

На правах рукописи

Лукашин Алексей Викторович

**СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИДНЫХ МАТРИЦ С УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия
Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на факультете наук о материалах
и кафедре неорганической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный консультант: академик РАН, профессор, д.х.н.
Третьяков Юрий Дмитриевич
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: академик РАН, профессор, д.ф.-м.н.
Иевлев Валентин Михайлович
Воронежский государственный университет

чл.-корр. РАН, профессор, д.х.н.
Гусаров Виктор Владимирович
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический
университет)

профессор, д.х.н.
Каргин Юрий Федорович
Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

Ведущая организация: Институт общей и неорганической
химии имени Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится “4” декабря 2009 года в 15⁰⁰ на заседании
диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском государственном
университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва,
Ленинские горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет
наук о материалах МГУ, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.



Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одно из важнейших направлений химического дизайна современных материалов связано с решением проблемы получения наноструктур с заданными характеристиками и создания функциональных наноматериалов на их основе. Дополнительной проблемой является метастабильность фаз в нанокристаллическом состоянии. Это связано со значительным увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их линейных размеров, приводящим к возрастанию химической активности соединения. Для решения этой проблемы широко применяют подход, связанный с получением нанокомпозитных материалов, в том числе наночастиц, заключенных в химически совместимую с ними матрицу, что позволяет избежать агрегации наночастиц, защитить их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха) и существенно облегчить практическое применение ряда уникальных материалов.

Основной метод синтеза нанокомпозитов включает получение свободных наночастиц с последующим их включением в инертную матрицу, причем для получения наночастиц требуемой морфологии с узким распределением по размеру, как правило, используют метод синтеза в коллоидных нанореакторах. Такой подход относительно прост, но накладывает серьезные ограничения на возможности выбора матрицы, поскольку в качестве последней, как правило, используют органические полимерные соединения, не отличающиеся высокой термической устойчивостью и не всегда обладающие необходимыми физическими свойствами (например, высокой оптической прозрачностью). Кроме того, этот подход не позволяет в полной мере исключить процессы агрегации наночастиц. Существенным недостатком метода также является невозможность получения нанокомпозитов с упорядоченным расположением наночастиц в матрице, что существенно ограничивает получение материалов с уникальными свойствами, достижимыми только в случае высокоупорядоченных систем (например, систем с кросс-корреляцией магнитных, электрических и оптических свойств).

В связи с этим особый интерес представляет разработка методов формирования нанокомпозитов, образованных с использованием пространственно-упорядоченных наноструктур. Как правило, такие структуры необходимы для создания различных классов функциональных материалов, а в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферромагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. В частности, создание устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи (свыше 100 Гбит/см²) требует получения композитов на основе упорядоченных массивов одномерных (нитевидных) ферромагнитных наночастиц с параллельной или перпендикулярной ориентацией относительно поверхности матрицы.

Одним из решений данной проблемы является предлагаемый в настоящей работе метод синтеза нанокомпозитов, основанный на прямом формировании наноструктур в объеме матрицы в процессе ее химической модификации. В этом случае матрица должна содержать структурные пустоты (поры), которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приводит к формированию наночастиц в этих пустотах. Другими словами, стенки пор должны ограничивать зону протекания реакции с участием внедренных в них соединений, т.е. поры выступают в роли твердофазных нанореакторов. Очевидно, что выбирая соединения с различной формой структурных пустот, можно осуществлять синтез наноструктур с различной морфологией. Если такие пустоты упорядочены, то

появляется возможность получения пространственно-упорядоченных нанокompозитов. Предлагаемый подход позволяет не только избежать недостатков, свойственных методам получения свободных наночастиц в коллоидных нанореакторах с последующим инкорпорированием в инертную матрицу, но и непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования и изменять эти параметры в процессе эксплуатации материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракты №№ 02.513.11.3194, 02.513.11.3352 и 02.513.11.3120), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00-03-32579-а, 06-03-33052-а, 06-03-08157-офи, 06-03-89506-ННС_а, 09-03-01123-а), Российской академии наук (в рамках программы Президиума РАН №8 “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”), программы грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (гранты МК-2274.2003.03, МК-973.2005.03, МК-5284.2007.3) и Ведущих научных школ (гранты НШ-4674.2006.3, НШ-1118.2008.3), Минобразования РФ (проект № 203.01.02.001), ГНТП “Университеты России” (грант УР.06.02.001), ФЦП “Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы” (проект ИО-387).

Цель и задачи работы

Цель работы состоит в разработке фундаментальных основ направленного синтеза пространственно-упорядоченных наноструктур и функциональных нанокompозитов на их основе.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- синтез нанокompозитов методами химической модификации слоистых и пористых матриц;
- выявление влияния структуры матрицы, формы и диаметра пор, количества интеркалированных реагентов и параметров их химической модификации на состав, распределение по размерам, морфологию и анизотропию формирующихся наноструктур;
- установление корреляции между микроструктурой нанокompозитов и их функциональными свойствами;
- выявление взаимосвязи функциональных свойств нанокompозитов со структурой и составом исходных матриц, а также условиями их химической модификации.

Объекты и методы исследования

Для решения поставленных задач в качестве объектов исследования были выбраны важнейшие классы функциональных нанокompозитов, включая магнитные, оптически-активные и каталитически-активные материалы на основе металлических (Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd и др.), оксидных (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnO и др.) и других (PbS, CdS, CdSe, ZnSe, соединения PЗЭ и др.) наноструктур, что связано с большой практической значимостью таких материалов.

Для получения нанокompозитов был предложен и успешно реализован новый метод синтеза, основанный на использовании в качестве матриц твердофазных соединений (нанореакторов), обладающих 0D, 1D или 2D структурными пустотами различной топологии, с последующей их химической модификацией. В работе были использованы следующие типы матриц: цеолиты FAU- и MFI-типа (0D и 1D), мезопористый диоксид кремния (1D), мезопористые алюмосиликаты (1D), пористый оксид алюминия (1D) и слоистые двойные гидроксиды (2D). Такой выбор

нанореакторов позволил контролируемо и с высоким выходом получать наноконпозиты на основе низкоразмерных наноструктур с широким набором характерных размеров, практически полностью перекрывающих весь “нанодиапазон” (от атомных цепей в каналах цеолитов и одномерных кристаллов диаметром в 3 параметра элементарной ячейки до нанонитей диаметром 100-200 нм).

Исследование исходных матриц и полученных на их основе наноконпозитов проводили с использованием следующих физико-химических методов:

- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, дифракция электронов;
- рентгенофазовый анализ, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения;
- SQUID-магнетометрия;
- мессбауэровская спектроскопия;
- ЯМР и ЭПР спектроскопия;
- малоугловое рассеяние нейтронов и дифракция поляризованных нейтронов;
- УФ-, видимая и ИК-спектроскопия;
- люминесцентная спектроскопия;
- исследование поверхностных свойств;
- исследование каталитических свойств;
- дифференциально-термический и термогравиметрический анализ;
- количественный химический анализ (в т.ч. атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический).

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена проведением комплексных исследований различных классов функциональных наноконпозитов, полученных на основе матриц различной размерности, с использованием современных взаимодополняющих физико-химических методов диагностики и статистической обработки, а также сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими оценками и результатами моделирования.

Научная новизна

1. Разработан новый метод синтеза функциональных наноконпозитов, основанный на получении наноструктур в пористых матрицах методом химической модификации соединений переходных металлов, вводимых в упорядоченную систему нуль-, одно- или двумерных структурных пустот пористых матриц, выступающих в качестве твердофазных нанореакторов. Этот метод сочетает простоту химических способов матричной изоляции наночастиц с возможностью получения низкоразмерных и пространственно-упорядоченных наноструктур, характерной для синтеза в нанореакторах. Преимущества предложенного и успешно реализованного метода синтеза в твердофазных нанореакторах:

- контроль размера и формы наночастиц (0,5-200 нм);
- управление анизотропией наночастиц (коэффициент анизотропии до 1000);
- возможность получения упорядоченных массивов наночастиц (одно-, двух- и трехмерное упорядочение с периодом повторяемости 1-500 нм);
- предотвращение агрегации наночастиц и защита их от внешних воздействий;
- механическое закрепление наночастиц в матрице;
- отсутствие стадии внедрения наночастиц в матрицу.

2. Предложен новый подход к созданию наноконпозитов с заданным содержанием нанопазы, основанный на использовании матриц с контролируемым зарядом пор. Варьирование заряда позволяет управлять количеством противоионов (катионов или анионов, в т.ч. заряженных комплексов металлов), вводимых на стадии

синтеза прекурсоров, и тем самым задавать содержание вещества в нанокристаллическом состоянии, образующегося при химической модификации прекурсоров.

На базе такого подхода созданы различные классы нанокомпозитов (магнитные, полупроводниковые, оптически- и каталитически-активные) с использованием слоистых двойных гидроксидов (положительный заряд матрицы) и мезопористых алюмосиликатов (отрицательный заряд матрицы). Показано, что изменение заряда матрицы позволяет не только контролировать содержание нанофазы в композите, но и позволяет управлять размером и морфологией образующихся в ходе синтеза в матрице наноструктур.

3. Разработан новый метод синтеза упорядоченных массивов одномерных наноструктур, основанный на использовании матриц с упорядоченной системой одномерных пор. Показано, что варьирование диаметра пор и параметров химической модификации позволяет управлять анизотропией получаемых в ходе синтеза наноструктур. Данный метод был с успехом использован для получения магнитных нанокомпозитов на основе нитевидных наночастиц металлов и оксидов в матрицах мезопористого диоксида кремния, пористого оксида алюминия и цеолитов. Полученные нанокомпозиты являются перспективными материалами для использования в качестве носителей информации со сверхвысокой плотностью записи.

4. Предложен новый подход, позволяющий существенно повысить заполнение мезопористых матриц прекурсорами, заключающийся во введении комплексов металлов в гидрофобную или гидрофильную часть мицелл композита темплат/матрица. На примере синтеза никельсодержащего нанокомпозита на основе мезопористого диоксида кремния было показано, что анионные и нейтральные комплексы интеркалируются в гидрофильную часть мицелл, что ведет к последующему встраиванию никеля в стенки мезопористого диоксида кремния, в то время как катионные комплексы интеркалируются в гидрофобную часть мицелл, что приводит к образованию анизотропных нитевидных наночастиц. На примере железо- и кобальтсодержащих нанокомпозитов показано, что при получении анизотропных нитевидных наноструктур в матрице мезопористого диоксида кремния наилучшие результаты достигаются с использованием карбониллов металлов, интеркаляция которых происходит в гидрофобную часть мицелл.

5. Впервые разработаны методы получения нанокомпозитов ZnO/SiO_2 с высоким содержанием нанофазы ZnO (до 20 мас. %), основанные как на прямом введении гидрофобного комплекса цинка в гидрофобную часть мицеллы жидкокристаллического темплата на начальной стадии синтеза нанокомпозитов, так и на синтезе наночастиц оксида цинка в матрице мезопористого SiO_2 путем пропитки системы " SiO_2 /темплат" раствором цинксодержащего комплекса. Полученные нанокомпозиты обладают высокой интенсивностью излучения в УФ-области.

6. Предложен новый метод синтеза нанокомпозитов на основе мезопористого диоксида кремния, заключающийся во внедрении в поры наночастиц из коллоидного раствора. Такой подход позволяет получить нанокомпозиты на основе соединений, которые сложно синтезировать непосредственно в порах, и в то же время добиться пространственного упорядочения наночастиц в композите.

7. Впервые показана возможность синтеза нанокомпозитов с использованием метода обратимой деструкции слоистых двойных гидроксидов на отдельные гидроксидные слои с последующей самосборкой, в процессе которой происходит

захват наночастиц из коллоидного раствора в межслоевое пространство. Данный подход был использован для получения оптически-активных нанокомпозитов как на основе изотропных наночастиц PbS, так и на основе более сложных наноструктур EuF_3 /триоктилфосфиноксид типа “ядро/оболочка” в матрице слоистых двойных гидроксидов.

Практическая значимость работы

В настоящей работе разработан новый универсальный метод получения наноматериалов, основанный на использовании твердофазных матриц с упорядоченной пористостью в качестве твердофазных нанореакторов. Данный подход позволяет получать широкий класс функциональных нанокомпозитов на основе наночастиц с контролируемыми размерами, морфологией, анизотропией и высокой степенью упорядочения в инертной матрице. При этом матрица оказывает стабилизирующее действие, предотвращая агрегацию наночастиц и защищая их от внешних воздействий. Это позволяет создавать наноматериалы, обладающие уникальным комплексом функциональных свойств, характерных только для высокоорганизованных массивов упорядоченных наночастиц с узким распределением по размеру.

Так, например, получены магнитные нанокомпозиты на основе упорядоченных массивов нитевидных наночастиц металлов, обладающие высокой коэрцитивной силой (>300 Э) при размере единичного магнитного элемента менее 100 нм, что делает их перспективными для использования в качестве среды хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. При этом имеется возможность получения пленочных композитов с параллельной или перпендикулярной ориентацией пор относительно подложки, что является необходимым условием для создания таких систем хранения информации. Полученные оптически-активные нанокомпозиты ZnO/SiO_2 обладают высокой интенсивностью фотолюминесценции в УФ-области ($I_{\text{УФ}}/I_{\text{вид}} > 200$), что позволяет использовать их в качестве перспективных источников УФ-излучения. Кроме того, нанокомпозиты ZnO/SiO_2 имеют высокую каталитическую активность в реакциях конверсии метанола. Нанокомпозиты Pt/СДГ имеют каталитическую активность, в 10-50 раз превосходящую активность металлической платины (“платиновой черни”) в реакциях окисления угарного газа, углеводов и спиртов, что свидетельствует о перспективности использования таких нанокомпозитов в качестве катализаторов дожигания выхлопных и промышленных газов.

Настоящая работа имеет важное прикладное значение и связана с одной из критических технологий Российской Федерации - “Нанотехнологии и наноматериалы”. Часть проведенных исследований выполнена по заказу Российского агентства по науке и инновациям в рамках Федеральных целевых программ “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы” и “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы” и легла в основу государственных контрактов № 02.434.11.2022 “Разработка новых методов получения нанокомпозитных материалов, основанных на использовании твердофазных нанореакторов”, № 02.513.11.3194 “Разработка пространственно упорядоченных композиционных наносистем с контролируемой морфологией, допускающих возможность записи и хранения информации с плотностью более 100 Гбит/см²”, № 02.513.11.3352 “Разработка новых поколений пространственно-упорядоченных и самоподобных нанокристаллических материалов

и нанокompозитов и изучение закономерностей формирования их мезоструктуры методами синхротронного рассеяния”. Выполненные разработки прошли стадию проблемно-ориентированных поисковых исследований; подготовлены технические задания на выполнение опытно-конструкторских работ.

На способ получения магнитных нанокompозитных материалов с упорядоченной структурой получен патент на изобретение (№ 2322284, бюллетень ФИПС № 11 от 20.04.2008).

Результаты работы легли в основу курса лекций “Функциональные наноматериалы”, читаемого автором для студентов старших курсов и аспирантов факультета наук о материалах и химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством в период с 1998 по 2009 г. на факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Часть эксперимента выполнена в рамках дипломных работ студентов факультета наук о материалах МГУ под руководством автора, кандидатской диссертации А.А. Елисеева, соруководителем которой являлся автор, а также кандидатских диссертаций А.С. Вячеславова и К.С. Напольского. Большое влияние на формирование концепции настоящей работы оказал научный консультант - академик РАН, д.х.н. Ю.Д. Третьяков.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях и семинарах: Materials Research Society Meetings (1998 MRS Fall Meeting, Boston, USA; 1999 MRS Fall Meeting, Boston, USA; 2000 MRS Spring Meeting, San-Francisco, USA; 2000 MRS Fall Meeting, Boston, USA; 2003 MRS Fall Meeting Boston, USA; MRS 2006 Fall Meeting, Boston); II, III, IV, VI и VII Всероссийские семинары “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении” (Воронеж 1999, Воронеж 2000, Астрахань 2002, Астрахань 2006, Воронеж 2007); VII and VIII European Conference on Solid State Chemistry (Madrid, Spain 1999; Oslo, Norway 2001); 102nd Annual Meeting of American Ceramic Society (St. Louis, USA 2000); Международная конференция “Функциональные градиентные материалы и поверхностные слои” (Киев, Украина 2000); International Conference on Solid State Chemistry 2000 and 2006 (Prague, Czech Republic 2000; Prague, Czech Republic 2006); 4-th and 6-th Steinfurter-Keramic-Seminar (Steinfurt, Germany 2000; Steinfurt, Germany 2002); Международный симпозиум по интеркаляционным соединениям (Москва 2001); 3-я Международная конференция “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (С.-Петербург 2001); Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (Ekaterinburg 2001); 11th International Symposium on Intercalation Compounds (Moscow 2001); NATO Advanced Research Workshop “Magnetic resonance in colloid and interface science” (St. Petersburg 2001); International workshop on nanostructured magnetic materials and their applications (Gebze, Turkey 2001); Международная конференция “Физико-химические процессы в неорганических материалах” (Кемерово 2001); школа-семинар “Нелинейные процессы в дизайне материалов” (Воронеж, 2002); Fifth ISTC Scientific Advisory

Committee Seminar “Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology” (St. Petersburg 2002); European Materials Research Society Meetings (E-MRS Spring Meeting 2002, Strasbourg, France; E-MRS Spring Meeting 2003, Strasbourg, France; E-MRS Spring Meeting 2004, Strasbourg, France; E-MRS Spring Meeting 2005, Strasbourg, France; E-MRS Spring Meeting 2006, Nice, France; E-MRS Spring Meeting 2007, Strasbourg, France; E-MRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, France; E-MRS Fall Meeting 2008, Warsaw, Poland 2008; E-MRS Spring Meeting 2009, Strasbourg, France); VIII International Conference on Electroceramics (Rome, Italy 2002); International Conference “Trends in Nanotechnology TNT-2002” (Santiago, Spain 2002); VIII Всероссийское совещание “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов” (С.-Петербург 2002); NATO Advanced Research Workshop “Frontiers in molecular science and technology of nanocarbon, nanosilicon and biopolymer integrated nanosystems” (Ilmenau, Germany 2003); International conference on magnetism (Rome, Italy 2003); 9th European Conference on Solid State Chemistry (Stuttgart, Germany 2003); Всероссийская конференция “Новые направления в современной химии” (С.-Петербург 2003); International Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering MSU-HTSC VII (Moscow 2004); EcerS Topical Meeting “Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites” (St. Petersburg 2004); 7th International Conference on Nanostructured Materials (Wiesbaden, Germany 2004); Joint European Magnetic Symposia 2004 (Dresden, Germany 2004); International Symposium on Micro- and Mesoporous Mineral Phase (Rome, Italy 2004); 1-я Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО-2004” (Москва 2004); 3 International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore 2005); International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Aveiro, Portugal 2005); 10th European Conference on Solid State Chemistry (Sheffield, UK 2005); International Conference on Nanoscience and Technology ICNT-2006 (Basel, Switzerland 2006); International Conference on Magnetism (Kyoto, Japan 2006); International Conference on Nanoscale Magnetism (Istanbul, Turkey 2007); International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT-2007 (Singapore 2007); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва 2007); Moscow International Symposium of Magnetism (Москва 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Москва 2008); MATERIALICA 2008 Ceramic Conference “Advanced Ceramics for Future Applications” (Munich, Germany 2009); Trends in Nanoscience 2009 (Irsee, Germany 2009).

За отдельные части работ, составляющих основу данной диссертации, автор был удостоен Премии им. И.И. Шувалова (2004 г.), а также Золотой медали РАН для молодых ученых (1999 и 2002 гг.) по Отделению химии и наук о материалах РАН.

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано более 150 работ, в том числе 49 статей в рецензируемых российских и международных журналах.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 278 страницах машинописного текста, иллюстрирована 209 рисунками и 32 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 348 ссылок. Работа состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

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, в котором рассмотрены свойства веществ в нанокристаллическом состоянии, описаны различные методы синтеза нанокompозитных материалов, проведено их сравнение. Часть обзора посвящена получению и свойствам различных пористых и слоистых матриц, а также анализу возможности их использования в качестве исходных веществ для синтеза наноструктур и нанокompозитов.

Вторая глава содержит описание предложенных и реализованных нами экспериментальных методик синтеза нанокompозитов, основанных на использовании в качестве матриц твердофазных соединений (нанореакторов), обладающих нуль-, одно- или двумерными структурными пустотами различной топологии, с последующей их химической модификацией (рис. 1). В работе использованы разные типы матриц с различным характером упорядочения пор: цеолиты FAU- и MFI-типа, мезопористый диоксид кремния, мезопористые алюмосиликаты, пористый оксид алюминия, слоистые двойные гидроксиды (табл. 1).

Метод синтеза нанокompозитов основан на введении (интеркалировании) различных соединений в пористую структуру матрицы с последующей их химической модификацией. При этом реакционная зона ограничена стенками пор, что создает условия для синтеза нанofазы, сходные с условиями синтеза в низкоразмерных нанореакторах.

Одними из самых распространенных веществ с упорядоченной пористостью являются цеолиты, которые насчитывают более 180 структурных типов. В этих структурах, как правило, присутствует несколько типов структурных пустот различной формы с размерами до 2 нм, стенки которых представляют собой ажурный каркас, образованный тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 , соединенными через вершины.

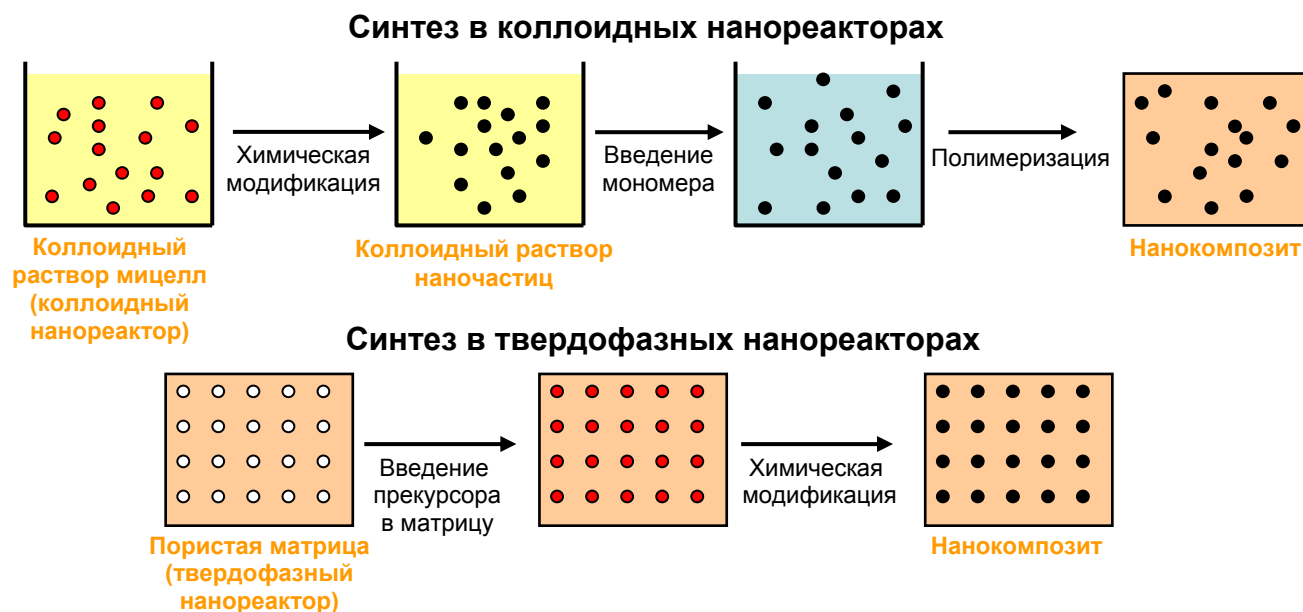


Рис. 1. Схемы синтеза нанокompозитов.

Таблица 1.

Типы и характеристики твердофазных матриц с упорядоченной пористостью, использованных для синтеза нанокompозитов

Матрица	Характер упорядочения пор (размерность)	Нанофаза	Размер пор, нм	Расстояние между порами, нм
FAU-цеолит	0D	FeO _x	~1	~0,5
MFI-цеолит	1D	Fe, Co	~0,5	~0,5
Мезопористый SiO ₂	1D	Fe, Co, Ni, Fe ₂ O ₃ , ZnO, CdSe	2-20	1-2
Мезопористые алюмосиликаты	1D	Fe, Co, Ag	2-8	2-4
Пористый Al ₂ O ₃	1D	Ni, Co, Cu, Pt, Pd	20-200	50-500
Слоистые двойные гидроксиды (СДГ)	2D	Fe, Co, Ni, Pt, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , PbS, CdS, ZnS, EuF ₃ , Ln(pic) _x	1-10	~1

В качестве модельных матриц с 0D системой пор был выбран цеолит структурного типа FAU (Y-цеолит), характеризующийся сферическими полостями диаметром 1,2 и 0,7 нм, а также “окнами” размером 0,8 нм между полостями диаметром 1,2 нм; а в качестве матриц с 1D системой пор – цеолит структурного типа MFI (цеолит ZSM-5), имеющий систему протяженных пор диаметром 0,55 нм. Синтез цеолитов проводили гидротермальной обработкой гелей, содержащих источники кремния (тетраэтоксисилан или гидратированный диоксид кремния) и алюминия (изопропилат алюминия или алюминат натрия), в щелочной среде в присутствии четвертичных аминов в качестве структурно-определяющего агента.

Для получения железо- и кобальтсодержащих нанокompозитов проводили интеркаляцию катионов Fe³⁺ и Co²⁺ методом катионного обмена из растворов солей или внедрение карбониллов металлов (Fe(CO)₅, Co₂(CO)₈) с последующей химической модификацией (восстановление катионов или термическое разложение карбониллов в токе водорода при 250-700°C).

Так как размеры пор в цеолитах не превышают 2 нм, то в качестве модельной матрицы с 1D системой пор с размерами более 2 нм был выбран мезопористый диоксид кремния, относящийся к семейству мезопористых молекулярных сит, особенностью которых является высокоупорядоченная система пор с очень узким распределением по размерам.

Мезопористый SiO₂ синтезируют с использованием темплатного метода, суть которого заключается в гидролизе тетраэтоксисилана (TEOS) в присутствии органического темплата (шаблона). В качестве темплата используют поверхностно-активные вещества, образующие жидкокристаллические фазы с кубической, цилиндрической или ламеллярной структурой. Удаление темплата приводит к образованию полостей такого же размера и формы, как органическая мицелла; в результате формируется высокоупорядоченная структура пор, полностью повторяющая структуру темплата, причем размер пор может варьировать от 2 до 50 нм. Особый интерес представляют цилиндрические структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой пор, длина которых может достигать сотен микрометров (размер кристаллитов), а диаметр можно варьировать от 2 до 20 нм.

В настоящей работе мезопористый диоксид кремния с упорядоченной системой цилиндрических пор различного диаметра получали гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовом растворе в присутствии темплата – *n*-алкилтриметиламмоний бромидов $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ (C_nTMABr) с различной длиной углеводородной цепи ($n = 12, 14, 16, 18$). Для дополнительного увеличения диаметра пор вводили 1,3,5-триметилбензол, который захватывается гидрофобной частью мицелл, увеличивая их размер. В результате был получен мезопористый диоксид кремния с диаметром пор от 2,5 до 5,5 нм. Пленки мезопористого диоксида кремния с порами, ориентированными параллельно поверхности, получали методом нанесения на вращающуюся подложку Si (100), покрытую слоем карбида кремния.

Магнитные нанокompозиты на основе железа, кобальта и никеля в матрице мезопористого диоксида кремния получали методом внедрения комплексов металлов ($Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Fe(acac)_3$, $Ni(acac)_2$, $Fe(citr)$, $[Ni(citr)]^-$, $[Ni(HOC_2H_4NH_2)_3]^{2+}$ и др.) в гидрофобную или гидрофильную часть мицелл композита “ SiO_2 /темплат”. Химическую модификацию композитов проводили восстановлением в токе водорода или УФ-облучением с последующей кристаллизацией в токе водорода при 250-700°C. Нанокompозиты на основе оксидов железа получали окислением предварительно восстановленного мезопористого диоксида кремния с внедренным пентакарбонилем железа в токе кислорода при 200-400°C.

Оптически-активные нанокompозиты на основе оксида цинка в матрице мезопористого диоксида кремния получали двумя методами: внедрением гидрофобного комплекса цинка ($Zn(acac)_2$) в гидрофобную часть мицеллы композита “ SiO_2 /темплат” и введением $Zn(acac)_2$ в гидрофобную часть мицеллы жидкокристаллического темплата на начальной стадии синтеза мезопористого диоксида кремния с последующей поликонденсацией источника кремния (TEOS) вокруг мицеллы композита “темплат/комплекс Zn^{2+} ”. Химическую модификацию композитов проводили в токе кислорода при 400-700°C.

Для получения оптически-активных нанокompозитов на основе селенидов кадмия и свинца использовали метод прямого внедрения наночастиц в поры. Наночастицы CdSe и PbSe размером от 2 до 5 нм, стабилизированные олеиновой кислотой, получали взаимодействием олеатов кадмия ($Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$) и свинца ($Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$) с триоктилфосфинселенидом (TOPSe) в дифениловом эфире при температурах от 120 до 180°C. Наночастицы осаждали ацетоном и редиспергировали в гептане. Образовавшимся коллоидным раствором пропитывали мезопористый SiO_2 , полученный с использованием в качестве темплатов как *n*-алкилтриметиламмоний бромидов с различной длиной углеводородной цепи, так и неионного ПАВ – триблоксополимера Pluronic P123 ($(HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H)$). Использование в качестве темплата триблоксополимера позволяет получить мезопористый диоксид кремния с диаметром пор 5,7 нм, характеризующийся большей толщиной стенок пор по сравнению с мезопористым SiO_2 , полученным с использованием темплатов на основе C_nTMABr .

Аналогичный подход прямой интеркаляции наночастиц в поры был использован для получения магнитных нанокompозитов на основе $\gamma-Fe_2O_3$. Наночастицы γ -оксида железа диаметром 2-5 нм, стабилизированные олеиновой кислотой, получали термическим разложением $Fe(CO)_5$ в диоктиловом эфире с последующим контролируемым окислением образующихся наночастиц железа с помощью триметиламин N-оксида ($(CH_3)_3NO$). Пропитку мезопористого SiO_2 ,

полученного с использованием триблоксополимера Pluronic P123, проводили раствором наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гептане.

Количество вводимых в пористую матрицу металлов можно контролировать, используя частично замещенный мезопористый диоксид кремния. Замещая часть катионов в матрице на катионы с большей или меньшей степенью окисления, можно получить мезопористые материалы, стенки пор которых будут нести избыточный заряд. Так, например, при замещении части атомов кремния (+4) на алюминий (+3) или ванадий (+5) матрица будет заряжена отрицательно или положительно, соответственно. Этот заряд определяется соотношением Si:Al (Si:V), которое легко поддается контролю при синтезе. В этом случае для компенсации избыточного заряда необходимо введение (интеркалирование) противоионов в поры. В качестве таких противоионов могут выступать различные анионы или катионы (в том числе анионные и катионные комплексы), последующая химическая модификация которых позволит получить необходимые наноструктуры. Предложенный подход позволит легко варьировать концентрацию реакционных центров в матрице и, соответственно, контролировать долю нанофазы.

Для исследования таких модельных матриц в работе были использованы мезопористые алюмосиликаты с различным содержанием алюминия (от 5 до 33%), синтез которых проводили гидротермальным методом с использованием в качестве темплата цетилтриметиламмоний бромида ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$). Железо- и кобальтсодержащие магнитные нанокompозиты получали методом катионного обмена или внедрением карбониллов металлов аналогично синтезу композитов на основе цеолитных матриц. Для получения серебросодержащих каталитически-активных нанокompозитов использовали метод катионного обмена с последующим восстановлением в токе водорода при температуре 300°C .

Для получения нанокompозитов на основе матриц с 1D системой пор и размерами пор более 20 нм был выбран пористый оксид алюминия, формирующийся в виде пленок при электрохимическом окислении алюминия. Структура таких пленок может быть представлена как система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой. При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр, как и расстояние между соседними порами, можно варьировать в широких пределах подбором состава и концентрации электролита, а также параметров электрохимического окисления. Диаметр пор для синтезированных образцов пористого Al_2O_3 составлял от 20 до 200 нм, а расстояние между ними – от 50 до 500 нм. Длина пор соответствует толщине пленки, которая зависит от продолжительности электрохимического окисления и может составлять до сотен микрометров.

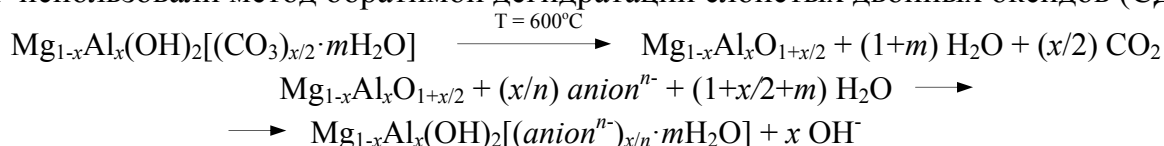
Синтез пористого оксида алюминия проводили методом двухстадийного анодного окисления полированных алюминиевых пластин в растворах различных электролитов (щавелевая кислота, серная кислота, ортофосфорная кислота и др.). Для варьирования размеров пор и расстояния между ними изменяли концентрацию и тип электролита, а также параметры электрохимического окисления (напряжение и сила тока); в некоторых случаях для увеличения диаметра пор использовали дополнительную стадию травления оксидного слоя в растворах кислот. Для получения Ni-, Co-, Cu-, Pt- и Pd-содержащих нанокompозитов на основе пористого оксида алюминия использовали метод электрохимического восстановления металла из растворов солей. Для этого пленку оксида алюминия отделяли от подложки, удаляли барьерный слой и на одну из сторон напыляли металлическое золото,

которое выступало в роли электрода. Осаждение металлов проводили в потенциостатическом режиме из стандартных электролитов при комнатной температуре в течение 1-40 часов.

В качестве матриц с 2D системой пор были использованы слоистые двойные гидроксиды (СДГ). СДГ имеют состав $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2[(anion^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, их структура состоит из положительно заряженных гидроксидных слоев $(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{x+}$ и анионов, находящихся в межслоевом пространстве. Размер межслоевого пространства (расстояние между слоями) зависит от диаметра интеркалированных анионов и может варьировать от 0,3 до 8 нм. Метод синтеза нанокompозитов заключается в химической модификации анионов, в качестве которых может выступать практически любой анионный комплекс. При этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе.

Многие другие соединения (такие как глины, некоторые цеолиты, слоистые сульфиды и др.) также имеют слоистую структуру, однако только СДГ обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов. С одной стороны, слоистая структура СДГ устойчива для очень широкого спектра катионов и анионов. С другой стороны, количество анионов, присутствующих в межслоевом пространстве СДГ, определяется соотношением $M^{2+}:M^{3+}$, которое легко поддается контролю при синтезе. Это позволяет получать СДГ заданного состава и, следовательно, варьировать концентрацию реакционных центров в матрице. Кроме того, в силу высокой скорости диффузии газов в межслоевом пространстве, термическое разложение СДГ протекает с сохранением мотивов слоистой структуры. Это дает возможность проводить химические реакции с участием анионов межслоевого пространства при повышенных температурах (например, восстановление водородом, необходимое для получения магнитных нанокompозитов) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакционную зону.

Для получения нанокompозитов на основе слоистых двойных гидроксидов в качестве исходных реагентов были использованы анион-замещенные СДГ типа гидроталькита $(Mg_{1-x}Al_x(OH)_2[(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O])$, $x = 0,1-0,33$ с различным содержанием алюминия. Такой выбор связан с высокой химической устойчивостью Mg-Al матрицы, а также с ее диамагнитными свойствами и оптической прозрачностью в широкой области спектра. Кроме того, синтез гидроталькита прост в реализации и относительно дешев. Для получения наноматериалов на основе металлических наноструктур методом анионного замещения осуществляли обмен карбонат-ионов, присутствующих в межслоевом пространстве, на анионные комплексы соответствующих металлов. В некоторых случаях для получения анион-замещенных СДГ использовали метод обратимой дегидратации слоистых двойных оксидов (СДО):



Химическую модификацию полученных таким образом анион-замещенных СДГ проводили восстановлением в токе водорода при $T=20-1100^\circ C$. Для синтеза оксидных железосодержащих композитов исходные анион-замещенные железосодержащие СДГ или предварительно восстановленные образцы окисляли в токе воздуха или кислорода при $T = 350-1100^\circ C$.

Для получения полупроводниковых наноматериалов на основе сульфидов металлов подбирали такой анионный комплекс Pb, Cd или Zn, который проявлял способность к разложению с образованием сульфида. В качестве анионных комплексов нами предложено использовать соединения с тиосульфатом, тиоцианатом и диэтилдитиокарбаматом. Химическую модификацию анион-замещенных СДГ проводили путем термической обработки либо фотолиза под действием УФ-излучения. Люминесцентные материалы на основе РЗЭ синтезировали интеркаляцией в СДГ пиколинатов и дипиколинатов тербия и европия.

Кроме того, в работе показана возможность получения нанокомпозитов методом обратимой деструкции СДГ на отдельные гидроксидные слои с последующей самосборкой, в процессе которой происходит захват наночастиц из раствора в межслоевое пространство. Деструкцию ПАВ-замещенного СДГ ($Mg_2Al(OH)_6[(C_{12}H_{25}SO_4) \cdot mH_2O]$) осуществляли при взаимодействии с органическими неполярными растворителями с последующей заменой растворителя на содержащий необходимые коллоидные наночастицы полярный растворитель. Этот подход использован для получения нанокомпозитов PbS/СДГ и EuF_3 /СДГ, причем в случае с фторидом европия в межслоевое пространство СДГ были интеркалированы наноструктуры типа “ядро/оболочка” (EuF_3 /триоктилфосфиноксид).

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

Использование для синтеза матриц с 0D структурой пор позволяет получать сферические изотропные наночастицы, равномерно распределенные в объеме матрицы. На примере синтеза железосодержащих нанокомпозитов на основе FAU-цеолита показана возможность получения магнитных кластеров размером $\sim 0,9$ нм, что соответствует среднему размеру структурных полостей цеолита. Использование железосодержащего прекурсора в виде пентакарбонила позволяет увеличить содержание железа в композите в 5 раз по сравнению с методом катионного обмена (с 2 до 10 мас. %). В обоих случаях железо находилось только в степенях окисления +2 и +3 (соотношение $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ составляло от 0,5 до 10 в зависимости от условий синтеза), металлическое железо отсутствовало. При столь малых размерах кластеров все железо координируется либо с кислородом оксидной матрицы, либо с углеродом, образующимся при разложении пентакарбонила железа, и получить кластеры металлического железа практически невозможно. Согласно данным РФА, нанокомпозиты, полученные при температурах до $650^\circ C$, однофазны с набором рефлексов, соответствующих фазе FAU-цеолита. Увеличение температуры синтеза приводит к разрушению структуры цеолита и формированию рентгеноаморфной фазы. Согласно данным магнитных измерений, полученные нанокомпозиты представляют собой парамагнетики.

Для повышения температуры блокировки и создания магнитных нанокомпозитов, обладающих пространственным упорядочением магнитной фазы и высокой коэрцитивной силой, нами предложен подход, связанный с получением анизотропных наночастиц в матрицах с одномерной системой пор. В случае цеолитов в качестве таких матриц был выбран цеолит структурного типа MFI с одномерными каналами, на основе которого были получены железо- и кобальтсодержащие нанокомпозиты. Использование метода катионного обмена, как и в случае FAU-цеолита, позволило достичь лишь 2 мас. % содержания металлов в композите, в то время как внедрение карбониллов кобальта и железа дало возможность повысить заполнение до 12 мас. %. В отличие от 0D-матриц, для которых степень заполнения

пор прекурсором влияет на соотношение заполненных и незаполненных пустот, для 1D-матриц количество введенного прекурсора оказывает определяющее влияние на полноту (однородность) заполнения пор. В связи с этим для получения наноструктур с максимальным параметром анизотропии формы (для нитевидных наночастиц отношение длины к диаметру) необходимо обеспечить и максимальную степень заполнения. Действительно, формирование более анизотропных наночастиц наблюдается при использовании карбониллов металлов (длина частиц превышает 400 нм при диаметре 0,55 нм), что подтверждено данными магнитных исследований.

Образцы нанокompозитов на основе MFI-цеолита, полученные внедрением карбонила железа с последующим отжигом в токе водорода при 300-600°C, имеют температуру блокировки, сопоставимую или превышающую 300 К, т.е. проявляют ферромагнитные свойства уже при комнатной температуре, причем максимальная величина коэрцитивной силы при комнатной температуре (300 К) достигает 670 Э, а намагниченность насыщения - 0,33 э.м.е./г (табл. 2), что позволяет рассматривать такие композиты как потенциальные материалы для систем хранения информации. Аналогичные результаты были получены и для кобальтсодержащих образцов, причем максимальное значение коэрцитивной силы составило 790 Э при значении намагниченности насыщения 1,97 э.м.е./г (табл. 2). Сравнение результатов, полученных для железо- и кобальтсодержащих нанокompозитов, свидетельствует о предпочтительности использования кобальта для заполнения цеолитных матриц с целью получения магнитных материалов. Более высокая коэрцитивная сила кобальтсодержащих образцов связана с наличием только одной кристаллографической оси легкого намагничивания, а меньшая склонность кобальта к образованию оксидов и карбидов приводит к бóльшей, по сравнению с железосодержащими образцами, намагниченности насыщения. Зависимость коэрцитивной силы от температуры синтеза носит нелинейный характер, достигая максимума при температуре синтеза 450°C для железосодержащих образцов и 300°C для кобальтсодержащих образцов (на рис. 2 представлена микрофотография железосодержащего композита). При низких температурах синтеза происходит формирование относительно коротких фрагментов магнитных нанонитей. С ростом температуры синтеза средняя длина нитей увеличивается (соответственно увеличивается и параметр анизотропии формы), достигая максимума при указанных выше температурах. Дальнейшее увеличение температуры приводит к фрагментированию нанонитей с нарушением их непрерывности (параметр анизотропии формы уменьшается) из-за встраивания катионов металла в каркас цеолита, а также частичного выхода магнитной фазы из пор.

Таблица 2.

Магнитные свойства нанокompозитов на основе MFI-цеолита

Fe/MFI			Co/MFI		
Температура синтеза, °С	Коэрцитивная сила, 300 К, Э	Намагниченность насыщения, 300 К, э.м.е./г	Температура синтеза, °С	Коэрцитивная сила, 300 К, Э	Намагниченность насыщения, 300 К, э.м.е./г
300	130±10	0,10±0,05	275	630±10	1,90±0,05
400	500±10	0,33±0,05	300	790±10	1,97±0,05
450	670±10	0,28±0,05	325	630±10	2,26±0,05
500	450±10	0,26±0,05	350	340±10	2,27±0,05
600	240±10	0,15±0,05	400	590±10	2,35±0,05

Согласно данным РФА, все полученные нанокomпозиты на основе MFI-цеолита являются однофазными кристаллическими образцами с набором рефлексов, соответствующим MFI-фазе. В отличие от FAU-цеолита в композитах на основе MFI-цеолита содержание металлов в нулевой степени окисления составляет до 15%. Тем не менее очень малый диаметр пор в цеолите (0,55 нм) приводит к тому, что большая часть металла остается координирована с кислородом оксидной матрицы. Это негативно сказывается на магнитных свойствах композитов, в первую очередь на намагниченности насыщения (для металлических нанонитей теоретическая намагниченность насыщения должна составлять 14 и 20 э.м.е./г для железо- и кобальтсодержащих образцов, соответственно).

Для решения этой проблемы были синтезированы композиты на основе мезопористого диоксида кремния, диаметр пор которого существенно больше диаметра пор в цеолитах. Для получения нитевидных наночастиц в матрице мезопористого диоксида кремния необходимо было решить задачу гомогенного введения прекурсора в объем мезопор. Простейшим и наиболее распространенным способом является пропитка мезопористого SiO_2 (после удаления темплата) раствором соединений металлов. Однако этот метод приводит к выходу прекурсора из пор при последующем отжиге и к формированию наночастиц на поверхности кристаллитов мезопористого диоксида кремния, а не в объеме мезопор. В связи с этим был предложен метод введения соединений металлов в гидрофобную или гидрофильную часть жидкокристаллической мицеллы композита “ SiO_2 /темплат”.

Железосодержащие нанокomпозиты получали методом внедрения карбонила железа в мезопористую матрицу с последующим разложением УФ облучением в вакууме и отжигом в токе водорода при 250-400°C. Синтез нанокomпозитов можно проводить пиролизом и без использования предварительной стадии разложения пентакарбонила железа под воздействием УФ-облучения, однако в этом случае из-за высокой летучести $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит частичное удаление прекурсора из матрицы, что приводит к пониженному содержанию железа в получаемых нанокomпозитах. Вместо карбонила железа в работе были использованы и другие соединения железа (например, ацетилацетонат или цитрат железа). Однако, благодаря тому, что в карбонилах металл находится в нулевой степени окисления, в этом случае отсутствует необходимость в дополнительной стадии восстановления. Это обстоятельство оказывается существенным при химической модификации интеркалированных пористых оксидных матриц, так как восстановление таких систем протекает, как правило, при высоких температурах, при которых происходит разрушение упорядоченной пористой структуры. В связи с этим использование в качестве прекурсоров карбониллов металлов является предпочтительным при получении магнитных металлсодержащих нанокomпозитов.

Для синтеза железосодержащих нанокomпозитов был использован мезопористый диоксид кремния с диаметром пор 2,5-5,5 нм. Было показано, что внедрение неполярного карбонила железа происходит в гидрофобную часть

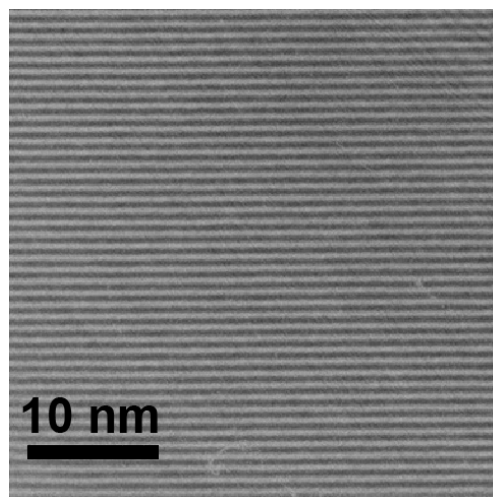


Рис. 2. Микрофотография (ПЭМ) нанокomпозита Fe/MFI-цеолит, синтезированного при 450°C.

жидкокристаллической мицеллы композита “SiO₂/темплат”. Общее содержание железа в полученных нанокompозитах составило 4-8%, причем оно уменьшается с ростом температуры синтеза, что объясняется частичной сублимацией поликарбониллов железа, образующихся в процессе фотолиза. Доля железа в нулевой степени окисления составляет 8-14%, причем она растет с увеличением температуры отжига в водороде. Остальное железо находится в степенях окисления +2 и +3, причем относительное содержание Fe²⁺ также растет с увеличением температуры отжига. Согласно данным РФА, нанокompозиты являются рентгеноаморфными с характерными дифракционными максимумами в малоугловой области, соответствующими упорядоченной пористой структуре мезопористого диоксида кремния, что свидетельствует о сохранении структуры пор в процессе синтеза при температурах 250-400°C.

Анализ данных магнитных измерений показывает, что нанокompозиты, полученные из мезопористого диоксида кремния с размерами пор 4 нм и выше, являются суперпарамагнетиками с температурой блокировки менее 4 К, т.е. не могут рассматриваться в качестве магнитных материалов для записи информации.

Максимальные величины коэрцитивной силы достигаются для образцов нанокompозитов, полученных из мезопористого диоксида кремния с диаметром пор 2,9 нм, синтезированного с использованием в качестве темплата цетилтриметиламмоний бромида (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr). По-видимому, из-за низкого содержания железа в крупных порах происходит формирование наночастиц с размерами меньше диаметра пор, которые оказываются незафиксированы в матрице, что ведет к возможности их поворота или вращения во внешнем магнитном поле. В то же время, в порах меньшего диаметра наблюдается формирование анизотропных нитевидных наночастиц, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 3).

В табл. 3 приведены величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, а также параметра анизотропии для образцов нанокompозитов с диаметром пор 2,9 нм, синтезированных при различных температурах. Так же, как и в случае магнитных нанокompозитов на основе MFI-цеолита, наблюдается немонотонное возрастание коэрцитивной силы с увеличением температуры синтеза с максимумом при 375°C, что объясняется увеличением длины нанонитей и их последующим фрагментированием с нарушением непрерывности. Это

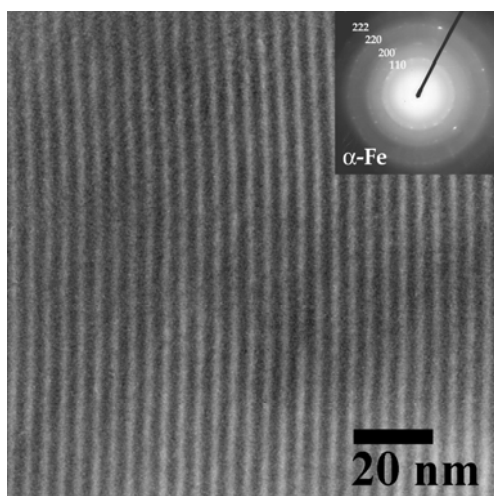


Рис. 3. Микрофотография (ПЭМ) нанокompозита Fe/SiO₂ ($d_{\text{пор}} = 2,9$ нм), синтезированного при 375°C.

подтверждается и расчетными величинами параметра анизотропии. Однако, в отличие от цеолитов, в этом случае основным фактором, влияющим на увеличение длины нанонитей с ростом температуры, является процесс кристаллизации железа, что подтверждается монотонным ростом намагниченности насыщения, а также данными электронной дифракции, фиксирующей кольцевые рефлексы железа с единичными точечными рефлексами, интенсивность которых возрастает с увеличением температуры синтеза. На рис. 4 представлены кривые гистерезиса для нанокompозита, синтезированного при 375°C.

Исследование полученных образцов методом малоуглового рассеяния поляризованных

Свойства нанокompозитов Fe/SiO₂

Температура синтеза, °С	Параметр анизотропии	Коэрцитивная сила, Э		Намагниченность насыщения, 300 К, э.м.е./г
		4 К	300 К	
260	16±2	220±10	20±10	0,25±0,05
300	20±2	400±10	180±10	0,32±0,05
350	32±2	460±10	200±10	0,53±0,05
375	45±2	540±10	220±10	0,61±0,05
400	35±2	530±10	190±10	0,76±0,05

нейтронов показало наличие четкой корреляции ядерной и магнитной составляющих рассеяния с интерференционными максимумами, соответствующими структурному параметру пористой матрицы. Это является дополнительным подтверждением заполнения пор мезопористого диоксида кремния магнитной фазой.

В качестве модели планарной системы, потенциально пригодной для записи информации, были выбраны пленочные железосодержащие композиты на основе мезопористого диоксида кремния на подложках из монокристаллического кремния, покрытых пленкой карбида кремния. Для этого в композит Si(100)/SiC/“SiO₂/темплат” вводили пентакарбонил железа, который затем подвергали УФ-фотолизу и отжигу в токе водорода при температурах 300-400°С. В результате были получены нанокompозиты, обладающие упорядоченной системой нанонитей железа с параллельной ориентацией в плоскости подложки.

Кобальтсодержащие композиты получали по аналогичной методике с использованием Co₂(CO)₈ в качестве прекурсора. Для синтеза был использован мезопористый диоксид кремния с диаметром пор 2,9 нм. Общее содержание кобальта в полученных нанокompозитах составило 5-7%, причем так же, как и в случае железосодержащих образцов, содержание металла уменьшается с ростом температуры синтеза. Аналогично железосодержащим нанокompозитам кобальтсодержащие нанокompозиты также являются рентгеноаморфными. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, при температурах синтеза 300-500°С наблюдается формирование нитевидных наночастиц (рис. 5а, б). При увеличении температуры синтеза до 500°С происходит образование сферических частиц диаметром ~5 нм, разрушающих стенки пор (рис. 5с).

Исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости в интервале температур 2-300 К для кобальтсодержащих нанокompозитов показали, что все композиты обладают ферромагнитными свойствами вплоть до комнатной температуры. На рис. 6 представлены кривые гистерезиса, а в табл. 4 приведены величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, а также параметра анизотропии для образцов кобальтсодержащих нанокompозитов, полученных при различных температурах. Увеличение температуры синтеза сопровождается ростом намагниченности насыщения, что свидетельствует о более полной кристаллизации наночастиц кобальта в порах матрицы. Коэрцитивная сила нанокompозитов при T =

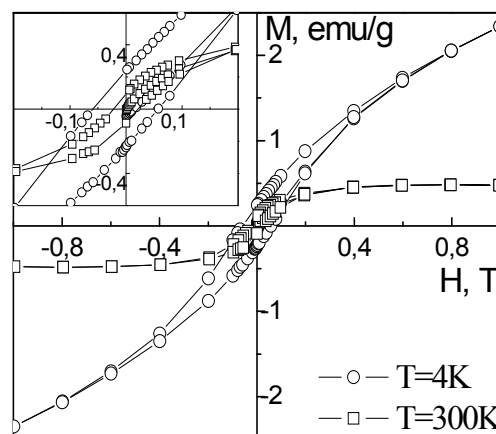


Рис. 4. Кривые гистерезиса при T = 300 К и T = 4 К для нанокompозита Fe/SiO₂ (d_{пор} = 2,9 нм), синтезированного при 375°С.

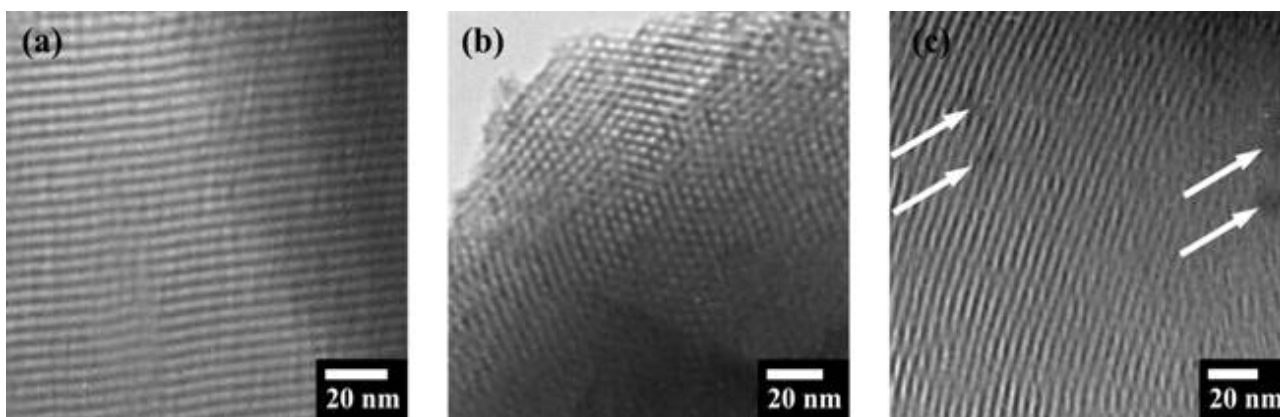


Рис. 5. Микрофотографии (ПЭМ) нанокompозита Co/SiO_2 ($d_{\text{пор}}=2,9$ нм), синтезированного при 300°C (продольное сечение – а, поперечное сечение – б) и 500°C (с).

300 К уменьшается с ростом температуры синтеза вследствие фрагментирования нанонитей и нарушения их непрерывности.

Для железосодержащих нанокompозитов на основе SiO_2 максимальная величина коэрцитивной силы при комнатной температуре (300 К) достигает 540 Э при значении намагниченности насыщения 0,61 э.м.е./г, а для кобальтсодержащих - 530 Э при намагниченности насыщения 0,50 э.м.е./г. Эти величины отвечают современным требованиям к средам магнитной записи информации, однако они оказались меньше аналогичных показателей для нанокompозитов на основе MFI-цеолитов.

Таблица 4.

Свойства нанокompозитов Co/SiO_2

Температура синтеза, $^\circ\text{C}$	Параметр анизотропии	Коэрцитивная сила, Э		Намагниченность насыщения, 300 К, э.м.е./г
		4 К	300 К	
300	>16	100 ± 10	530 ± 10	$0,50\pm 0,05$
350	16 ± 2	150 ± 10	440 ± 10	$0,63\pm 0,05$
400	16 ± 2	180 ± 10	300 ± 10	$0,71\pm 0,05$
500	11 ± 2	260 ± 10	180 ± 10	$1,00\pm 0,05$

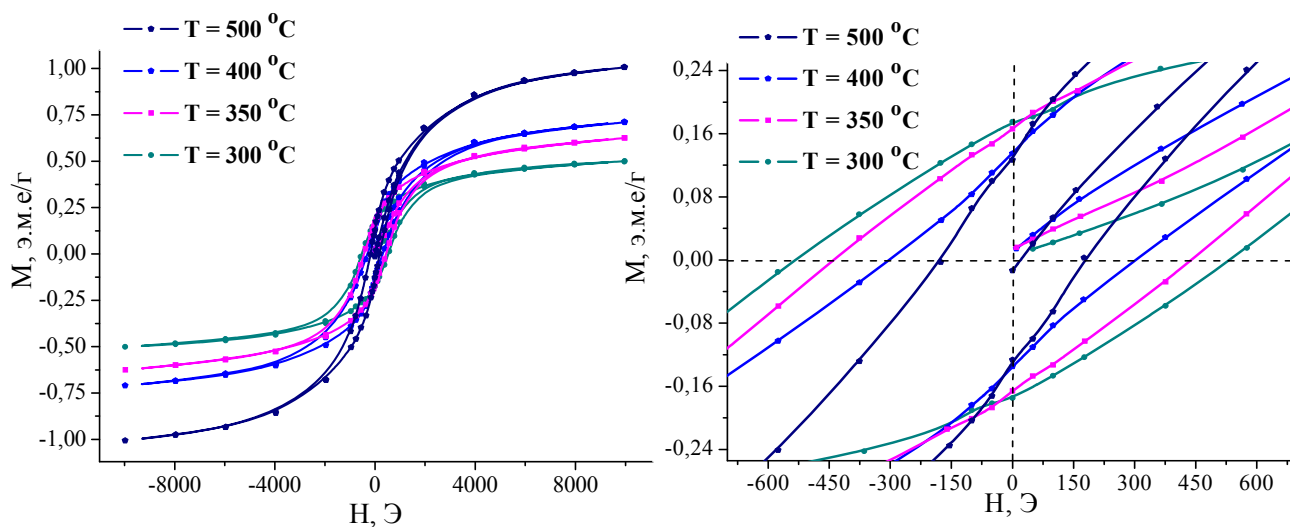


Рис. 6. Кривые гистерезиса при $T = 300$ К для нанокompозита Co/SiO_2 ($d_{\text{пор}} = 2,9$ нм), синтезированного при различных температурах.

Для получения никельсодержащих магнитных нанокomпозитов были использованы неполярные анионный, нейтральный и катионный комплексы ($[\text{Ni}(\text{citr})]^-$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $[\text{Ni}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{2+}$), которые интеркалировали в мезопористый диоксид кремния с диаметром пор 2,9 нм. Было показано, что внедрение цитратного и ацетилацетонатного комплексов никеля происходит в гидрофильную часть мицелл композита “ $\text{SiO}_2/\text{темплат}$ ”, т.е. между мицеллой темплата и стенкой поры. Дальнейшее восстановление в токе водорода при 300-400 °С приводит к частичному (в случае ацетилацетонатного комплекса) или полному (в случае цитратного комплекса) встраиванию никеля в стенки пор с образованием немагнитных фаз на основе силиката никеля. При этом общее содержание никеля в восстановленных образцах достигает 8% для нанокomпозита, полученного из цитратного комплекса, и 4% для нанокomпозита, полученного из ацетилацетонатного комплекса. Такая разница связана с большей летучестью ацетилацетонатного комплекса никеля по сравнению с цитратным, что приводит к выходу прекурсора из пор в процессе высокотемпературного восстановления. Коэрцитивная сила при комнатной температуре для нанокomпозитов, полученных из ацетилацетонатного комплекса никеля, достигает максимума при температуре восстановления 350 °С и составляет 140 Э (табл. 5). При увеличении температуры восстановления коэрцитивная сила и намагниченность насыщения падают практически до нуля, что связано с практически полным взаимодействием никеля с диоксидом кремния матрицы с образованием немагнитных фаз.

Таблица 5.
Свойства нанокomпозитов Ni/SiO_2 , полученных с использованием $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Температура синтеза, °С	Параметр анизотропии	Коэрцитивная сила, Э		Намагниченность насыщения, 300 К, э.м.е./г
		4 К	300 К	
300	45±5	220±10	110±10	0,50 ± 0,05
350	120±5	260±10	140±10	0,20 ± 0,05
375	115±5	280±10	80±10	< 0,05
400	45±5	30±10	–	–

В отличие от анионного и нейтрального комплексов никеля внедрение положительно заряженного этаноламината никеля происходит в гидрофобную часть мицелл композита “ $\text{SiO}_2/\text{темплат}$ ”. Это позволяет достичь лучшего пространственного разделения компонентов в системе «комплекс никеля – “ $\text{SiO}_2/\text{темплат}$ ”» и получить нитевидные наночастицы никеля в матрице мезопористого диоксида кремния, причем содержание никеля в восстановленных образцах составляет ~7%. Такой подход позволил увеличить коэрцитивную силу при комнатной температуре никельсодержащих композитов, восстановленных при 350°С, до 300 Э. Дальнейшее увеличение температуры восстановления также приводит к деградации магнитных свойств из-за образования в системе немагнитных фаз.

В качестве другой модельной системы были выбраны оптически-активные нанокomпозиты на основе оксида цинка в матрице мезопористого диоксида кремния. В первом варианте синтеза был использован подход, аналогичный методу получения магнитных нанокomпозитов: внедрение гидрофобного комплекса ацетилацетоната цинка в гидрофобную часть мицеллы композита “ $\text{SiO}_2/\text{темплат}$ ” с последующей химической модификацией (отжиг в токе кислорода при 400-700°С). Оказалось, что

морфология и свойства получаемых нанокompозитов существенно зависят от условий внедрения ацетилацетоната цинка.

Обработка неотожженного мезопористого диоксида кремния раствором $Zn(acac)_2$ в этаноле при $70^\circ C$ и интенсивном перемешивании позволила получить нанокompозиты с содержанием оксида цинка до 19 мас. %. Однако такой подход привел к формированию смеси крупных частиц оксида цинка размером 20-50 нм на поверхности кристаллитов мезопористого оксида кремния и наночастиц ZnO размером менее 3 нм в каналах SiO_2 . Образование крупных частиц ZnO на поверхности кристаллитов мезопористого оксида кремния связано с частичным выходом молекул темплата из композита “ SiO_2 /темплат” в процессе внедрения ацетилацетоната цинка и, соответственно, с возрастанием подвижности ионов цинка по силанольным OH-группам. В спектрах люминесценции таких образцов наблюдается узкий экситонный пик испускания при 370 нм, однако его интенсивность заметно ниже интенсивности испускания образца сравнения, полученного пропиткой отожженного мезопористого диоксида кремния ацетилацетонатом цинка с последующим окислительным разложением комплекса (для образца сравнения наблюдаются два характерных для ZnO максимума – узкий экситонный пик при 370 нм и широкий максимум в интервале 480-510 нм). Максимальная интенсивность люминесценции в УФ-области наблюдается для образцов с диаметром пор 2,7-2,9 нм. В то же время для полученных нанокompозитов испускание в видимой части спектра практически отсутствует, что позволяет говорить о формировании бездефектных наночастиц оксида цинка.

Для предотвращения вымывания темплата из композита “ SiO_2 /темплат” была проведена пропитка раствором $Zn(acac)_2$ в этаноле при комнатной температуре без перемешивания в течение 2 недель. Содержание оксида цинка в образцах составило до 15 мас. %, причем в этом случае удалось избежать образования крупных частиц оксида цинка на поверхности кристаллитов. Сохранение упорядоченности пористой

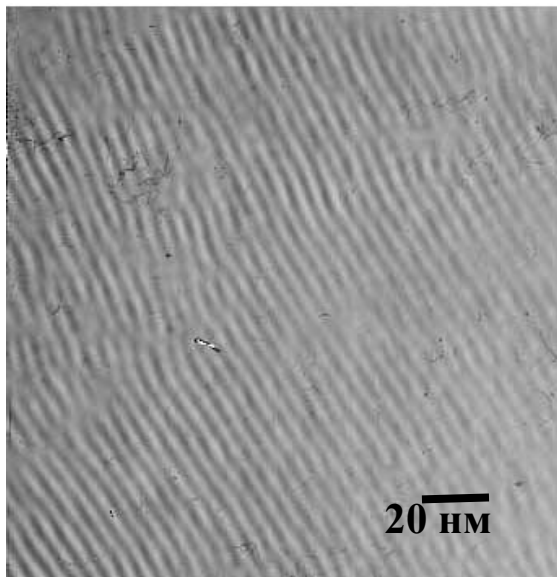


Рис. 7. Микрофотография (ПЭМ) нанокompозита ZnO/SiO_2 ($d_{пор} = 2,9$ нм), полученного внедрением ацетилацетоната цинка в композит “ SiO_2 /темплат” с последующим отжигом при $400^\circ C$.

структуры и отсутствие крупных частиц оксида цинка на поверхности подтверждаются данными РФА и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7). В то же время в спектрах фотолюминесценции композитов наблюдаются практически полное отсутствие полосы испускания нанокристаллического ZnO при 370 нм и интенсивное рассеяние энергии, что свидетельствует о встраивании цинка в стенки мезопор.

При использовании спиртовых растворов ацетилацетоната цинка возможен частичный гидролиз, что ухудшает качество получаемых композитов. Для предотвращения этого процесса была предпринята попытка синтеза нанокompозитов ZnO/SiO_2 пропиткой мезопористого SiO_2 растворами ацетилацетоната цинка в обезвоженном толуоле при комнатной температуре.

Содержание оксида цинка в нанокompозитах составило до 8 мас. %. Однако использование безводного растворителя не позволило избежать формирования крупных частиц оксида цинка диаметром до 100 нм вне пористой структуры SiO_2 . Морфология и оптические спектры полученных нанокompозитов оказались аналогичны тем, которые были характерны для образцов, синтезированных обработкой мезопористого диоксида кремния раствором $\text{Zn}(\text{acac})_2$ в этаноле при повышенной температуре и интенсивном перемешивании.

В связи с этим был предложен модифицированный метод введения прекурсора, заключающийся во внедрении ацетилацетоната цинка в гидрофобную часть мицеллы жидкокристаллического темплата на начальной стадии синтеза (в растворе темплата) с последующим добавлением источника кремния, его гидролизом и отжигом в токе кислорода. Содержание ZnO в образцах нанокompозитов, полученных этим методом, оказалось значительно ниже содержания оксида цинка в образцах, полученных методом пропитки, и составило до 5 мас. %. Данные дифракции рентгеновского излучения на малых углах показывают значительное размытие рефлексов, характерных для семейства мезопористых молекулярных сит, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в системе. В то же время наличие ближнего порядка (широкий рефлекс в области $2\theta = 1^\circ\text{-}3^\circ$) говорит о формировании пористой структуры с достаточно узким распределением пор по размерам. Отсутствие упорядоченности структуры подтверждается также результатами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 8).

Спектры фотолюминесценции образцов показывают наличие интенсивного узкого пика испускания при 370 нм и практически полное отсутствие эмиссии в видимой области, что говорит об образовании бездефектных наночастиц ZnO (рис. 9). При этом интенсивность испускания образцов нанокompозитов ZnO/SiO_2 , полученных внедрением ацетилацетоната цинка в темплат, более чем на порядок превосходит интенсивность эмиссии образцов нанокompозитов, полученных внедрением

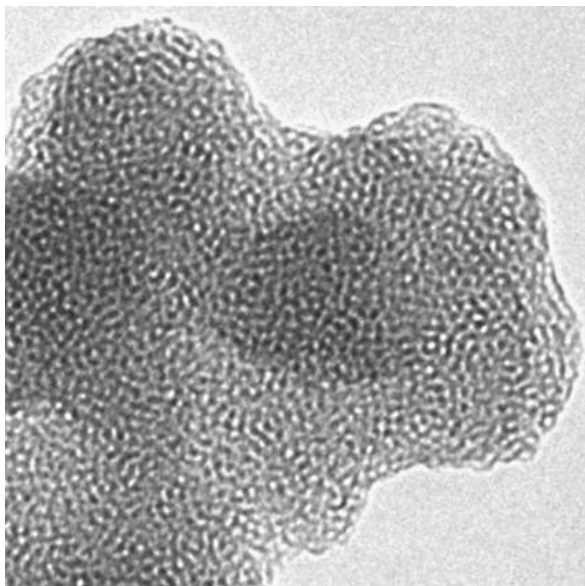


Рис. 8. Микрофотография (ПЭМ) нанокompозита ZnO/SiO_2 ($d_{\text{пор}} = 2,9$ нм), полученного внедрением ацетилацетоната цинка в темплат с последующим отжигом при 500°C .

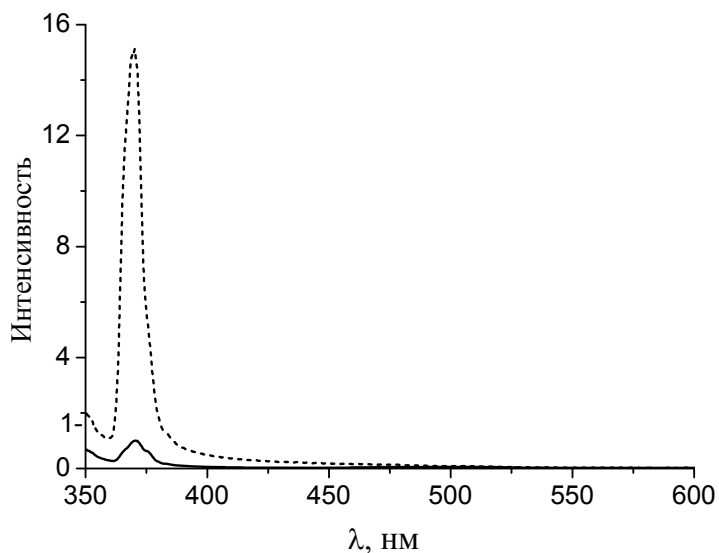


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции (при 77 К) нанокompозитов ZnO/SiO_2 ($d_{\text{пор}} = 2,9$ нм), полученных внедрением ацетилацетоната цинка в композит “ SiO_2 /темплат” (сплошная линия) и внедрением ацетилацетоната цинка в темплат (пунктирная линия) с последующими отжигами при 500°C .

ацетилацетоната цинка в композит “SiO₂/темплат” (рис. 9). Вероятно, в данном случае можно говорить об образовании наносистем типа “ядро/оболочка”, в которых оксид кремния выступает в качестве поверхностного слоя (оболочки) с большей шириной запрещенной зоны, что приводит к отсутствию диссипации энергии экситонов на дефектах поверхности наночастиц оксида цинка.

Соотношение интенсивностей люминесценции образцов нанокompозитов ZnO/SiO₂, полученных внедрением ацетилацетоната цинка в темплат, в УФ- и видимой области составляет $I_{\text{УФ}}/I_{\text{вид}} > 200$, что соответствует лучшим образцам нанокристаллического оксида цинка, получаемым другими химическими методами синтеза, например быстрым пиролизом соединений цинка или золь-гель методом. Однако в данном случае удалось получить композитные материалы, обладающие такими высокими характеристиками, которые в отличие от дисперсного ZnO могут использоваться без дополнительной стабилизации.

Таким образом, наиболее интенсивную люминесценцию в УФ-области, а также наибольшее соотношение интенсивностей $I_{\text{УФ}}/I_{\text{вид}}$ проявляют нанокompозиты ZnO/SiO₂, синтезированные методом введения прекурсора на стадии синтеза, что объясняется пространственным разделением компонентов на первой стадии формирования нанокompозита, в то время как дальнейшее окисление органических лигандов приводит к координации поверхностных атомов Zn наночастиц ZnO кислородом оксида кремния и, соответственно, к стабилизации наночастиц в матрице. Несмотря на то что в этом случае не удалось достичь пространственного упорядочения наноструктур оксида цинка в мезопористой матрице, использование матрицы с упорядоченной пористостью позволило добиться максимально однородного распределения нанофазы в объеме композита, что положительно сказалось на оптических свойствах.

Помимо уникальных люминесцентных свойств, полученные нанокompозиты ZnO/SiO₂ проявляют высокую каталитическую активность. Так, например, в реакции дегидратации метилового спирта общая конверсия метанола составляет до 60%, причем это достигается при очень малом количестве катализатора (~100 мг) и низкой температуре (200°C).

Альтернативным подходом к синтезу нанокompозитов на основе пористых матриц является метод прямой интеркаляции наночастиц в поры, который заключается в синтезе коллоидного раствора наночастиц с последующим их внедрением в поры матрицы. Такой подход позволяет получать нанокompозиты на основе соединений, которые сложно синтезировать непосредственно в порах, и в то же время добиться пространственного упорядочения наночастиц в композите.

В качестве первой модельной системы были выбраны люминесцентные нанокompозиты на основе наночастиц селенида кадмия, интеркалированных в мезопористый диоксид кремния с диаметром пор от 2,5 до 5,7 нм. Для пропитки матриц использовали коллоидные растворы наночастиц CdSe контролируемого размера (от 2 до 5 нм), покрытых оболочками из олеиновой кислоты (толщина оболочки ~0,8 нм). Содержание селенида кадмия в полученных композитах составило ~0,6 мас. %. Данные дифракции рентгеновского излучения на малых углах свидетельствуют о сохранении упорядоченной гексагональной структуры мезопористого SiO₂, однако полуширина дифракционного пика заметно увеличивается, что говорит о частичном разрушении структуры мезопор по сравнению с непропитанными матрицами.

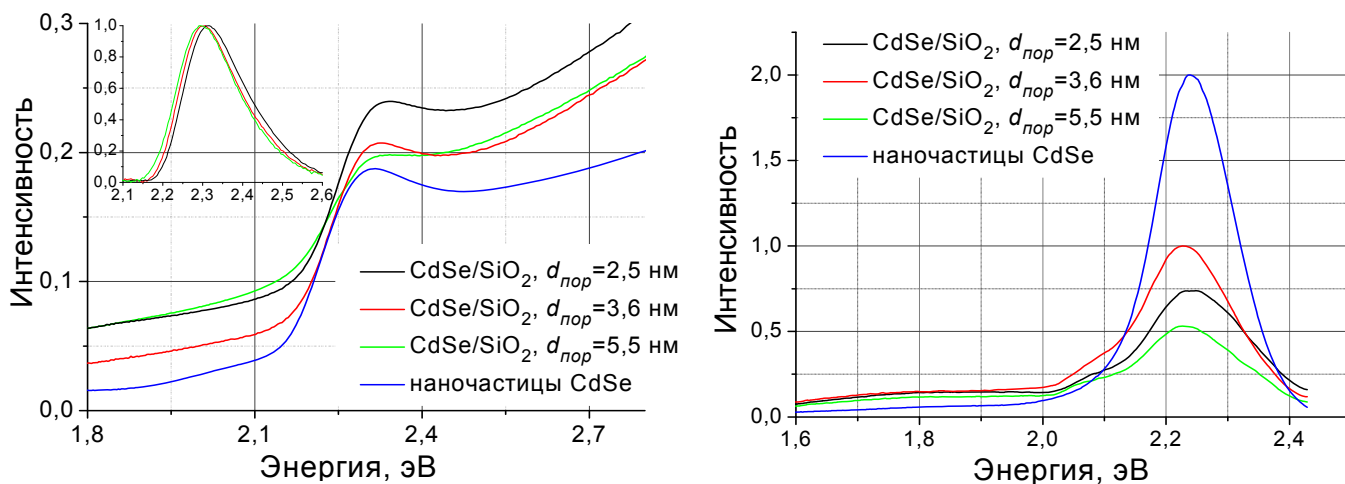


Рис. 10. Спектры поглощения (слева) и люминесценции (справа) наноконкомпозитов CdSe/SiO₂.

Анализ спектров поглощения (рис. 10) показывает наличие максимума экситонного поглощения при энергиях 2,25-2,35 эВ, причем наблюдается сдвиг максимума в сторону больших энергий (т.е. уменьшение размера наночастиц CdSe) при уменьшении диаметра пор матрицы. Аналогичные результаты получены с помощью люминесцентной спектроскопии: при увеличении диаметра пор мезопористого оксида кремния происходит уменьшение энергии эмиссии, отвечающей релаксации электронов с экситонного уровня в валентную зону. Это соответствует внедрению частиц большего диаметра в мезопористый диоксид кремния с большим размером пор, т.е. свидетельствует о способности мезопористого оксида кремния к селективной сорбции наночастиц определенного размера из коллоидных растворов. Следует отметить, что спектры возбуждения композитов CdSe/SiO₂ имеют максимум при длине волны 283 нм, который отсутствует в спектре возбуждения коллоидного раствора наночастиц CdSe и соответствует возбуждению электронов мезопористой структуры с последующей передачей энергии электронам в валентной зоне наночастиц CdSe. Это связано с тем, что при внедрении наночастиц в поры происходит частичное удаление оболочки олеиновой кислоты и координация поверхностных атомов наночастиц силанольными OH-группами стенок пор.

Данные электронной микроскопии подтверждают внедрение частиц CdSe в пористую структуру (рис. 11, 12а) и показывают частичное разрушение упорядоченных массивов пор на краях образца, что связано с интеркаляцией частиц, немного превышающих по размеру диаметр пор. Распределение наночастиц по

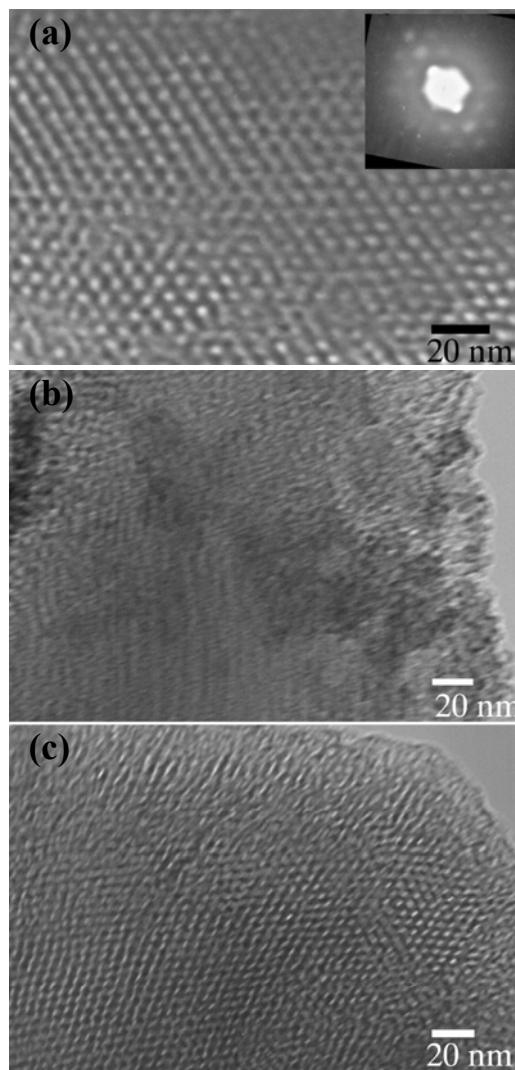


Рис. 11. Микрофотографии (ПЭМ) наноконкомпозита CdSe/SiO₂ ($d_{\text{пор}} = 2,9$ нм): а - исходная матрица; б, с - после пропитки наночастицами CdSe.

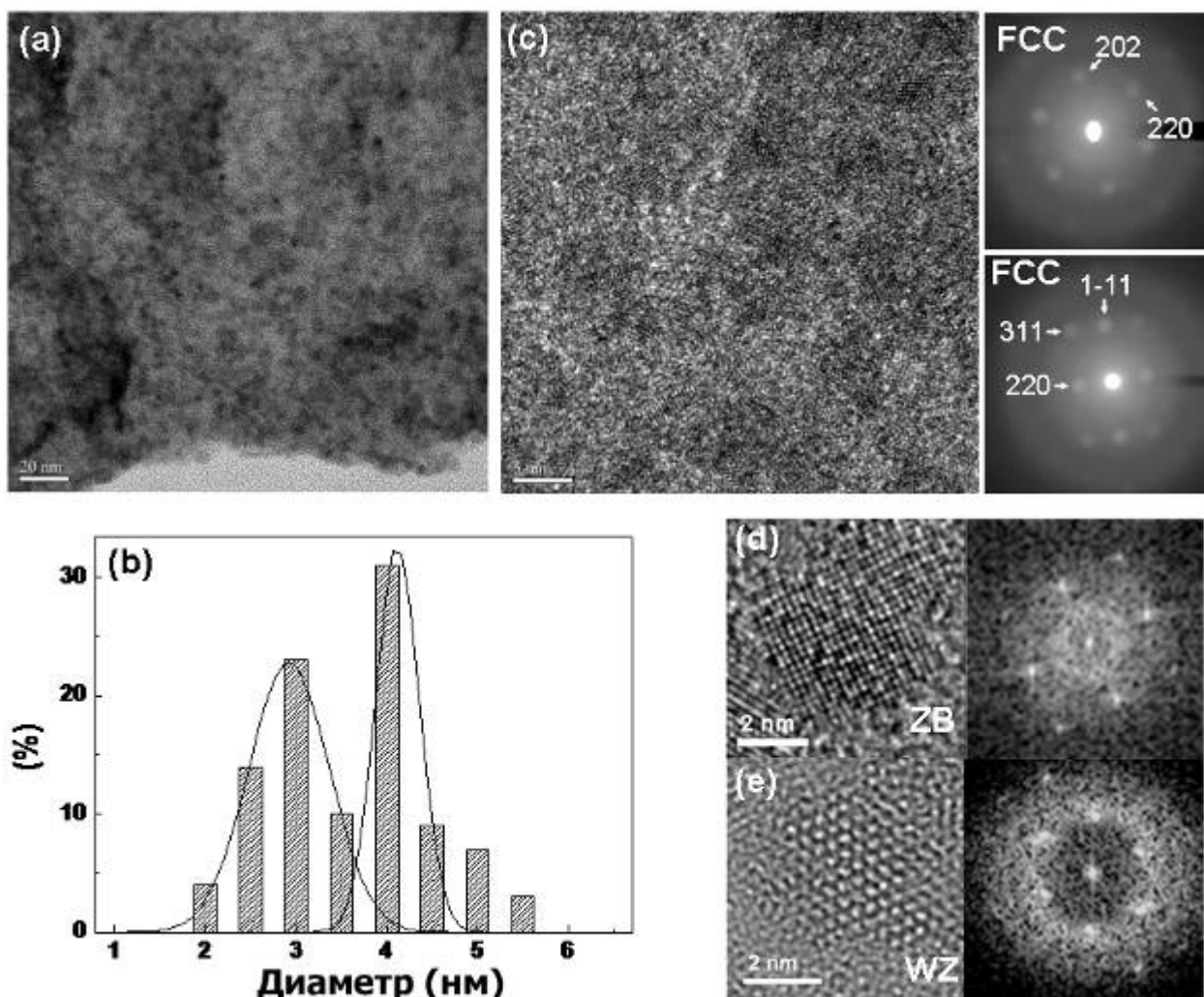


Рис. 12. а - Микрофотографии (ПЭМ) композита CdSe/SiO₂ ($d_{\text{пор}} = 2,9$ нм); б - гистограмма распределения адсорбированных наночастиц по размеру; в - ПЭМ высокого разрешения с точечной дифракцией отдельных наночастиц; ПЭМ высокого разрешения отдельных наночастиц CdSe с соответствующими Фурье-образами различных кристаллических структур: д - сфалерит, е - вюрцит.

размерам (рис. 12b) имеет бимодальный характер с максимумами, соответствующими среднему диаметру частиц 3,0 и 4,2 нм, т.е. первый пик в распределении хорошо согласуется с внутренним диаметром пор. Для определения типа кристаллической структуры нанокристаллов CdSe было проведено исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 12c). Точечные дифракционные картины единичных нанокристаллов CdSe показывают случайную ориентацию нанокристаллов друг относительно друга. Анализ изображений отдельных нанокристаллов свидетельствует о формировании наночастиц селенида кадмия со структурой как сфалерита (рис. 12d), так и вюрцита (рис. 12e). Последняя в отличие от кубической структуры сфалерита является стабильной для CdSe при нормальных условиях. Формирование нанокристаллического CdSe со структурой сфалерита протекает при повышенных температуре или давлении. В случае синтеза нанокомпозитов CdSe/SiO₂ образование наночастиц с метастабильной кубической структурой может быть связано с внешним давлением на частицу, создаваемым порами мезопористого оксида кремния, что приводит к частичному разрушению матрицы из-за интеркаляции наночастиц, на 5-10% превышающих по размеру диаметр пор.

Для предотвращения разрушения матрицы был использован мезопористый оксид кремния с диаметром пор 5,7 нм и бóльшей толщиной стенок, получаемый с использованием триблоксополимера P123 в качестве темплата. Исследования показали, что такие матрицы лучше подходят для получения нанокомпозитов методом прямой интеркаляции наночастиц в поры благодаря бóльшей устойчивости к внедрению наночастиц.

Способность мезопористого диоксида кремния к селективной сорбции наночастиц определенного размера из коллоидных растворов открывает широкие возможности для использования такого метода для разделения коллоидных частиц по размерам. Первоначально предполагалось, что из раствора сорбируются все частицы диаметром меньше диаметра пор. Однако на примере коллоидного раствора, содержащего смесь наночастиц CdSe (2,5 нм) и PbSe (1,3 нм) в различных соотношениях, было показано, что удельное содержание свинца как минимум на порядок меньше содержания кадмия. Это свидетельствует о селективной адсорбции больших частиц матрицами с большим диаметром каналов. Адсорбированные частицы при необходимости можно удалить из матрицы промывкой в безводных органических растворителях. Таким образом, использование метода прямой интеркаляции наночастиц в поры позволяет не только получать нанокомпозиты, характеризующиеся пространственным упорядочением изотропных наночастиц в матрице, но и проводить селективную интеркаляцию и сепарацию наночастиц.

В качестве второй модельной системы выступали магнитные нанокомпозиты на основе наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, интеркалированные в мезопористый диоксид кремния с диаметром пор 5,7 нм, полученный с использованием триблоксополимера P123 в качестве темплата. Синтез нанокомпозитов осуществляли пропиткой мезопористой матрицы коллоидным раствором наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (диаметр 2-5 нм) в гептане, с последующим отжигом при 350-450°C. Содержание оксида железа в полученных композитах составило ~3,5 мас. %. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале 2-300 К показали, что образцы, полученные отжигом при 350 и 400°C обладают суперпарамагнитными свойствами (рис. 13). Температура блокировки композитов возрастает от 31 до 41 К (для свободных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ температура блокировки составляет 6 К) с увеличением температуры кристаллизации, что позволяет говорить о коалесценции наночастиц с увеличением размера магнитно-коррелированных областей и формировании наноструктур с параметром анизотропии ~10. Кривые перемагничивания при 4 К свидетельствуют о достаточно низкой коэрцитивной силе образцов, полученных отжигом при 350 и 400°C: 170 и 230 Э соответственно.

Необходимо отметить, что при синтезе нанокомпозитов в мезопористых матрицах одна из основных проблем заключается в значительной сложности

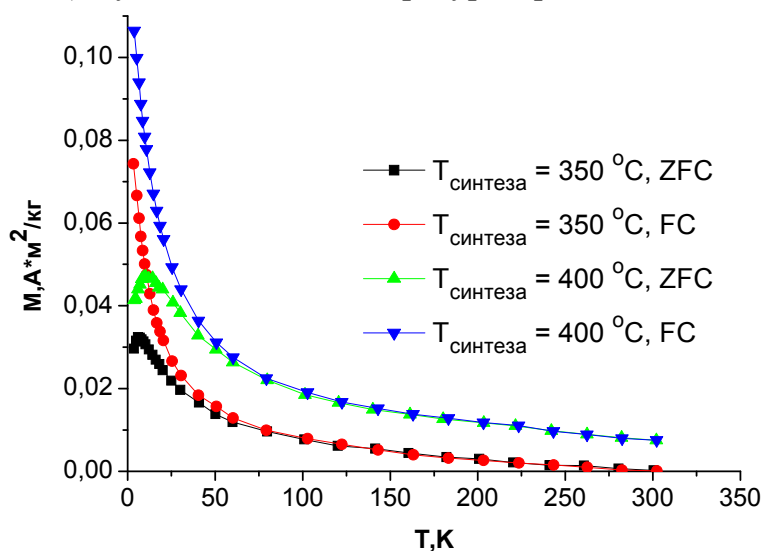


Рис. 13. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для нанокомпозитов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($d_{\text{пор}} = 5,7$ нм), полученных отжигом при 350 и 400°C.

контроля степени заполнения пор прекурсорами. Наиболее оптимальное решение заключается в использовании в качестве матрицы мезопористых алюмосиликатов, несущих избыточный отрицательный заряд на стенках пор. Этот заряд компенсируется противоионами, находящимися в порах алюмосиликата и связанными с матрицей силами электростатического взаимодействия. Содержание катионов в матрице алюмосиликата определяется зарядом матрицы, который пропорционален количеству введенного при синтезе алюминия. Однако основная проблема заключается в том, что получить мезопористые алюмосиликаты с большим содержанием алюминия и с сохранением упорядоченной пористой структуры чрезвычайно сложно. В работе были получены алюмосиликаты, содержащие до 33% алюминия (диаметр пор ~2,5 нм, расстояние между порами (толщина стенок пор) возрастает от 2 до 3 нм с увеличением содержания алюминия), на основе которых были синтезированы железо- и кобальтсодержащие магнитные наноконпозиты, а также серебросодержащие каталитически-активные наноконпозиты. Морфология и микроструктура наноконпозитов, полученных таким методом, подобна морфологии и микроструктуре наноконпозитов, полученных на основе мезопористого диоксида кремния.

Все рассмотренные выше матрицы с одномерной системой пор имеют диаметр пор не выше 10 нм. Для получения упорядоченного ансамбля нитевидных наноструктур большего радиуса необходимо использование других типов матриц, например пористого оксида алюминия, получаемого в виде пленок при электрохимическом окислении алюминия. Структура таких пленок может быть представлена как система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой. При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, их диаметр может составлять от 20 до 200 нм (определяется временем травления), а расстояние между ними – от 50 до 500 нм (зависит от состава и концентрации электролита, а также параметров электрохимического окисления) (рис. 14). Длина пор соответствует толщине пленки, которая зависит от продолжительности электрохимического окисления и может составлять от десятков нанометров до сотен микрометров. Площадь пленок зависит от размеров используемой для синтеза алюминиевой подложки и в лабораторных условиях может составлять несколько квадратных сантиметров. Технология получения пленок пористого оксида алюминия легко масштабируется, и возможно получение образцов гораздо большего размера.

Для получения металлсодержащих наноконпозитов был использован метод электрохимического восстановления из растворов солей. Это наиболее простой метод синтеза, теоретически позволяющий достичь 100%-ного заполнения пор. Кроме того, этот метод удобен тем, что позволяет остановить синтез в нужный момент и получить композитные материалы, содержащие нити требуемой длины.

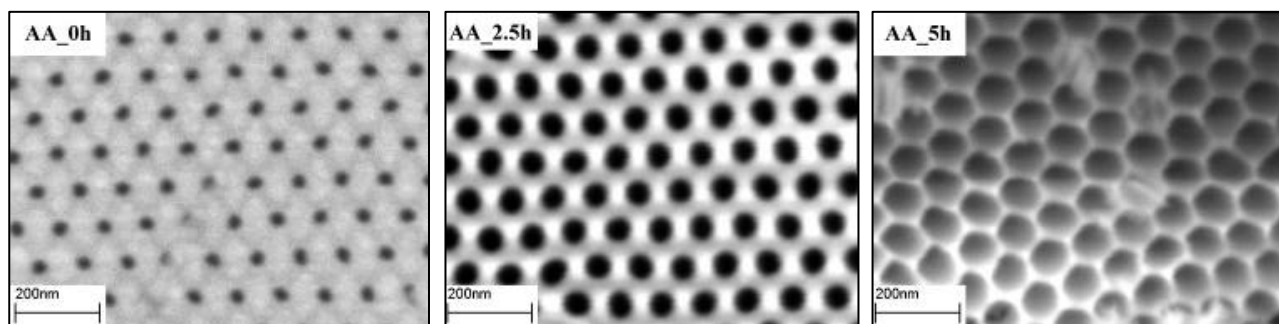


Рис. 14. Микрофотографии (СЭМ) пористого Al_2O_3 с различным диаметром пор.

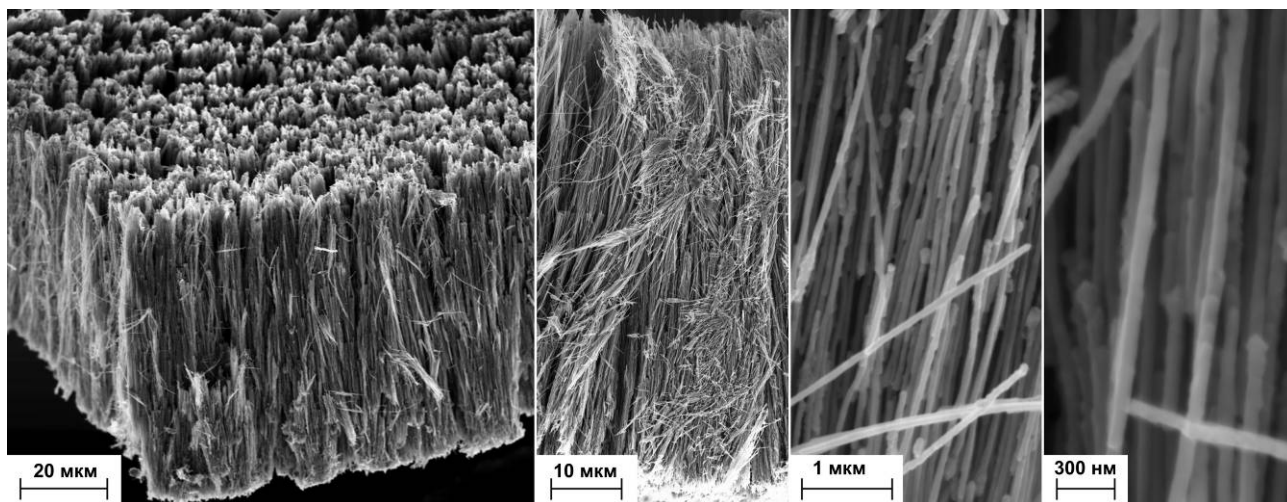


Рис. 15. Микрофотографии (СЭМ) нанокompозита $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{пор}} = 60 \text{ нм}$) после растворения матрицы.

В качестве модельной системы, иллюстрирующей принципиальную возможность использования пленок пористого оксида алюминия для получения анизотропных наночастиц, были выбраны медьсодержащие нанокompозиты. Подбор условий синтеза позволил добиться 100 %-ного заполнения пор медью. Исследование морфологии полученных наночастиц меди проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, причем для лучшей визуализации наночастиц матрица Al_2O_3 предварительно была растворена (рис. 15). На микрофотографиях отчетливо видно формирование сильно анизотропных наночастиц, повторяющих форму пор матрицы. Диаметр нанонитей равен 60 нм, что хорошо соответствует диаметру пор исходной оксидной пленки, а длина частиц составляет 58 мкм, т.е. геометрический фактор анизотропии полученных частиц составил 10^3 .

В качестве магнитных нанокompозитов в работе были получены нитевидные наночастицы Ni в матрице пористого Al_2O_3 . Как и в случае медьсодержащих композитов, подбор условий синтеза позволил добиться 100%-ного заполнения пор никелем. Исследование морфологии полученных нанокompозитов с помощью сканирующей электронной микроскопии показало равномерное заполнение пористой матрицы наночастицами никеля, длина которых достигает 60 мкм (рис. 16, 17). Данные локального рентгеноспектрального микроанализа подтверждают равномерное

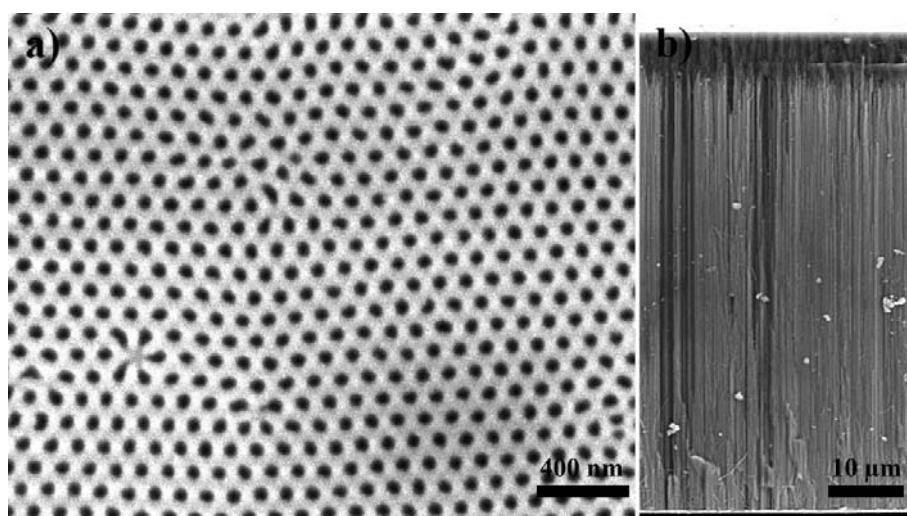


Рис. 16. Микрофотографии (СЭМ) нанокompозита $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{пор}} = 60 \text{ нм}$): вид сверху (а), поперечное сечение образца (б).

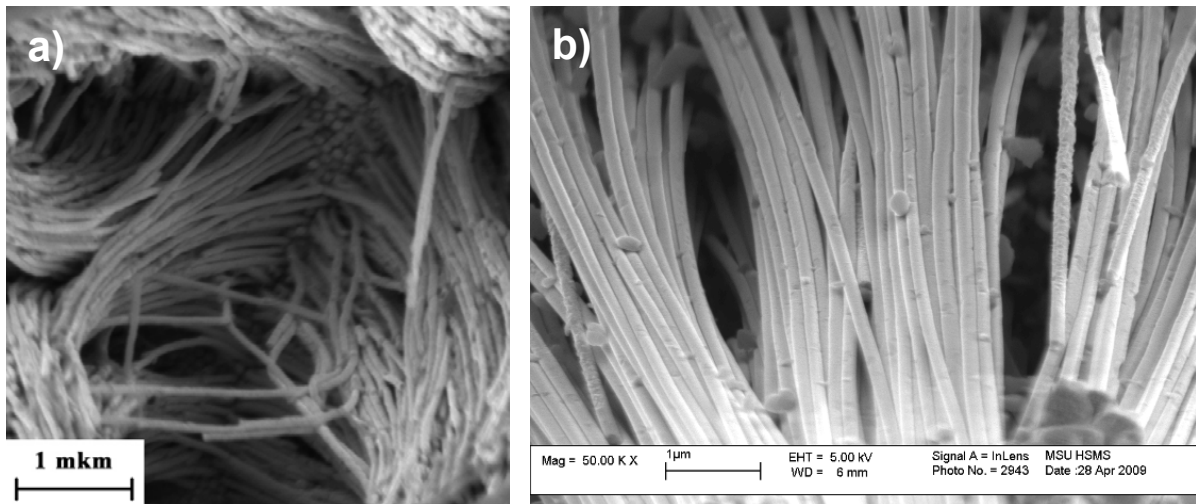


Рис. 17. Микрофотографии (СЭМ) нанокompозита Ni/Al₂O₃ после растворения матрицы: а) – $d_{\text{пор}} = 60$ нм, б) – $d_{\text{пор}} = 150$ нм.

распределение никеля по глубине. В зависимости от потенциала, при котором ведется электрохимическое восстановление, можно получать как поликристаллические, так и монокристаллические наночастицы никеля. При высоких потенциалах происходит формирование поликристаллических нанонитей, в случае меньших величин перенапряжений формируются преимущественно монокристаллические нанонити, о чем свидетельствует точечный вид дифракционной картины (рис. 18).

Полученные нанокompозиты обладают сильной анизотропией магнитных характеристик. Так, коэрцитивная сила (при 300 К) в направлении, перпендикулярном длинной оси нанонитей, составляет 70-200 Э в зависимости от их диаметра, в то время как в направлении, параллельном длинной оси нанонитей, достигает 600 Э. Анализ кривых перемагничивания образцов показывает, что при параллельной ориентации осей частицы и поля петля магнитного гистерезиса оказывается практически прямоугольной, а при перпендикулярной ориентации значительно растягивается (рис. 19). Незначительный наклон кривой перемагничивания при параллельной ориентации нитей в нанокompозите и внешнего поля очевидно связан с магнитно-дипольными взаимодействиями и наличием дефектов структуры. При перпендикулярной ориентации нитей в нанокompозите и внешнего поля случае

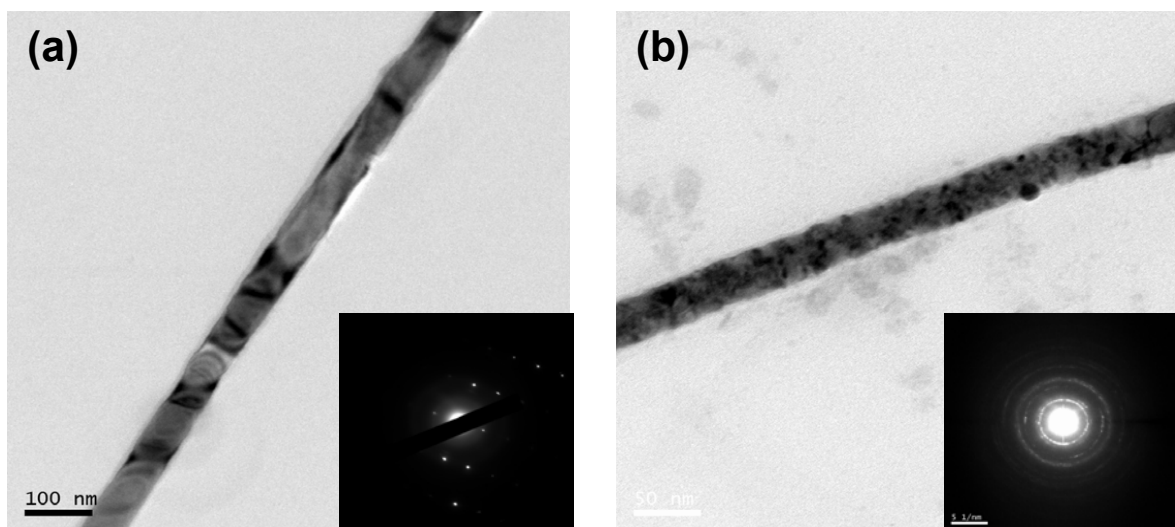


Рис. 18. Микрофотографии (ПЭМ) единичных Ni нанонитей, полученных в матрице пористого Al₂O₃ ($d_{\text{пор}} = 60$ нм) при потенциалах -0,85 В (а) и -1,5 В (б).

намагниченность достигает насыщения при гораздо больших внешних полях (3000-4000 Э), что достаточно хорошо согласуется с рассчитанным значением намагниченности насыщения. Анализ величин коэрцитивной силы в направлении, параллельном длинной оси наночастиц, в зависимости от их длины показывает, что для нанокompозитов, характеризующихся малыми диаметрами нитей (<50 нм) и значительными расстояниями между ними (>50 нм), по мере удлинения нанонитей наблюдается монотонный рост коэрцитивной силы. В то же время для нанокompозитов с бóльшими диаметрами нитей и меньшими расстояниями между ними зависимость коэрцитивной силы от длины нанонитей имеет явно выраженный максимум при длине нанонитей в несколько микрометров. Такое поведение системы может быть связано с магнитостатическими взаимодействиями между отдельными нанонитями при увеличении магнитного момента частиц. Оценка напряженности магнитного поля, создаваемого наночастицей диаметром 50 нм и длиной 500 нм на расстоянии 50 нм дает значение ~120 Э, что свидетельствует о сильном взаимодействии между наночастицами и формировании магнитных доменов, объединяющих несколько наночастиц. В этом случае перемагничивание системы будет происходить за счет движения доменных стенок между нитями. С увеличением длины наночастиц также увеличивается вероятность образования доменных стенок в пределах одной частицы. В любом случае, оба механизма будут приводить к снижению коэрцитивной силы всей системы магнитных наночастиц в целом.

Полученные магнитные нанокompозиты на основе пористого оксида алюминия являются наиболее перспективными материалами среди всех рассмотренных ранее систем для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. Во-первых, получаемые материалы представляют собой пленочные образцы с достаточно гладкой поверхностью, которые могут быть использованы в качестве готовых носителей информации без использования дополнительной стадии нанесения на подложку. Во-вторых, нитевидные магнитные структуры расположены строго перпендикулярно поверхности, что является необходимым условием для создания устройств, использующих метод магнитной перпендикулярной записи, на которые в настоящее время возлагаются основные надежды исследователей. Кроме того, возможность варьирования диаметра пор, расстояния между ними и толщины пленок в широких пределах, а также возможность введения различных металлов со 100%-ным заполнением пор позволяет создавать материалы с точно заданными магнитными свойствами.

Другим перспективным классом материалов на основе пористого оксида алюминия являются мембраны для разделения газов и катализа. В качестве такой модельной системы были выбраны нанокompозиты на основе палладия, которые

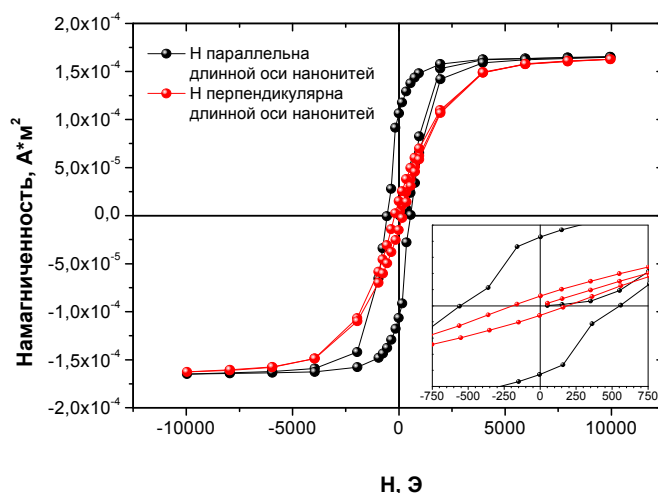


Рис. 19. Кривые гистерезиса при $T=300$ К для нанокompозита $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d_{\text{пор}} = 60$ нм, длина нанонитей никеля ~150 мкм).

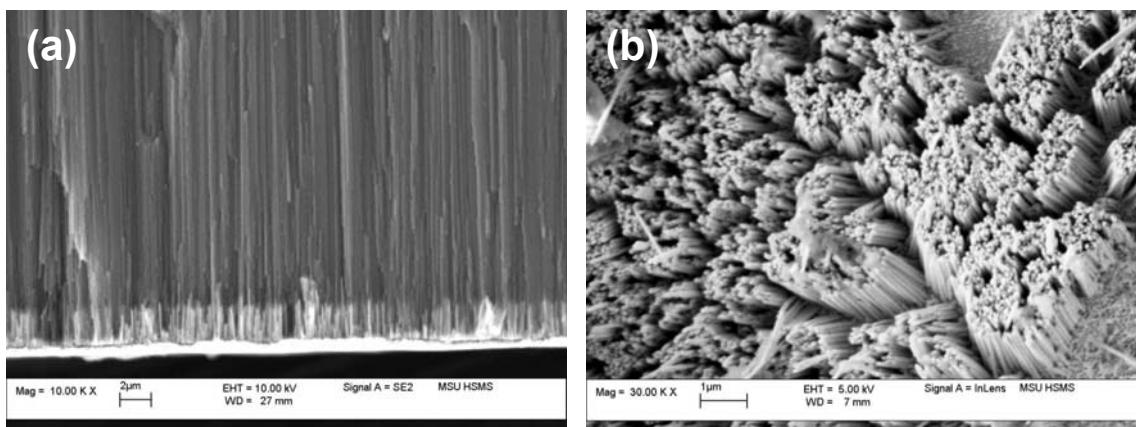


Рис. 20. Микрофотографии (СЭМ) нанокompозита Pd/Al₂O₃ ($d_{\text{пор}} = 60$ нм): а – исходный нанокompозит, б – после растворения матрицы.

могут использоваться для очистки водорода. В этом случае необходимо создание прочной газоплотной мембраны, причем для увеличения скорости потока толщина слоя палладия, через который осуществляется диффузия, должна составлять несколько нанометров. Параметры электрохимического осаждения были подобраны таким образом, что заполнение пор протекало на контролируемую глубину, причем все 100% пор были заполнены (рис. 20). Частицы Pd имеют узкое распределение по длине, о чем говорит ровный фронт роста частиц, наблюдаемый на микрофотографии. Длина нитевидных частиц в этом образце составляет около 1,6 мкм. Отличительной чертой полученных образцов является малое значение сорбционной емкости: лишь для образца с наименьшим содержанием палладия отношение H/Pd достигает 0,35. Это может объясняться тем, что при образовании гидроксида палладия происходит объемное расширение кристаллической решетки (которое может достигать 15%), но в случае нанокompозита этому расширению препятствуют стенки пор матрицы.

В ходе работы были также оптимизированы условия электрохимического осаждения металлов в матрице пористого оксида алюминия. Проведенные исследования позволяют заключить, что при электрохимическом осаждении важнейшим параметром, оказывающим влияние как на полноту и равномерность заполнения пористой матрицы металлом, так и на кристаллическую структуру наночастиц, является потенциал электрокристаллизации (E_d). Величины E_d , позволяющие достичь равномерного роста наноструктур в каналах пористых матриц и высокой степени заполнения, приведены в табл. 6.

В качестве матриц с двумерной системой пор были выбраны слоистые двойные гидроксиды. Для синтеза магнитных нанокompозитов на основе СДГ комплексы железа и никеля с ЭДТА интеркалировали в СДГ различного катионного состава

Таблица 6.

Оптимальные условия получения нанокompозитов M/Al₂O₃ (M = Ni, Co, Cu, Pt, Pd)

Металл	Состав электролита	E_d , В (отн. Ag/AgCl)
Ni	0,6M NiSO ₄ + 0,1M NiCl ₂ + 0,3M H ₃ BO ₃	-0,85 ± 0,05
Co	0,3M CoSO ₄ + 0,2M H ₃ BO ₃	-0,95 ± 0,05
Cu	1M CuSO ₄ + 0,5M H ₂ SO ₄	0,05 ± 0,05
Pt	0,01M Na ₂ PtCl ₆ + 0,02M HCl	0,1 ± 0,05
Pd	0,05M PdCl ₂ + 0,5M HCl	0,1 ± 0,05

$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(anion^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ ($anion^{n-} = Fe(edta)^-$ и $Ni(edta)^{2-}$, $x = 0,1-0,33$). Химическую модификацию проводили восстановлением в токе водорода при $T = 20-1100^\circ C$. Было показано, что общее содержание железа и никеля в образцах точно соответствует стехиометрии СДГ. Таким образом, как и предполагалось, содержание металла легко контролируется варьированием отношения $Mg:Al$ в исходных прекурсорах. Однако содержание железа и никеля в нулевой степени окисления не превышает 50% от общего содержания, т.е. по крайней мере половина ионов металла оказывается координировано с кислородом оксидной матрицы.

Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что для железосодержащих нанокompозитов при высоком содержании комплекса ($x = 0,25; 0,33$) в системе происходит формирование одномерных игольчатых и нитевидных наночастиц железа. С уменьшением количества железа, введенного в межслоевое пространство ($x = 0,15; 0,2$), формируются двумерные пластинчатые наночастицы; при этом размер таких частиц тем меньше, чем меньше количество интеркалированного комплекса. При очень низком содержании комплекса железа в межслоевом пространстве СДГ ($x = 0,1$) происходит формирование мелких (1-3 нм) изотропных наночастиц железа. Необходимо отметить, что температура восстановления практически не влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры восстановления увеличиваются лишь средние размеры наночастиц, а соотношение линейных размеров изменяется незначительно. Для никельсодержащих нанокompозитов наблюдается подобная зависимость анизотропии наночастиц от состава $Mg-Al$ матрицы, как и в случае железосодержащих образцов, однако в этом случае размеры наночастиц несколько ниже, чем в железосодержащих композитах, что связано с вдвое меньшим содержанием никеля по сравнению с содержанием железа для СДГ одинакового катионного состава. Детальное изучение микроструктуры композитов показало, что в таких системах, как правило, наблюдается образование наночастиц, состоящих из металлического ядра, окруженного оксидной оболочкой, и избежать образования такой оболочки практически невозможно ввиду нахождения частиц в оксидной матрице. Исследования магнитных свойств показали, что полученные образцы нанокompозитов являются суперпарамагнетиками с температурой блокировки ниже 100 К, что не позволяет использовать такие материалы в качестве сред для записи информации.

На рис. 21 представлены диаграммы областей формирования наночастиц различной размерности в зависимости от состава $Mg-Al$ матрицы и температуры восстановления. Более темный цвет соответствует образованию более крупных частиц. Таким образом, в данной системе в зависимости от состава исходных анион-замещенных СДГ наблюдается формирование наночастиц железа и никеля различной размерности – от одномерных до трехмерных; увеличение содержания комплекса в СДГ-матрице приводит к понижению размерности формирующихся наноструктур и к увеличению фактора анизотропии. При этом температура восстановления практически не влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры восстановления увеличиваются лишь средние размеры наночастиц, а соотношение линейных размеров (анизотропия) изменяется незначительно. Варьируя температуру восстановления, можно в достаточно широких пределах изменять размеры формирующихся наночастиц (на диаграммах указаны диапазоны изменения линейных размеров).

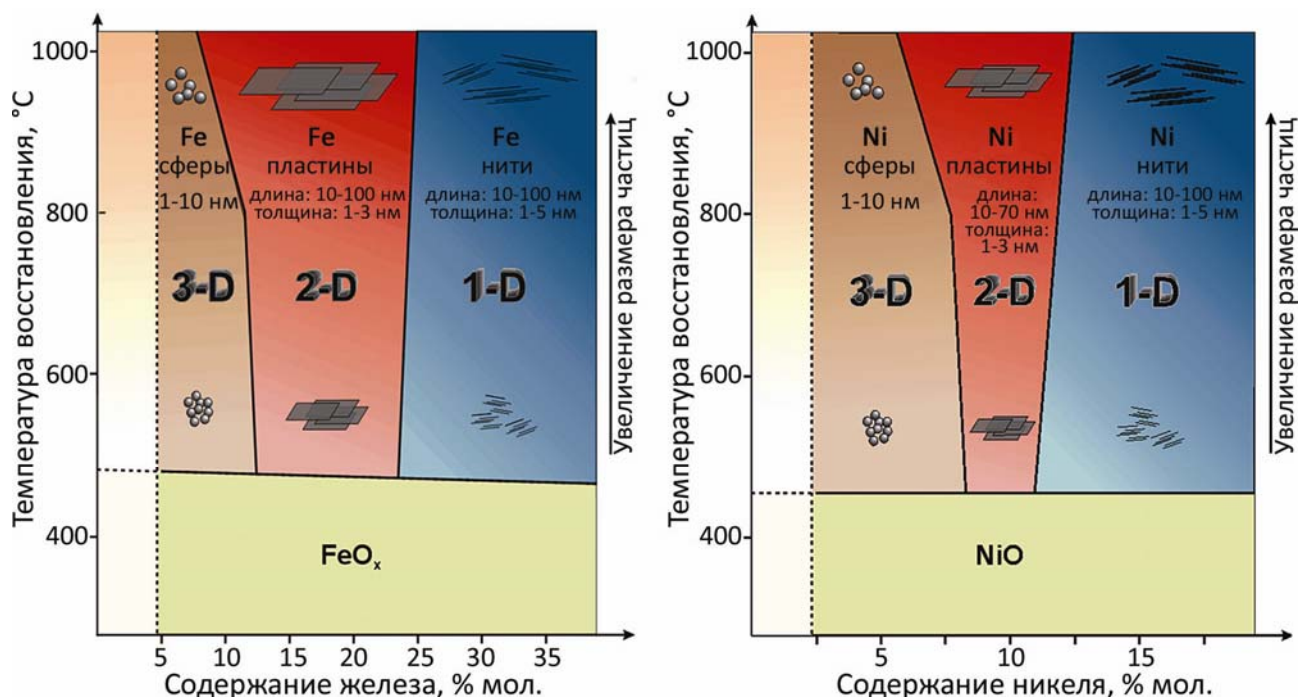


Рис. 21. Диаграммы, показывающие области образования частиц различной размерности для нанокompозитов Fe/Mg-Al-O (слева) и Ni/Mg-Al-O (справа).

Полученные металлсодержащие композиты являются перспективными прекурсорами для получения оксидных композитных наноструктур. Это обусловлено тем, что прямой синтез таких нанокompозитов путем окисления СДГ с интеркалированными комплексами металлов в токе кислорода невозможен из-за образования смешанных оксидов. Так, например, окисление $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2[(Fe(edta))_x \cdot mH_2O]$ ведет к формированию наночастиц шпинели $Mg(Al,Fe)_2O_4$, причем при уменьшении содержания железа в исходном образце размер наночастиц шпинели монотонно возрастает от 5 до 50 нм. В то же время при окислении в токе кислорода при 350-480°C предварительно восстановленных железосодержащих композитов происходит формирование наночастиц $\alpha-Fe_2O_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$. При этом содержание $\gamma-Fe_2O_3$ увеличивается с уменьшением температуры отжига и увеличением содержания железа: максимальное содержание $\gamma-Fe_2O_3$ возрастает с 5% для образцов с $x = 0,1$ до 55% для образцов с $x = 0,33$ при температуре окисления 350°C. По данным просвечивающей электронной микроскопии, размер наночастиц составляет от 2 до 20 нм, причем морфология оксидных наночастиц практически аналогична морфологии металлических наночастиц до окисления (рис. 22). При повышении температуры окисления оксиды железа реагируют с оксидной матрицей с образованием феррита магния. Быстрое охлаждение на воздухе предварительно восстановленных образцов приводит к образованию фазы $\gamma-Fe_2O_3$, не содержащей примеси $\alpha-Fe_2O_3$, однако в ряде случаев окисление прекурсоров протекает не полностью и полученные образцы могут содержать до 20% железа.

Необходимо отметить, что при высокотемпературном восстановлении происходит дегидратация СДГ, сопровождающаяся перестройкой слоистой структуры Mg-Al гидроксида в структуру Mg-Al слоистого двойного оксида. Для синтеза нанокompозитов без разрушения структуры СДГ была предпринята попытка синтеза наночастиц металлов в межслоевом пространстве СДГ при температурах ниже температуры дегидратации. Для железо- и никельсодержащих композитов

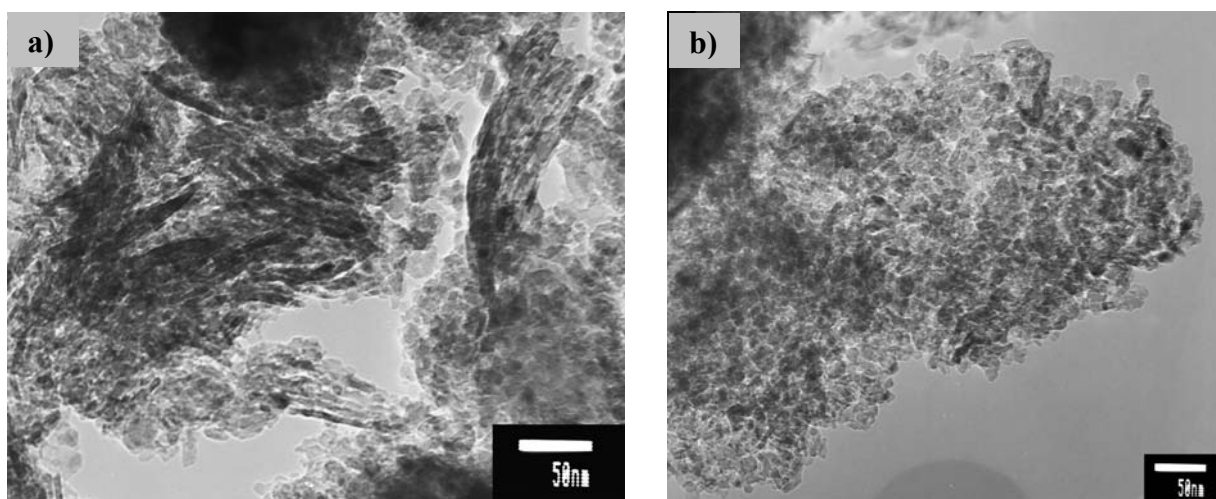


Рис. 22. Микрофотографии (ПЭМ) нанокompозитов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mg-Al-O}$, полученных окислением в токе кислорода при 350°C композитов $\text{Fe}/\text{Mg-Al-O}$ с содержанием железа 33 мол. % (a) и 10 мол. % (b).

подобрать такие условия синтеза не удалось ввиду необходимости использования высокоактивных восстановителей (например, боргидрида натрия), что приводило к формированию металлических частиц на поверхности кристаллитов. В качестве одного из решений проблемы синтеза металлических наноструктур в СДГ без разрушения слоистой структуры было предложено использование соединений других металлов, которые восстанавливаются значительно легче, чем соединения элементов подгруппы железа. В качестве такой модельной системы были выбраны платиносодержащие композиты, синтезированные восстановлением в токе водорода (при температурах до 300°C) Mg-Al СДГ с интеркалированным анионным комплексом платины $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$. Так же, как и для железо- и никельсодержащих образцов, в данном случае наблюдается формирование наночастиц различной анизотропии в зависимости от состава исходных прекурсоров. При максимальном содержании платины в образцах ($x = 0,25; 0,33$) в системе происходит формирование как мелких изотропных наночастиц платины размером около 10 нм, так и анизотропных нитевидных наночастиц толщиной ~ 10 нм и длиной ~ 500 нм. В то же время при восстановлении образца, содержащего наименьшее количество платины ($x = 0,1$), образуются изотропные частицы платины размером в несколько нанометров. Необходимо отметить, что удельная каталитическая активность полученных платиносодержащих нанокompозитов в реакциях окисления CO , углеводов и спиртов в 50 раз превысила активность металлической платины (“платиновой черни”), что свидетельствует о перспективности использования нанокompозитов в качестве катализаторов для дожига выхлопных газов.

Таким образом, синтез нанокompозитов методом химической модификации интеркалированных СДГ можно проводить не только при низких температурах, не превышающих температуру дегидратации гидроксида, но и при повышенных, при которых слоистая структура разрушается. По-видимому, при высокотемпературных синтезах двумерные структурные полости СДГ играют основную роль на первых этапах, когда влияние пространственно-ограниченной зоны на протекание процессов формирования низкоразмерных структур особенно велико.

Слоистые двойные гидроксиды являются перспективной матрицей и для синтеза оптически-активных композитов благодаря своей оптической прозрачности, высокой химической и фотохимической стабильности, доступности прекурсоров и

возможности внедрения значительных количеств комплекса в межслоевое пространство. В этом случае большой практический интерес представляют материалы на основе комплексов РЗЭ, интеркаляция которых в межслоевое пространство слоистых двойных гидроксидов может дать начало новым гибридным материалам, объединяющим в себе механические свойства и устойчивость твердофазного материала и оптические свойства молекулярных люминесцентных комплексов. Уникальным преимуществом данной системы по сравнению с другими рассмотренными матрицами является возможность контролируемого внедрения определенных количеств комплекса в межслоевое пространство, а гомогенное распределение комплексов в межслоевом пространстве позволяет ожидать улучшения люминесцентных свойств материала по сравнению с другими оксидными матрицами.

Одним из анионных комплексов РЗЭ, обладающих интенсивной люминесценцией и высокими квантовыми выходами (до 70%), являются комплексы с пиколиновой кислотой $\text{Ln}(\text{pic})_4^-$. В работе были синтезированы и исследованы СДГ с внедренными комплексами пиколинатов тербия и европия $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2[(\text{Ln}(\text{pic})_4^-)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, $x = 0,07-0,33$ (отношение $\text{Mg}:\text{Al} = 12-2$ соответствовало).

Согласно полученным данным, размер межслоевого пространства СДГ с интеркалированными пиколинатными комплексами существенно больше, чем у исходных $\text{Mg}-\text{Al}$ СДГ (например, для $\text{Tb}(\text{pic})_4^-$ см. табл. 7). С уменьшением количества анионов $\text{Ln}(\text{pic})_4^-$, интеркалированных в межслоевое пространство, межплоскостное расстояние уменьшается, причем эта зависимость носит ступенчатый характер. Следует отметить, что межслоевое расстояние фактически не зависит от центрального иона РЗЭ в комплексе, но в то же время полностью определяется исходным соотношением $\text{Mg}:\text{Al}$ в СДГ. Анализ полученных данных и моделирование показывают, что во всех случаях интеркаляция $\text{Ln}(\text{pic})_4^-$ в СДГ сопровождается перестройкой комплекса. Так, для СДГ с соотношением $\text{Mg}:\text{Al} = 2-4$ комплекс замещает один лиганд на OH -группу или координируется с кислородом гидроксидного слоя, отщепляя один пиколилат-ион, что подтверждается соотношением $\text{Tb}:\text{pic} = \sim 3$. Для СДГ с соотношением $\text{Mg}:\text{Al} = 6-12$ отношение $\text{Tb}:\text{pic} = \sim 2$, а величина межслоевого расстояния хорошо согласуется с формированием плоского комплекса $\text{Ln}(\text{pic})_2(\text{O}^-)_2$ с образованием связи $\text{Ln}-\text{O}_{\text{слоя}}$. Для комплексов $\text{Eu}(\text{pic})_4^-$, внедренных в межслоевое пространство СДГ, наблюдается абсолютно аналогичная ситуация. Обобщенная схема формирования композитов на основе СДГ с интеркалированными комплексами $\text{Ln}(\text{pic})_n$ приведена на рис. 23.

Таблица 7.

Параметры композитов $\text{Tb}(\text{pic})/\text{СДГ}$ по данным РФА и элементного анализа

Отношение $\text{Mg}:\text{Al}$	Межплоскостное расстояние исходного СДГ, Å ($d_{003} - 4,8 \text{ Å}$)	Межплоскостное расстояние композита, Å ($d_{003} - 4,8 \text{ Å}$)	Содержание		Соотношение $\text{Tb}:\text{pic}$	Рассчитанные расстояния $\text{Ln}-\text{Ln}$, Å
			Tb, мас. %	C, мас. %		
2	2,88±0,02	8,67±0,01	21,4	28,5	1:2,94	7,4±0,1
3	2,91±0,02	8,65±0,01	19,4	22,3	1:2,54	8,2±0,1
4	2,91±0,02	7,41±0,01	17,8	20,6	1:2,56	8,4±0,1
6	2,91±0,02	3,38±0,01	17,3	17,8	1:2,28	10,8±0,1
9	2,92±0,02	2,99±0,01	15,0	13,4	1:1,97	11,7±0,1
12	2,92±0,02	2,91±0,01	13,2	13,5	1:2,27	12,3±0,1

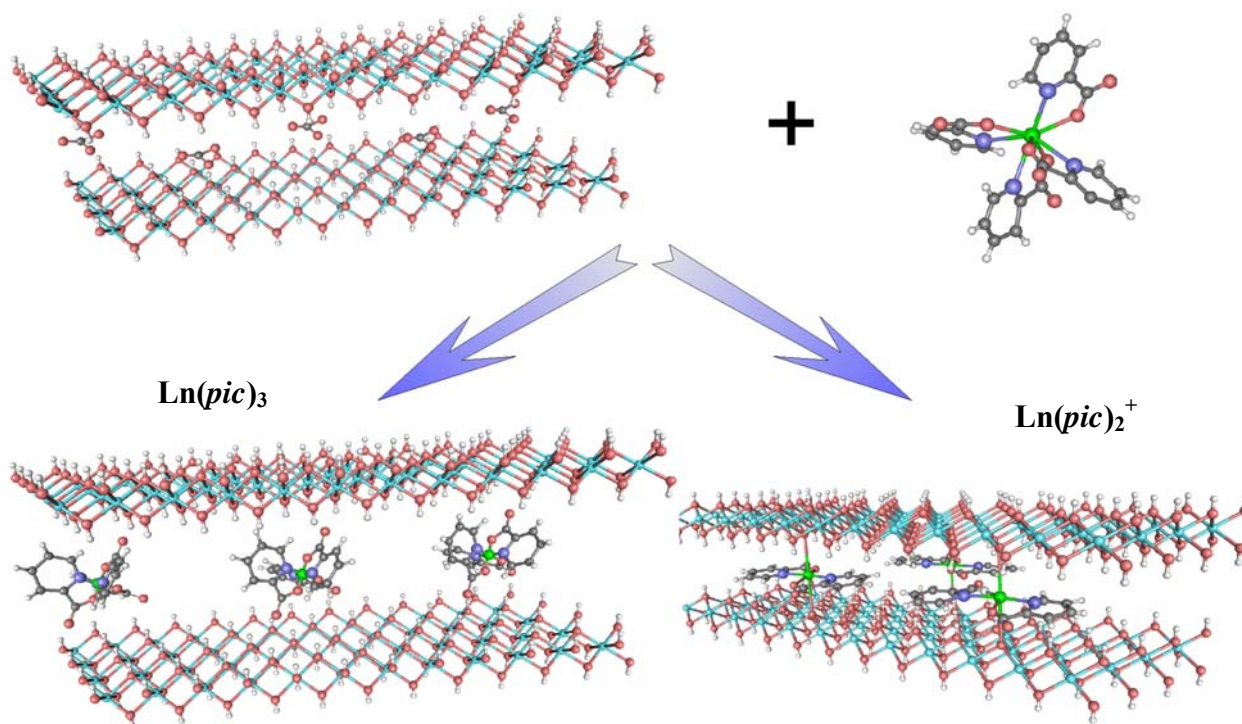


Рис. 23. Схема формирования композитов на основе СДГ с интеркалированными комплексами Ln(pic)_n .

Спектры поглощения образцов СДГ с внедренными комплексами Tb(pic)_4^- и Eu(pic)_4^- имеют два широких максимума в интервалах 240-280 и 320-360 нм, которые соответствуют поглощению пиколинатов тербия и европия, связанному с возбуждением π -электронов ароматического кольца и переносом заряда с центрального атома лантанида на лиганд. Следует отметить, что положение максимума поглощения соответствует положению основного максимума в спектре возбуждения, что свидетельствует о передаче возбуждения на соответствующий атом РЗЭ. В то же время в спектрах возбуждения тербийсодержащих образцов отчетливо прослеживается смещение максимума в длинноволновую область с увеличением заряда слоя (и содержания тербия). Такое смещение характерно для возрастания вклада координации центрального атома РЗЭ атомом азота лиганда, что служит дополнительным доказательством формирования ди- и трипиколинатов в межслоевом пространстве СДГ в зависимости от заряда слоя. Европийсодержащие системы имеют максимум в спектрах возбуждения при 307 нм, соответствующий возбуждению европия, что подтверждается возрастанием интенсивности пика с увеличением содержания европия в образце. Однако, несмотря на высокие величины возбуждения, поглощение в этой области достаточно мало и не позволяет использовать возбуждение на 307 нм для практического применения, так как квантовый выход оказывается незначительным. Интересно отметить, что в европийсодержащих образцах соотношение интенсивностей сильного электрон-дипольного (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) и сильного магнитно-дипольного (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) переходов хорошо иллюстрирует изменение симметрии комплекса в матрице СДГ (табл. 8). С уменьшением заряда слоя интенсивность электрон-дипольных переходов возрастает, так как уменьшение симметрии комплекса частично снимает запрещение и ведет к возрастанию интенсивности электрон-дипольных переходов, тогда как интенсивность магнитно-дипольных переходов фактически не зависит от симметрии.

Величины квантовых выходов люминесценции для тербийсодержащих образцов достигали 50%, тогда как квантовые выходы европийсодержащих образцов

Интенсивности основных переходов для композитов $\text{Eu}(\text{pic})/\text{СДГ}$

Переход	λ , нм	Интенсивность перехода, %					
		Mg:Al = 2:1	Mg:Al = 3:1	Mg:Al = 4:1	Mg:Al = 6:1	Mg:Al = 9:1	Mg:Al = 12:1
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	593	19	19	17	17	19	20
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	616	40	44	37	40	58	64
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	695	8	13	15	10	6	8

не превышали 15%, что связано со значительным рассеиванием энергии на уровнях переноса заряда $\text{Eu} \rightarrow \text{O}_{\text{лиганд}}$. Для композитов, содержащих смесь пиколинатов тербия и европия, введение даже 2 мол. % атомов европия приводит к падению квантовых выходов в 2 раза, что свидетельствует о наличии интенсивных переносов лиганд $\rightarrow \text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Также в системе наблюдаются переносы энергии между слоем СДГ и излучающими атомами. Схема процессов переноса энергии для композитов, содержащих смесь пиколинатов тербия и европия, представлена на рис. 24.

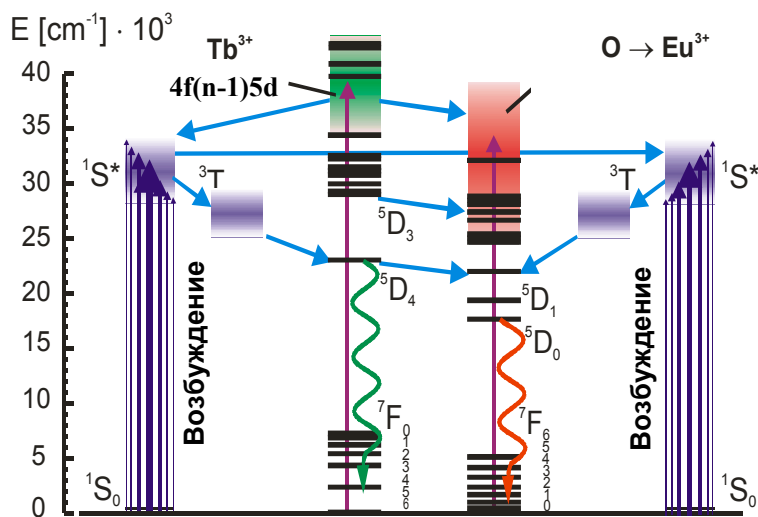


Рис. 24. Схема процессов передачи энергии возбуждения и излучения для композитов $[(\text{Eu}, \text{Tb})\text{pic}_4]^-/\text{СДГ}$.

Другой модельной оптически-активной системой на основе слоистых двойных гидроксидов являлись нанокompозиты $\text{MS}/\text{СДГ}$, $\text{M} = \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Как правило, методы синтеза нанокристаллических сульфидов основаны на реакции сульфидирования соединений металлов, внедренных в коллоидный нанореактор. Однако в случае СДГ с интеркалированными комплексами свинца, цинка и кадмия сульфидирование в токе сероводорода или водным раствором сульфида натрия ведет к формированию крупных частиц сульфидов металлов размером более 50 нм. В связи с этим был предложен альтернативный способ синтеза, основанный на использовании соединений, способных к разложению с образованием сульфидов без введения постороннего сульфидирующего агента. Для получения нанокристаллических сульфидов в матрице СДГ были подобраны такие анионные серосодержащие комплексы, которые проявляли способность к разложению с образованием сульфидов. В качестве таких комплексов были выбраны соединения металлов с тиосульфат-, тиоцианат- и диэтилдитиокарбамат-ионами, которые обладают способностью к разложению с образованием сульфидов при нагревании, причем разложение таких комплексов в межслоевом пространстве будет протекать без разрушения структуры СДГ, если температура разложения не будет превышать 200°C . Кроме того, тиосульфатные комплексы разлагаются до сульфидов металлов при фотолизе под действием УФ-излучения даже при температуре жидкого азота. Было показано, что при разложении СДГ с интеркалированными

диэтилдитиокарбаматными комплексами при температурах выше 90°C формируются крупнокристаллические PbS, ZnS и CdS, что связано с высокой летучестью $M(dedtc)_2$, его деинтеркаляцией из межслоевого пространства и ростом наночастиц на поверхности кристаллитов СДГ. Термическое разложение комплексов $M(SCN)_3^-$ в межслоевом пространстве СДГ происходит при температурах выше 300°C и сопровождается разрушением СДГ-матрицы в результате дегидратации.

Наилучшие результаты были получены при использовании СДГ с интеркалированными тиосульфатными комплексами Pb, Zn и Cd. Термолиз $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2[(M(S_2O_3)_2)_{x/2} \cdot mH_2O]$ ($x = 0,1-0,33$) при температурах 110-200°C приводит к формированию изотропных наночастиц сульфидов металлов размером 2-5 нм в матрице СДГ, причем размер частиц увеличивается с ростом температуры синтеза. Фотолиз СДГ с интеркалированными тиосульфатными комплексами также сопровождается образованием наночастиц PbS, ZnS и CdS размером 3-5 нм. В отличие от рассмотренных ранее систем, изменение содержания комплекса в межслоевом пространстве СДГ приводит лишь к изменению количества наночастиц, формирующихся в процессе синтеза, не меняя их морфологию и микроструктуру. Во всех случаях наночастицы сульфидов металлов характеризуются достаточно узким распределением по размеру, однако детальное исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало наличие единичных частиц размером до 25 нм. Интересно отметить, что в некоторых случаях в нанокомпозитах, полученных фотолизом при температуре 77 К, возникает двойникование наночастиц (рис. 25), что очень редко наблюдается в наносистемах и обычно связано с ростом наночастиц в пространственно-ограниченной зоне (в данном случае между гидроксидными слоями СДГ). Люминесцентные свойства композитов, полученных двумя методами, сильно различаются: квантовый выход люминесценции образцов, полученных фотолизом, достигал 22%, т.е. был в 3-6 раза выше, чем в образцах, полученных термолизом. Это связано с формированием наноструктур “ядро/оболочка” в случае фотолиза: ядро MS оказывается окруженным оболочкой из аморфной серы, которая образуется в результате разложения тиосульфатного комплекса при низкой температуре. Отсутствие такой оболочки для образца, полученного термолизом, объясняется тем, что разложение проводится при температуре, превышающей температуру плавления элементарной серы.

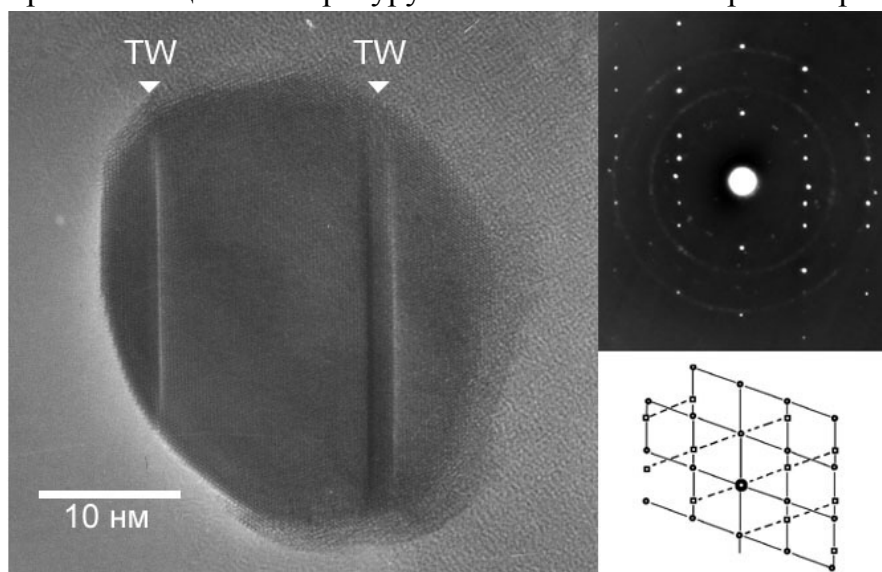


Рис. 25. Микрофотографии (ПЭМ) нанокompозита PbS/СДГ, полученного УФ-фотолизом.

Одной из наиболее перспективных люминесцентных систем являются фториды РЗЭ, что связано с возможностью получения на их основе материалов с квантовым выходом более 100% благодаря трехфотонному каскадному излучению. В качестве модельной системы были выбраны композиты на основе фторида европия. Для этого в СДГ были интеркалированы комплексы, обладающие способностью к разложению с образованием фторида европия в результате термоллиза: трифторацетат (*tfa*), теонилтрифторацетилацетонат (*ttfa*) европия и комплекс европия с бис-перфторметилсульфониламидом (*pms*). Однако разложение фторсодержащих комплексов в межслоевом пространстве не приводит к образованию наночастиц фторидов из-за координации европия кислородом матрицы. Необходимо отметить, что далеко не всегда удается провести синтез необходимых соединений в межслоевом пространстве СДГ.

В связи с этим в работе был предложен еще один способ синтеза нанокompозитов, основанный на возможности обратимой реструктуризации СДГ. Если в процессе реструктуризации СДГ путем замены неполярного растворителя на полярный в системе будут находиться какие-либо коллоидные частицы, эти частицы могут быть интеркалированы в межслоевое пространство СДГ с образованием нанокompозита (рис. 26). В этом случае имеется возможность значительно расширить спектр соединений, на основе которых могут быть получены композиты.

Этот метод был использован для синтеза композитов $\text{EuF}_3/\text{СДГ}$, причем для интеркаляции мы выбрали наночастицы типа “ядро/оболочка” ($\text{EuF}_3/\text{триоктилфосфиноксид}$) размером ~ 5 нм, которые получали при разложении $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ в растворе триоктилфосфина. При введении частиц EuF_3 в СДГ происходит увеличение интенсивностей магнитно-дипольных переходов по сравнению со свободными наночастицами $\text{EuF}_3/\text{ТОРО}$. На зависимости спектров испускания от длины волны при возбуждении на длине волны 340 нм соотношение интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ составляет 1:5, а при возбуждении на 390 нм интенсивности этих переходов оказываются практически равны (рис. 27), что связано с сенсбилизацией наночастиц EuF_3 в матрице СДГ. Квантовый выход люминесценции составил более 40%, что является очень хорошим показателем для такого класса материалов, причем в настоящей работе впервые реализован синтез материалов на основе наночастиц фторида европия.

Кроме того, для сравнения метода обратимой реструктуризации СДГ с подходом, основанным на химической модификации комплексов в межслоевом пространстве, мы провели синтез нанокompозитов $\text{PbS}/\text{СДГ}$ с использованием наночастиц сульфида свинца размером ~ 4 нм. Микроструктура полученных нанокompозитов $\text{PbS}/\text{СДГ}$ оказалась аналогична микроструктуре композитов, полученных методом термоллиза тиосульфатного комплекса свинца в межслоевом

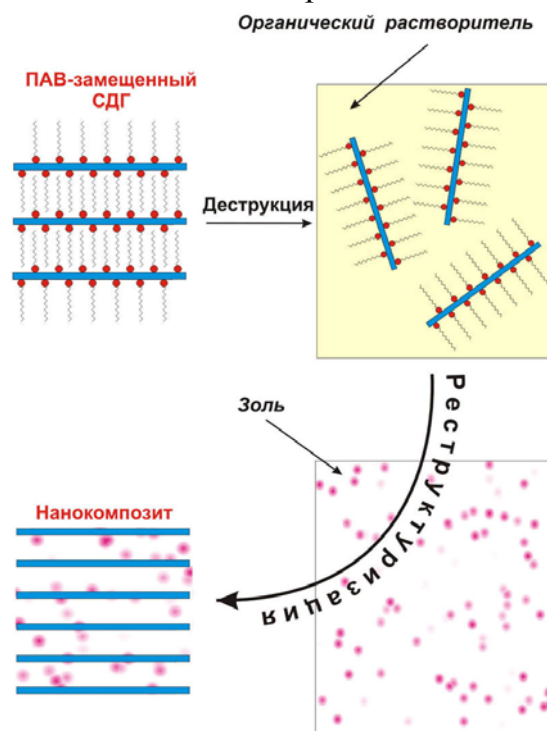


Рис. 26. Схема получения нанокompозитов с использованием метода реструктуризации СДГ.

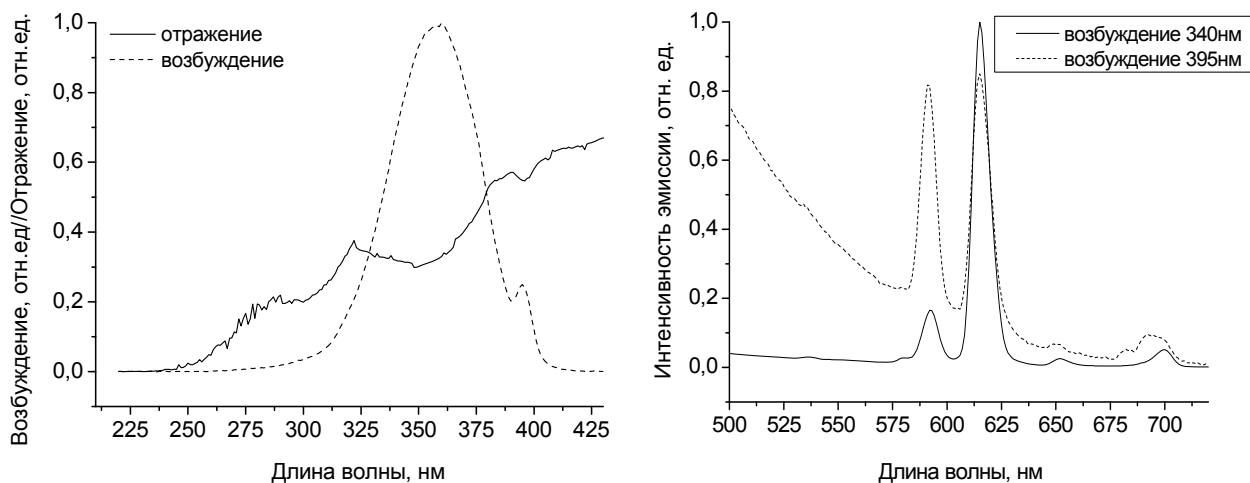


Рис. 27. Спектры отражения, возбуждения и испускания нанокompозита $\text{EuF}_3/\text{СДГ}$.

пространстве СДГ. В то же время оптические характеристики полученных таким методом композитов были несколько хуже. Так, квантовый выход люминесценции составил лишь 8%, что практически в 3 раза ниже, чем для образцов, синтезированных термоллизом.

Таким образом, метод обратимой дегидратации СДГ позволяет получать композиты, которые не могут быть синтезированы путем химической модификации соединений, интеркалированных в межслоевое пространство СДГ, в том числе позволяет внедрять сложные наноструктуры типа “ядро/оболочка”. Однако при таком подходе сложно достичь такого же качества образцов, которое обеспечивает метод синтеза нанокompозитов, основанный на химической модификации пористых матриц.

Заключение

Предложенный в настоящей работе подход, основанный на получении наноструктур в пористых матрицах с упорядоченной системой нуль-, одно- или двумерных структурных пустот, является универсальным методом синтеза функциональных композитных материалов. В рамках данной работы этот подход реализован на примере синтеза нескольких классов функциональных материалов с использованием матриц с различной организацией пористой структуры. Выбор таких систем связан с необходимостью проанализировать границы применимости предложенного подхода и выявить основные закономерности формирования наноструктур в пространственно-ограниченной зоне при синтезе в твердофазных нанореакторах. Естественно, возможности данного подхода не ограничиваются выбором систем и матриц, сделанным в работе, и он с успехом может использоваться для получения самых разнообразных нанокompозитов.

Основными преимуществами предложенного метода синтеза являются возможность контроля размера и формы наночастиц, управление анизотропией наночастиц, возможность получения массивов наночастиц, обладающих одно-, двух- и трехмерным упорядочением с заданным периодом повторяемости, предотвращение агрегации наночастиц и защита от внешних воздействий, механическое закрепление наночастиц в матрице, отсутствие стадии внедрения наночастиц в матрицу. Этот метод сочетает в себе простоту химических способов матричной изоляции наночастиц с возможностью получения низкоразмерных и пространственно-упорядоченных наноструктур, характерной для синтеза в нанореакторах.

Необходимо отметить, что в получаемых композитах матрица не только

оказывает стабилизирующее действие на синтезируемые наноструктуры и обеспечивает необходимые механические свойства конечным материалам, но и играет существенную роль в формировании их функциональных свойств, позволяя достичь таких характеристик, которые не могут быть получены для свободных наночастиц.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза нанокompозитов, основанный на химической модификации соединений металлов, вводимых в упорядоченную систему нуль-, одно- или двумерных структурных пустот пористых матриц, выступающих в качестве твердофазных нанореакторов. Этот метод сочетает в себе простоту химических способов матричной изоляции наночастиц с возможностью получения низкоразмерных и пространственно-упорядоченных наноструктур, характерной для синтеза в нанореакторах.
2. Использование матриц с нульмерной системой пор позволяет получать равномерно распределенные в их объеме кластеры с размерами, соответствующими размеру структурных пустот. На примере синтеза железосодержащих нанокompозитов на основе FAU-цеолита показана возможность получения магнитных кластеров размером $\sim 0,9$ нм, что соответствует среднему размеру структурных полостей цеолита.
3. Использование матриц с упорядоченной системой одномерных пор дает возможность синтезировать упорядоченные массивы нитевидных структур. Варьирование диаметра пор матрицы и параметров химической модификации позволяет управлять размерами получаемых наноструктур (диаметр от 0,5 нм до 200 нм, отношение длина/диаметр от 1 до 1000).
4. Установлено, что при синтезе нитевидных структур в матрицах MFI-цеолита, мезопористого диоксида кремния и алюмосиликатов методами термолиза и фотолиза карбониллов металлов решающее влияние на параметр геометрической анизотропии наночастиц (отношение длина/диаметр) оказывает температура синтеза. Увеличение температуры синтеза ведет к удлинению формирующихся частиц, однако повышение температуры выше определенной величины приводит к фрагментированию нанонитей с нарушением их непрерывности, т.е. к уменьшению параметра геометрической анизотропии.
5. На примере синтеза магнитных никельсодержащих материалов на основе мезопористого SiO_2 показано, что анионные и нейтральные комплексы интеркалируются в гидрофильную часть мицелл композита “темплат/матрица”, что ведет к последующему встраиванию никеля в стенки мезопористого диоксида кремния, в то время как катионные комплексы интеркалируются в гидрофобную часть мицелл, что приводит к образованию анизотропных нитевидных наночастиц. На примере железо- и кобальтсодержащих нанокompозитов показано, что при получении анизотропных нитевидных наноструктур в матрице мезопористого диоксида кремния наилучшие результаты достигаются с использованием карбониллов металлов, интеркаляция которых происходит в гидрофобную часть мицелл.
6. Определены основные закономерности влияния размера пор и температуры синтеза на величины коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и температуры блокировки магнитных нанокompозитов на основе MFI-цеолитов, мезопористого диоксида кремния и алюмосиликатов. Максимальная

- коэрцитивная сила достигается в образцах нанокompозитов, полученных из мезопористого диоксида кремния с размерами пор 2,9 нм.
7. Предложен и успешно реализован метод прямой интеркаляции наночастиц в поры мезопористого SiO_2 , который позволяет не только получать нанокompозиты, характеризующиеся пространственным упорядочением изотропных наночастиц в матрице, но и проводить селективную интеркаляцию и сепарацию наночастиц.
 8. Показано, что полное объемное заполнение пор матриц может быть достигнуто только в случае использования метода электрохимического осаждения металлов в пленки пористого Al_2O_3 . Определены условия получения нанокompозитов $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}, \text{Pd}$), обеспечивающие 100%-ное заполнение пор.
 9. Использование слоистых двойных гидроксидов в качестве матриц для синтеза железо- и никельсодержащих нанокompозитов позволяет получать одно-, двух- и трехмерные наноструктуры в зависимости от количества комплекса металла, введенного в СДГ.
 10. Изучены процессы переноса энергии в люминесцентных нанокompозитах $\text{Ln}(\text{pic})_x/\text{СДГ}$ (где $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) в зависимости от расстояния $\text{Ln}-\text{Ln}$. Показано, что перенос энергии осуществляется как по внутримолекулярным (лиганд $\rightarrow\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), так и по внемолекулярным каналам ($\text{Tb}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$); в случае Eu^{3+} в процессах энергетического переноса также участвуют уровни переноса заряда $\text{Eu}^{3+}\rightarrow\text{O}^{2-}$. Наиболее вероятным механизмом переноса $\text{Tb}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ является кроссрелаксация. Показано, что ступенчатое уменьшение общей интенсивности эмиссии, происходящее с уменьшением содержания редкоземельного элемента, соответствует изменению геометрии комплекса РЗЭ в межслоевом пространстве слоистого двойного гидроксида.
 11. Впервые показана возможность синтеза нанокompозитов с использованием метода обратимой деструкции слоистых двойных гидроксидов на отдельные гидроксидные слои с последующей самосборкой, в процессе которой происходит захват наночастиц из коллоидного раствора в межслоевое пространство. Данный подход может быть использован для получения композитов на основе сложных наноструктур, что было продемонстрировано на примере структур типа “ядро/оболочка” $\text{EuF}_3/\text{триоктилфосфиноксид}$ в матрице СДГ.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях

1. Калинин С.В., Лукашин А.В., Никифоров М.П., Елисеев А.А., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Использование процессов гидролитической поликонденсации для получения суперпарамагнитных нанокompозитов // ДАН. 1998. Т.363. №6. С.777-779.
2. Лукашин А.В., Калинин С.В., Никифоров М.П., Привалов В.И., Елисеев А.А., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Влияние условий синтеза на структуру слоистых двойных гидроксидов // ДАН. 1999. Т.364. №1. С.77-79.
3. Калинин С.В., Лукашин А.В., Томашевич К.В., Кнотько А.В., Никифоров М.П., Стефанович С.Ю., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез нанокompозитов MS/SiO_2 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Zn}$) с использованием метода криохимической иммобилизации // ДАН. 1999. Т.364. №2. С.207-209.
4. Лукашин А.В., Калинин С.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Химическая модификация слоистых двойных гидроксидов – новый путь к получению

- функциональных нанокompозитных материалов // ДАН. 1999. Т.369. №6. С.781-783.
5. Lukashin A.V., Kalinin S.V., Nikiforov M.P., Zhuravleva N.G., Zhirov A.I., Privalov V.I., Vertegel A.A. Influence of the preparation conditions on the structure of hydrotalcite layered double hydroxides // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V.547. P.239-242.
 6. Lukashin A.V., Kalinin S.V., Lee S.R., Knotko A.V., Vertegel A.A., Tretyakov Yu.D. Cationic and anionic substitution in layered double hydroxides as a way for the preparation of nanocomposite materials // NATO Sci. Ser. II Math. Phys. Chem. 2001. V.16. P.177-189.
 7. Лукашин А.В., Елисеев А.А., Журавлева Н.Г., Калинин С.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез наноструктур PbS/S с использованием химической модификации слоистых двойных гидроксидов // ДАН. 2002. Т.383. №4. С.504-508.
 8. Лукашин А.В., Вячеславов А.С., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез нанокompозитов PbS/СДГ с использованием метода обратимой реструктуризации СДГ // ДАН. 2002. Т.385. №1. С.71-74.
 9. 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. №2. С.207-210.
 10. Елисеев А.А., Лукашин А.В., Вертегел А.А., Тарасов В.П., Третьяков Ю.Д. Исследование процессов кристаллизации Mg-Al слоистых двойных гидроксидов // ДАН. 2002. Т.387. №6. С.777-781.
 11. Lukashin A.V., Vertegel A.A., Eliseev A.A., Nikiforov M.P., Gornert P., Tretyakov Yu.D. Chemical design of magnetic nanocomposites based on layered double hydroxides // J. Nanopart. Res. 2003. V.5. N.5-6. P.455-464.
 12. Лукашин А.В., Чернышева М.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. Синтез нанокompозитов Pt/СДГ методом химической модификации слоистых двойных гидроксидов // ДАН. 2003. Т.388. №2. С.200-204.
 13. Никифоров М.П., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Вертегел А.А., Максимов Ю.В., Новичихин С.В., Суздальев И.П., Третьяков Ю.Д. Синтез железосодержащих оксидных нанокompозитов с использованием СДГ в качестве прекурсоров // ДАН. 2003. Т.391. №1. С.53-57.
 14. Napolsky K.S., Eliseev A.A., Knotko A.V., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Tretyakov Yu.D. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix // Mat. Sci. Eng. C. 2003. V.23. N.1-2, P.151-154.
 15. 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. p.123-126.
 16. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Gorozhankin D.F., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.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. Proc. 2003. V.788. P.25-36.
 17. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. 2004. Т.73. №9. С.974-998.

18. Zhuravleva N.G., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Kynast U., Tretyakov Yu.D. Energy transfer study in luminescent Tb- and Eu-containing layered double hydroxides // *Mendeleev Communications*. 2004. V.4, P.176-178.
19. 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.776-779.
20. Lukashin A.V., Eliseev A.A., Zhuravleva N.G., Vertegel A.A., Tretyakov Yu.D., Lebedev O.I., Van Tendeloo G. One-step synthesis of shelled PbS nanoparticles in layered double hydroxide matrix // *Mendeleev Commun*. 2004. V.4. P.174-176.
21. Лукашин А.В., Лукашина Е.В., Елисеев А.А., Бадун Г.А., Третьяков Ю.Д. Исследование анионного обмена в слоистых двойных гидроксидах с использованием тритиевой метки // *ДАН*. 2004. Т.396. №2. С.208-211.
22. Колесник И.В., Елисеев А.А., Гаршев А.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Синтез наночастиц серебра в матрицах мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия // *Изв. РАН Сер. хим.* 2004. Т.53. №11. С.2391-2393.
23. Журавлева Н.Г., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Кинаст У., Третьяков Ю.Д. Люминесцентные материалы на основе Tb, Eu-содержащих слоистых двойных гидроксидов // *ДАН*. 2004. Т.396. №1. С.60-64.
24. Nikiforov M.P., Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Goernert P. Synthesis of iron oxide nanocomposites using layered double hydroxides // *Mat. Sci. Eng. B*. 2004. V.109. N.1-3. P.226-231.
25. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Kolesnik I.V., Kolenko Yu.V., Lukashin A.V., Goernert P., Tretyakov Yu.D. Mesoporous aluminosilicates as a host and reactor for preparation of ordered metal nanowires // *NATO Sci. Ser. II Math. Phys. Chem.* 2004, V.152, P.109-122.
26. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Vasiliev R.B., Tretyakov Yu.D. Nanoparticles separation by mesoporous molecular sieves // *Mendeleev Commun*. 2004. V.4. P.173-174.
27. Kelberg E.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Grigorieva N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Napolskii K.S. Magnetic properties of iron nanoparticles in mesoporous silica // *Physica B*. 2004. V.350. N.1-3. P.e305-e308.
28. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Кнотько А.В., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Гернерт П., Третьяков Ю.Д. Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния // *ДАН*. 2004. Т.396, №6. С.784-787.
29. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Ordered iron nanowires in the mesoporous silica matrix // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V.272-276. N.2. P.1609-1611.
30. Zhuravleva N.G., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Kynast U., Tretyakov Yu.D. Layered double hydroxides as a matrix for luminescent rare earth complexes // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V.846. P.237-242.
31. Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Napolskii K.S. Iron nanowires embedded in mesoporous silica: polarized neutron scattering study // *Physica E*. 2005. V.28. N.3. P.286-295.
32. Zhuravleva N.G., Eliseev A.A., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Kynast U., Tretyakov Yu.D. The synthesis of EuF₃/TOPO nanoparticles // *Mater. Sci. Eng. C*. 2005. V.25. N.5-8. P.549-552.

33. Vyacheslavov A.S., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Goernert P., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Tretyakov Yu.D. Iron-containing nanocomposites based on mesoporous aluminosilicates // *Progr. in Solid State Chem.* 2005. V.33. N.2-4. P.171-178.
34. Eliseev A.A., Gorozhankin D.F., Zaitsev D.D., Lukashin A.V., Knotko A.V., Tretyakov Y.D., Goernert P. Preparation of strontium hexaferrite nanowires in the mesoporous silica matrix MCM-41 // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. V.290. N.1. P.106-109.
35. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Mesoporous systems for the preparation of ordered magnetic nanowire arrays // *Adv. Eng. Mater.* 2005. V.7. N.4, P.213-217.
36. Chernysheva M.V., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P. Formation of ordered cobalt nanowire arrays in the mesoporous silica channels // *Pure Appl. Chem.* 2006. V.78. N.9. P.1749-1757.
37. Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Magnetic properties of iron nanoparticles in mesoporous silica matrix // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V.300. N.1. P.e342-e345.
38. Burova L.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix // *Superlatt. Microstruct.* 2006. V.39. N.1-4. P.257-266.
39. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigoryeva N.A., Grigoryev S.V., Wolff M. Ordered nanowire arrays in the mesoporous silica thin films // *Thin Solid Films.* 2006. V.495. N.1-2. P.73-77.
40. Eliseev A.A., Vyacheslavov A.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Suzdalev I.P., Maximov Yu.V., Goernert P. Iron-containing nanocomposites based on ZSM-5 zeolite // *Int. J. Nanosci.* 2006. V.5. N.4-5. P.459-463.
41. Zhuravleva N.G., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kynast U. The synthesis of monodisperse trioctylphosphine oxide-capped EuF_3 nanoparticles // *Opt. Mater.* 2006. V.28. N.6-7. P.606-609.
42. Vyacheslavov A.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H. Ordered cobalt nanowires in mesoporous aluminosilicate. // *J. Mat. Sci. Eng. C.* 2007. V.27. N.5-8. P.1411-1414.
43. Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vyacheslavov A.S. Polarized SANS study of spatially ordered magnetic nanowires // *Physica B.* 2007. V.397. N.1-2. P.82-84.
44. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Оптические свойства наноструктурированного γ -оксида железа // *ДАН.* 2007. Т.415. №2. С.1-4.
45. Grigoryeva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Napolskii K.S. Polarized small-angle neutron scattering study of two-dimensional spatially ordered system of nickel nanowires // *J. Appl. Cryst.* 2007. V.40, P.s532-s536.
46. Napolskii K.S., Eliseev A.A., Yesin N.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H. Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: Synthesis and investigation // *Physica E.* 2007. V.37. N.1-2. P.178-183.
47. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. Магнитные свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т.85. №9. С.538-543.

48. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P. Preparation and magnetic properties of ordered iron nanowires in mesoporous silica matrix // Physica E. 2008.V.40. N.7. P.2531-2534.
49. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. Оптические свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния // Письма в ЖТФ. 2008. Т.34. №7. С.36-43.

Патент по теме работы

1. Григорьева Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Григорьев С.В.. “Способ получения магнитных нанокompозитных материалов с упорядоченной структурой”. Патент на изобретение No 2322284, 2008. // Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Москва: ФИПС 20.04.2008. Бюллетень №11.