fe\_400 (в).

при 400 °С. По-видимому, это связано с плавлением нанонитей и возрастанием подвижности атомов железа, сопровождающимся частичным выходом железа из каналов мезопористого диоксида кремния и образованием наночастиц на поверхности кристаллитов SiO<sub>2</sub>.

В связи с невозможностью прямого определения параметров анизотропии методом просвечивающей электронной микроскопии, в работе были использованы физические методы оценки размеров магнитнокоррелированных областей по данным температурной зависимости магнитной восприимчивости и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур 2-300 К показали, что все образцы суперпарамагнитны (рис. 6), однако температура блокировки композитов возрастает с увеличением температуры кристаллизации. Температуру блокировки рассчитывали как температуру, при которой достигается 20% различие между значениями магнитной восприимчивости образца в поле и без внешнего поля (FC и ZFC). По-видимому, при повышении температуры отжига образцов происходит кристаллизация аморфного железа. Так как с увеличением температуры диаметр наночастиц не изменяется, то происходит увеличение фактора геометрической анизотропии. Параметры анизотропии магнитных нанонитей в образцах можно оценить, исходя из размеров магнитнокоррелированных

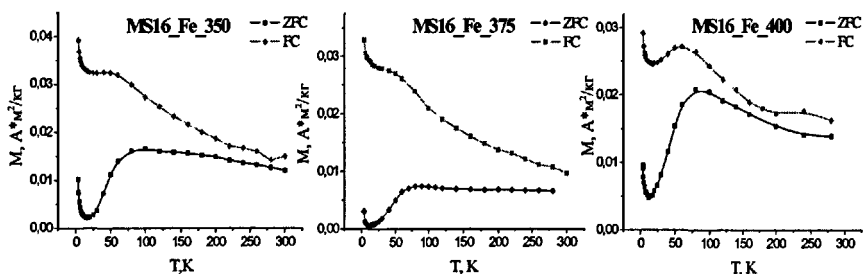


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости нанокompозитов серии MS16\_Fe\_T в поле 10 Э полученные для образцов предварительно охлажденных в поле 0 Э (ZFC) и 10 Э (FC).

областей при постоянном диаметре нити (диаметр нити по данным ПЭМ принимали равным 1 нм) и используя уравнение:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau f_0)} \approx \frac{[0.25 \cdot I_s^2 (N_{\perp} - N_{\parallel}) + K_I] V}{25k},$$

где  $\Delta E$  - активационный барьер,  $\tau$  - время релаксации,  $f_0$  – частотный фактор,  $N_{\perp}$  и  $N_{\parallel}$  - коэффициенты размагничивания перпендикулярно и параллельно осям легкого намагничивания,  $I_s$  - намагниченность насыщения,  $K_I$  - константа магнитной анизотропии,  $V$  - объем частиц. Расчет параметров анизотропии анизотропных наночастиц железа логарифмической зависимостью от форм-фактора наночастиц. Полученные значения анизотропии нанонитей и другие параметры магнитных свойств образцов приведены в табл. 4.

Таблица 4 Магнитные свойства образцов MS16\_Fe\_T

Образец	Температура блокировки, К	Параметр анизотропии	Коэрцитивная сила, Э		Намагниченность насыщения, 300К, э.м.е./г
			4К	300К	
MS16 Fe 300	140	20	400 ± 1	177 + 1	0,32
MS16 Fe 350	260	32	464 ± 1	201 ± 1	0,53
MS16 Fe 375	>300	>40	536 ± 1	222+1	0,61
MS16 Fe 400	280	35	532+1	185 ± 1	0,76

Следует отметить, что для некоторых образцов температура блокировки достигает и даже превосходит 300 К, что приводит к ферромагнитному поведению композитов при комнатной температуре. Коэрцитивная сила при 300 К образцов серии **MS16\_Fe\_T** увеличивается с ростом температуры кристаллизации, достигая значения 222 Э (табл. 4). Уменьшение коэрцитивной силы образца MS16\_Fe\_400 очевидно связано с частичным плавлением и, соответственно, уменьшением форм-фактора нанонитей. Вместе с тем монотонное увеличение намагниченности насыщения образцов подтверждает предположение о кристаллизации железа в процессе термической обработки. Полученные величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения близки к требованиям, предъявляемым к магнитным материалам, используемым в устройствах записи информации.

Анизотропию магнитных нанонитей также оценивали с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов (рис. 7). Пик при  $q \sim 1,7 \text{ нм}^{-1}$  соответствует дифракционному максимуму, характерному для мезопористой структуры с параметром гексагональной упаковки  $a_0 \approx 4,6 \text{ нм}$ . Расхождение спектров нанокompозитов и незаполненной мезопористой матрицы в области  $0,2 \text{ нм}^{-1} \leq q \leq 1 \text{ нм}^{-1}$  очевидно следует отнести к заполнению пор нанонитами железа. Разница между этими спектрами может быть использована для вычисления корреляционных длин в системе (длин нанонитей). Расчетная средняя длина наночастиц в образце MS16\_Fe\_375 составила  $\sim 40 \text{ нм}$ , что находится в хорошем согласии с данными магнитных измерений.



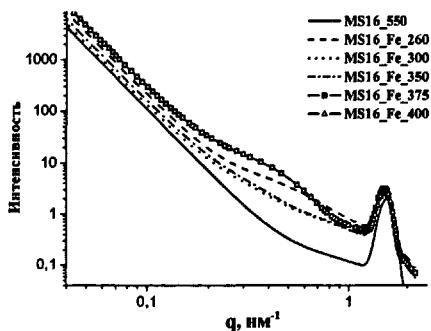


Рис. 7. Данные МУРН для мезопористого оксида кремния и нанокмпозитов серии MS16\_Fe<sub>x</sub>.

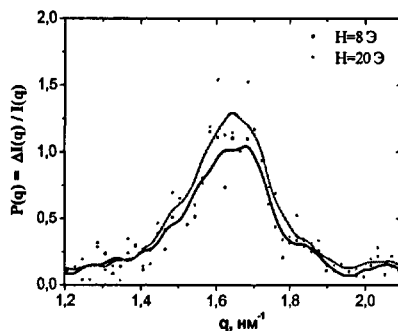


Рис. 8. Данные МУРПН образца MS16\_Fe<sub>375</sub> во внешнем поле 8 и 20 Э.

Для определения расположения наночастиц в образце были проведены исследования нанокмпозитов методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Наличие интерференционного максимума на зависимости поляризации пучка  $[P(q) = (\Gamma^+(q) - \Gamma(q))/(\Gamma^+(q) + \Gamma(q))]$  от  $q$  при значениях  $q \approx 1,7 \text{ нм}^{-1}$ , соответствующих дифракционному максимуму мезопористой структуры (рис. 8), свидетельствует о пространственной корреляции ядерной и магнитной составляющих рассеяния, что является прямым доказательством заполнения пор магнитными наночастицами и формирования системы магнитных нанонитей в каналах мезопористого SiC<sub>2</sub>.

Для определения оптимального диаметра пор мезопористых матриц был проведен синтез и исследование магнитных свойств нанокмпозитов с различным диаметром каналов мезопористой структуры (нанокмпозиты серий MS<sub>n</sub>\_Fe\_T и MS<sub>n</sub>MES\_Fe\_T, 16,18). Диаметр пор варьировали от 2,5 до 5,5 нм. Зависимость коэрцитивной силы композитов при 4 и 300 К от размера пор и температуры кристаллизации представлена на рис. 9. Следует отметить,

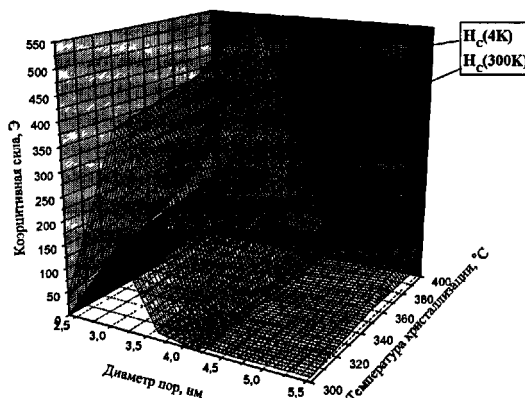


Рис. 9. Зависимость коэрцитивной силы образцов от диаметра пор и температуры кристаллизации нанонитей.

что сравнительно высокой коэрцитивной силой характеризуются только образцы с малым диаметром пор, тогда как композиты с диаметром пор более 4 нм являются суперпарамагнитными даже при 4К. По-видимому, это связано с отсутствием фиксации наночастиц в порах, что приводит к возможности поворота частицы за вектором магнитного поля. Увеличение коэрцитивной силы с увеличением температуры кристаллизации свидетельствует об удлинении нанонитей. Максимальные достигнутые величины коэрцитивной силы соответствуют образцам **MS16\_Fe\_T** с диаметром пор 2,9 нм.

Следующим этапом работы являлся синтез нитевидных наночастиц железа на основе пленок мезопористого диоксида кремния. Микрофотография среза полученной пленки представлена на рис. 10. Данные электронной дифракции (см. врезку рис. 10) свидетельствуют о формировании фазы  $\alpha$ -Fe. Полученные пленки весьма перспективны для тестовых сред хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. Таким образом, предложенный метод позволяет контролировать анизотропию и магнитные свойства нанонитей железа, формируемых в мезопористом диоксиде кремния.

Однако композиты Fe/SiO<sub>2</sub> обладают высокой открытой пористостью, что может приводить к окислению железа кислородом воздуха и к потере необходимых магнитных свойств. Очевидным решением этой проблемы является получение оксидных нанонитей. В связи с этим в работе была предпринята попытка синтеза магнитных нанонитей оксидов железа (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в матрице мезопористого диоксида кремния внедрением Fe(CO)<sub>5</sub> в гидрофобную часть композита “SiO<sub>2</sub>/темплат” с последующим окислением кислородом при повышенных температурах. Однако, было показано, что фазовый состав образующихся нанонитей отвечает  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который является антиферромагнетиком. Альтернативным методом получения магнитных оксидных фаз являлась закалка восстановленных образцов на воздух, но использование этого метода приводило к частичному разрушению пористой структуры, образованию более крупных (3-8 нм) наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности и потере магнитных характеристик образцов.

В связи с этим в работе была предпринята попытка синтеза сложной оксидной магнитной фазы гексаферрита стронция в матрице мезопористого SiO<sub>2</sub>. Для синтеза гексаферрита стронция нами был использован цитратный

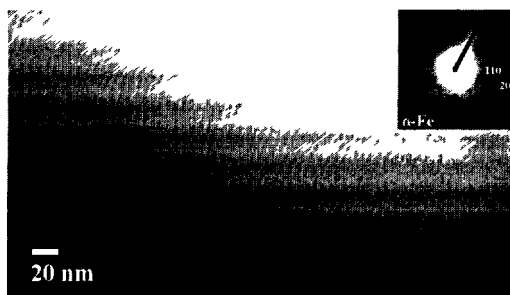


Рис. 10. Микрофотография нитевидных наночастиц железа в пленке мезопористого оксида кремния, образец F\_MS16\_SiC\_Fe\_375.

метод, позволяющий получать  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при низких температурах.

Введение цитратов металлов и последующее их термическое разложение в порах мезопористого оксида кремния в токе кислорода не повлияло на пористую структуру и размер пор матрицы (рис. 11, серия MS16\_SrFeO\_r, где  $T$  - температура отжига). В то же время, микроструктура композитов полностью определялась параметрами температурной обработки. Аналогично композитам Fe/SiC>2, отжиг при температурах ниже 400 °С приводил к формированию наночастиц в порах диоксида кремния, тогда как дальнейшее увеличение температуры приводило к образованию наночастиц на поверхности кристаллитов мезопористой матрицы. Данные электронной дифракции позволили зафиксировать образование фазы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  во всех образцах (см врезку на рис. 11а), тогда как рентгенофазовый анализ показал наличие  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в системах, полученных отжигом при температурах, превышающих 400 °С, что объясняется различием в подвижности ионов железа и стронция (табл. 5).

Магнитные измерения показали, что все образцы являются суперпарамагнетиками, а температуры блокировки композитов возрастают с ростом температуры кристаллизации, что как и в случае железосодержащих образцов соответствует более полной кристаллизации магнитной фазы и росту нанокристаллов в длину. Параметры анизотропии магнитных нанонитей в образцах были рассчитаны, исходя из размеров магнитнокоррелированных областей при постоянном диаметре нити (диаметр нити принимали равным 1 нм по данным ПЭМ, табл. 5). Температуры блокировки композитов оказались заметно ниже 300 К, что говорит о близком к суперпарамагнитному поведению композитов при комнатной температуре.

Однако описанный выше метод синтеза нанокompозитов на основе мезопористого оксида кремния также обладает рядом недостатков: во-первых, невозможно варьировать количество внедряемого комплекса, и во-вторых, содержание металла в образце оказывается невелико (10%). Эти проблемы могут быть решены использованием в качестве матриц смешанных мезопористых оксидов. Так, при замещении части атомов кремния (+4) на алюминий (+3) матрица оказывается заряжена отрицательно. Величина заряда определяется соотношением Si:Al, которое легко поддается контролю при

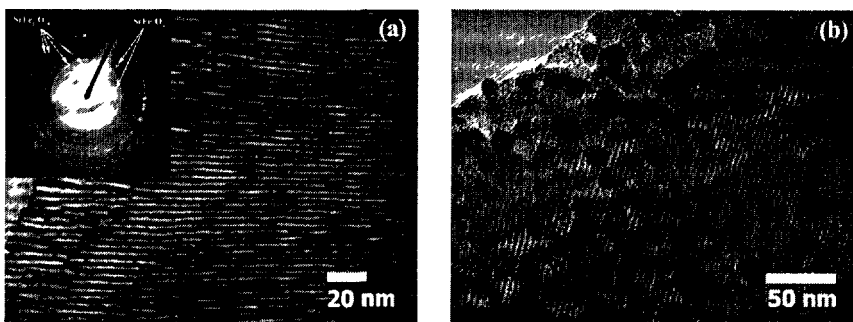


Рис. 11. Электронные микрофотографии и ЭД образцов MS16\_SrFeO\_300 (а) и MS16\_SrFeO\_550 (б).

Таблица 5. Магнитные характеристики и фазовый состав образцов MS16\_SrFeO<sub>r</sub>.

Образец	T <sub>b</sub> , К	Форм- фактор	H <sub>c</sub> , 300 К, Э	M <sub>s</sub> , 300 К, эм.е./г	Фазовый состав	
					РФА	ЭД
MS16 SrFeO 250	157	21	30	0,67	рентгеноаморфен	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +SrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
MS16 SrFeO 300	102	14	20	0,57	рентгеноаморфен	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +SrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
MS16 SrFeO 350	120	16	25	0,74	рентгеноаморфен	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +SrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
MS16 SrFeO 400	150	20	20	0,75	рентгеноаморфен	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MS16 SrFeO 550	п/а	-	100	0,85	аморф., α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MS16 SrFeO 800	п/а	-	150	0,99	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MS16 SrFeO 1000	п/а	-	275	2,30	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

синтезе. При этом в качестве противоионов могут выступать различные катионы, последующая химическая модификация которых позволяет получать необходимые наноструктуры.

Однако, из-за разности скоростей гидролиза источников кремния и алюминия, в ходе синтеза алюмосиликатов происходит два противоположных процесса: сополиконденсация, в результате которой алюминий встраивается в структуру SiO<sub>2</sub> (тетраэдрически координированный алюминий), и гидролиз аквакомплексов алюминия. При этом полигидроксокомплексы алюминия (октаэдрически координированный алюминий) разрушают мезопористую структуру и блокируют каналы мезопор. В связи с этим в работе были сопоставлены следующие подходы к синтезу мезопористых алюмосиликатов:

- 1) сополиконденсация тетраэтилортосиликата и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (серия Si<sub>n</sub>Al),
- 2) сополиконденсация TEOS и Al(Oi-Pr)<sub>3</sub> (серия Si<sub>n</sub>Al<sub>i</sub>P),
- 3) гидротермальный синтез (серия Si<sub>i</sub>Alht).

Образцы были исследованы методами <sup>27</sup>Al ЯМР спектроскопии, МУРПИ и капиллярной конденсации азота при 77К. Согласно полученным данным, применение первого метода показало, что несмотря на достаточно высокое содержание алюминия в структуре алюмосиликата, увеличение содержания алюминия (> 10 мол.%) приводит к резкому размытию пиков в спектрах МУРПИ и уменьшению удельной поверхности, что соответствует разрушению мезопористой структуры (табл. 6). Мезопористые алюмосиликаты с соотношением Al:Si > 1:3 получить не удалось.

Использование сополиконденсации TEOS и Al(Oi-Pr)<sub>3</sub> для синтеза алюмосиликатов показало наличие мезопористой структуры образцов вплоть до соотношения Al:Si = 1:2 (табл. 6). Было установлено, что лимитирующей стадией процесса формирования мезопористого алюмосиликата является гидролиз изопропилата алюминия, в то время как сополиконденсация протекает достаточно быстро, что позволило получить хорошо сформированную мезопористую структуру.

Применение гидротермального метода синтеза не позволило сформировать мезопористые фазы с общим содержанием алюминия, превышающим соотношение Al:Si = 2:15 (табл. 6). Таким образом, оптимальным методом синтеза мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия является метод сополиконденсации TEOS и Al(Oi-Pr)<sub>3</sub>.

Таблица 6. Данные  $^{27}\text{Al}$ ЯМР, МУРРИ и поверхностных измерений алюмосиликатов.

Образец	Содержание тетраэдр. коорд. алюминия, мол. %	Параметр структуры, $\alpha_{90\%}$ , нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание Ag, масс. % $\pm 0,005\%$
MS16_550	--	3,9-4,3 (4,1)	1100 $\pm$ 20	9,13
Si <sub>14</sub> Al	76 $\pm$ 4	3,7-4,4 (4,0)	450 $\pm$ 20	--
Si <sub>11</sub> Al	83 $\pm$ 3	3,4-4,5 (4,0)	390 $\pm$ 10	--
Si <sub>9</sub> Al	96 $\pm$ 5	3,1-4,7 (3,9)	390 $\pm$ 10	--
Si <sub>6</sub> Al	89 $\pm$ 3	2,5-4,9 (3,7)	400 $\pm$ 10	--
Si <sub>4</sub> Al	66 $\pm$ 3	2,5-5,5 (3,3)	300 $\pm$ 5	--
Si <sub>3</sub> Al	57 $\pm$ 2	2,5-6,0 (3,7)	260 $\pm$ 5	--
Si <sub>2</sub> Al	47 $\pm$ 3	--	140 $\pm$ 5	--
Si <sub>14</sub> Al <sub>1</sub> P	29 $\pm$ 4	3,1-5,3 (4,2)	1120 $\pm$ 20	19,53
Si <sub>11</sub> Al <sub>1</sub> P	21 $\pm$ 4	3,0-5,6 (4,3)	1070 $\pm$ 20	19,56
Si <sub>9</sub> Al <sub>1</sub> P	44 $\pm$ 2	2,9-4,9 (3,9)	970 $\pm$ 20	13,62
Si <sub>6</sub> Al <sub>1</sub> P	46 $\pm$ 3	2,4-6,0 (4,2)	930 $\pm$ 20	14,02
Si <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> P	49 $\pm$ 3	2,8-5,1 (3,8)	760 $\pm$ 15	13,96
Si <sub>3</sub> Al <sub>1</sub> P	51 $\pm$ 3	2,9-3,9 (3,4)	560 $\pm$ 10	14,19
Si <sub>2</sub> Al <sub>1</sub> P	58 $\pm$ 3	2,8-4,0 (3,3)	420 $\pm$ 10	17,24
Si <sub>15</sub> Al <sub>1</sub> ht	42 $\pm$ 3	4,1-5,3 (4,7)	550 $\pm$ 10	--
Si <sub>17,5</sub> Al <sub>1</sub> ht	44 $\pm$ 4	3,3-5,8 (4,5)	450 $\pm$ 10	--
Si <sub>3,75</sub> Al <sub>1</sub> ht	57 $\pm$ 3	--	35 $\pm$ 1	--

Образцы серии **Si<sub>n</sub>Al<sub>1</sub>P** были использованы в качестве нанореакторов для получения наночастиц серебра. Введение катионов серебра осуществляли методом прямого ионного обмена. В табл. 6 приведена зависимость содержания серебра от количества введенного алюминия. Следует отметить, что высокое содержание серебра соответствует не только образцам с высоким содержанием алюминия, но и образцам **Si<sub>14</sub>Al<sub>1</sub>P** и **Si<sub>11</sub>Al<sub>1</sub>P**. Такая зависимость была обоснована существованием конкурирующих тенденций в системе. С одной стороны, при увеличении содержания алюминия увеличивается заряд матрицы и содержание противоионов серебра, введенных методом ионного обмена. С другой стороны, увеличение содержания алюминия приводит к частичному разрушению мезопористой структуры и блокировке каналов матрицы полигидроксикомплексами алюминия, то есть содержание серебра пропорционально "упорядоченности" мезопористой фазы. Кроме того, ввиду высокой удельной поверхности мезопористых матриц внедрение серебра происходит не только за счет ионного обмена, но и в результате адсорбции ионов на силанольных Si-OH группах, не несущих отрицательного заряда. Различное соотношение между эффективностями этих процессов отражается на микроструктуре полученных нанокомпозитов (рис. 12). Так, в матрице алюмосиликатов с низким содержанием алюминия (< 10 мол. %) формируются нанонити серебра диаметром 1-3 нм, в то время как увеличение содержания алюминия преимущественно приводит к формированию сферических частиц размером 3-10 нм на поверхности алюмосиликата. По-видимому, это явление объясняется неоднородностью распределения ионов серебра и увеличением содержания льюисовских остатков **Al-O<sup>•</sup>** на внутренней поверхности пор с

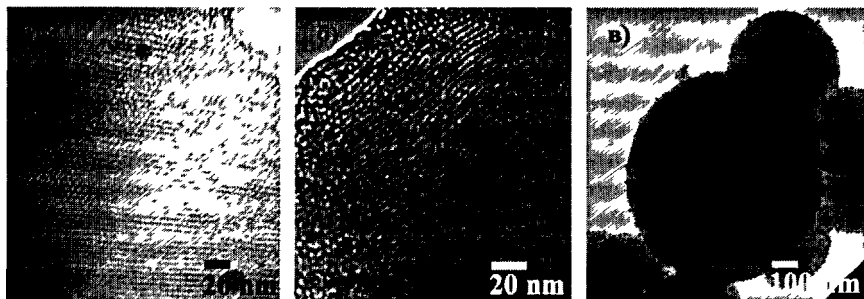


Рис 12 Микрофотографии нанокомпозитов  $\text{Si}_{14}\text{AlIP\_Ag\_300}$  (а),  $\text{Si}_6\text{AlIP\_Ag\_300}$  (б),  $\text{Si}_2\text{AlIP\_Ag\_300}$  (в)

ростом количества алюминия в структуре, что приводит к значительному увеличению подвижности ионов серебра и способствует их выходу из мезопористой матрицы. Следует отметить возможность применения данного подхода для получения широкого круга наноматериалов с варьируемым количеством нанофазы.

Вторым типом нанореакторов, исследованных в настоящей работе, являлись пленки анодированного оксида алюминия. Подбор условий окисления (плотности тока, времени окисления, типа кислоты) позволяет варьировать диаметр и высоту пор (диаметр от 15 до 200 нм; толщина пленки > 0.5 мкм). Кроме того, возможность осаждения наноструктур электрохимическими методами позволяет достаточно точно контролировать не только диаметр, но и длину нанонитей. В работе были использованы пленки пористого оксида алюминия, полученные двустадийным окислением алюминия в растворе шавелевой кислоты с диаметром пор от 25 до 80 нм (рис. 13).

Пленки пористого оксида алюминия были использованы в качестве нанореакторов для импульсного электрохимического осаждения нанонитей никеля и оксида цинка. Применение этого метода позволило получить однородное заполнение пор нанонитями.

Исследование магнитных свойств нанокомпозитов  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  методом SQUID-магнитометрии показало наличие магнитных нанонитей никеля в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом каждая нить состоит из множества мелких неориентированных нанокристаллов никеля, а сами нити формируют доменную

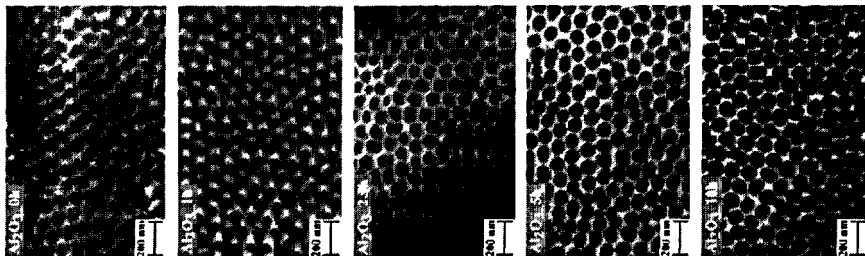


Рис 13 Данные сканирующей электронной микроскопии для образцов с различным временем травления.

структуру. Коэрцитивная сила этих композитов определяется движением доменной стенки (то есть перескоком магнитного момента отдельной нити), а намагниченность насыщения зависит от обменных взаимодействий между моментами соседних нитей. Формирование доменной структуры было подтверждено методом магнитно-силовой микроскопии, которая показала наличие магнитнокоррелированных областей, включающих более тысячи нитей. Таким образом, магнитно-дипольные взаимодействия между соседними нитями оказывают решающее влияние на магнитные свойства системы нанонитей никеля.

Для исследования влияния условий синтеза на полупроводниковые свойства нанонитей ZnO в матрице пористого оксида алюминия нанокompозиты ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были исследованы методом спектроскофотометрии. Полученные спектры использовали для расчета ширины запрещенной зоны, которая составила 3.1 эВ (**D<sub>пор</sub> = 80 нм**), 4.1 эВ (**D<sub>пор</sub> = 68 нм**), 5.2 эВ (**D<sub>пор</sub> = 49 нм**). Величина ширины запрещенной зоны нанокompозита с диаметром пор **D<sub>пор</sub> = 80 нм** хорошо соответствует ширине запрещенной зоны объемного оксида цинка. В то же время ширина запрещенной зоны наночастиц ZnO, полученных в матрицах с меньшим размером пор, существенно сдвигается в УФ область спектра, что свидетельствует о формировании мелких частиц с размерами порядка ~10 нм для **D<sub>пор</sub> = 68 нм** и ~5 нм для **D<sub>пор</sub> = 49 нм**. Следует отметить, что в обоих случаях размер наночастиц оказывается значительно меньше размеров пор, что свидетельствует о формировании поликристаллического оксида цинка. Исследование микроструктуры этого образца методом сканирующей электронной микроскопии показало наличие пластинчатых кристаллов ZnO на поверхности пористого слоя, что объясняется диффузией гидроксил-ионов, участвующих в процессе образования ZnO, к поверхности пленки **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен метод синтеза мезопористого диоксида кремния, основанный на использовании поливинилового спирта в качестве темплата. Применение этого метода позволило получить мезопористый  $\text{SiO}_2$  с узким распределением пор по размерам и высокой удельной поверхностью (до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ ).
2. Предложен метод получения нанокompозитных материалов на основе мезопористого диоксида кремния, формируемого с использованием металлсодержащих темплатов. Подход успешно реализован на примере системы  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ . Показано, что использование металлсодержащего темплата позволяет получать композиты с контролируемым содержанием нанофазы в порах матрицы.
3. Разработан новый метод синтеза нитевидных наночастиц в матрице мезопористого диоксида кремния, основанный на внедрении неполярных комплексов металла в гидрофобную часть композита  $\text{SiO}_2/\text{темплат}$ . Метод успешно реализован для магнитных нанокompозитов, содержащих нитевидные наночастицы железа, оксидов железа и гексаферрита стронция в матрице мезопористого  $\text{SiO}_2$ .
4. Проведено сопоставление методов получения мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия (до 33 мол. %). Рассмотрены методы сополиконденсации  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , сополиконденсации  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$  в водных растворах  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  при нормальных условиях, а также метод гидротермального синтеза. Показано, что оптимальным методом синтеза является сополиконденсация TEOS и изопропилата алюминия.
5. Разработан и успешно реализован метод синтеза серебросодержащих нанокompозитных материалов, основанный на использовании заряженных алюмосиликатных мезопористых матриц в качестве нанореакторов. Показано, что в случае низкого содержания алюминия в мезопористой матрице ( $< 10$  мол. %) в системе формируются нитевидные наночастицы серебра. Увеличение содержания алюминия в матрице приводит к образованию сферических частиц серебра размером 3-10 нм.
6. Методом импульсного электрохимического осаждения синтезированы магнитные (Ni) и полупроводниковые (ZnO) нанокompозиты на основе пористого оксида алюминия. Форма и размер нанонитей Ni хорошо согласуются с формой и размерами пор матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что магнитные свойства таких нанокompозитов определяются обменными взаимодействиями между соседними нитями. Импульсное осаждение ZnO из водных растворов  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  приводит как к осаждению оксида цинка в поры оксида алюминия, так и к формированию пластинчатых кристаллов на поверхности пленки. При этом нити оксида цинка имеют размер 5-10 нм.



## ПУБЛИКАЦИИ

1. Eliseev A.A., Kalinin S.V., Privalov V.I., Vertegel A.A., Tretyakov Y.D. The effect of copolymerization of tetraethylorthosilicate and aluminum hydroxonitrates. // *J. Solid State Chem.* 1999. V.147. N.1. P.304-308.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В., Соболева Л.И., Кнотько А.В., Хейфец Л.И., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Темплатный синтез мезопористого диоксида кремния с использованием поливинилового спирта. // *ДАН.* 2000. Т.372. №.6. С.770-772.
3. Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Heifets L.I., Zhiron A.I., Tretyakov Y.D. Complexes of Cu(II) with polyvinyl alcohol as precursors for the preparation of CuO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. // *Mater. Res. Innov.* 2000. V.3. N.5. P.308-312.
4. Напольский К.С., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез нитевидных наночастиц железа в матрице мезопористого диоксида кремния. // *ДАН.* 2002. Т.386. №.1-3. С.207-210 .
5. Napolsky K.S., Eliseev A.A., Knotko A.V., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Tretyakov Y.D. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix. // *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* 2003.V.23.N.1-2.P.151-154.
6. Kelberg E.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Grigorieva N.A., Kraan W.H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Napolskii K.S. SANS study of new magnetic nanocomposites embedded into the mesoporous silica. // *Physica B.* 2003. V.335. N.1-4. P.123-126.
7. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Gorozhankin D.F., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Vorobiev A.A., Goernert P. The Use of Mesoporous Systems for Preparation of One-Dimensional Ordered Magnetic Nanowires. // *Mater. Res. Soc.Symp.* 2003. P.L.6.1-L.6.7.
8. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Kolesnik I.V., Kolenko Yu.V., Lukashin A.V., Goernert P., Tretyakov Y.D. Mesoporous aluminosilicates as a host and reactor for preparation of ordered metal nanowires. // *Frontiers in molecular science and technology of nanocarbon, nanosilicon and biopolymer integrated nanosystems.* Eds. Buzaneva E.V., Scharff P. // *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry.* Kluwer Acad. Publ. 2004. P.109-121.
9. E.A. Kelberg, S.V. Grigoriev, A.I. Okorokov, H. Eckerlebe, N.A. Grigorieva, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, A.A. Vertegel, K.S. Napolskii. Magnetic Properties of the Iron Nanoparticles in Mesoporous Silica Studied by SANS. // *Physica B.* 2004. V. 350. N.1-3, P.E305-E308
10. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Кнотько А.В., Максимов Ю.В., Суздальев И.П., Гернерт П., Третьяков Ю.Д. Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния. // *ДАН.* 2004. Т.396. №.4. С.132-137.
11. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D. Iron Nanowires in the Mesoporous Silica Matrix. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V.272-276. P.1609-1611.

12. Колесник И.В., Елисеев А.А., Малахо А.П., Гаршев А.В., Тарасов В.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Синтез мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия. //ДАН. 2004. Т.395. №.6. С.776-780.
13. Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов, Успехи химии. 2004. Т.73. №.9. С.974-998.

Отпечатано на принтере  
на Факультете наук о материалах МГУ 27.09.2004  
Тираж 120 экз.

№ 18 2 9 4

РНБ Русский фонд

2005-4

13831