



Г. Э. Яловега, В. А. Шматко  
А. О. Фуник, Н. М. Невзорова

# Нанокompозиты на основе оксидов 3d-металлов: исследования морфологии и структуры методами электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии



**Галина Эдуардовна Яловега  
Антон Олегович Фуник  
Валентина Анатольевна Шматко  
Ника Михайловна Невзорова**

**Нанокompозиты на основе  
оксидов 3d-металлов.**

**Исследования морфологии  
и структуры методами  
электронной микроскопии и  
рентгеновской спектроскопии**

*[http://www.litres.ru/pages/biblio\\_book/?art=39846731](http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=39846731)*

*Нанокompозиты на основе оксидов 3d-металлов: исследования  
морфологии и структуры методами электронной микроскопии и  
рентгеновской спектроскопии монография:  
ISBN 9785927524150*

**Аннотация**

Монография посвящена результатам исследования морфологии, структуры и физико-химических свойств нанокompозитных материалов на основе оксидов 3d-металлов с

углеродной и кремниевой матрицами. Адресована специалистам, работающим в области рентгеновской спектроскопии, материаловедения и смежных специальностей. Может быть полезна аспирантам и студентам, обучающимся по направлениям «Физика», «Нанотехнологии и микросистемная техника», «Материаловедение».

Результаты исследований, приведенные в монографии, были получены при поддержке гранта Южного федерального университета ВнГр-07/2017-30 и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации № 11.2432.2014/К.

# Содержание

Введение	5
1. Нанокompозиты: классификация, металлооксидные наноструктуры и их взаимодействие с матрицами	9
1.1. Металлооксидные наноструктуры как активные центры адсорбции нанокompозитов с различными матрицами	12
1.2. Взаимодействие металлооксидных наноструктур с матрицей в нанокompозите	17
Конец ознакомительного фрагмента.	28

**Г. Э. Яловега, В. А.  
Шматко, А. О. Фуник,  
Н. М. Невзорова**

**Наноккомпозиты на основе  
оксидов 3d-металлов:  
исследования морфологии  
и структуры методами  
электронной микроскопии  
и рентгеновской  
спектроскопии монография**

**Введение**

Функциональные наноматериалы с заданными свойствами, технологии их создания и методики диагностики являются наиболее наукоемкими и перспективными направлениями современного материаловедения. С фундаменталь-

ной точки зрения большой интерес представляет исследование электронной и атомной структур наноматериалов, а также выявление закономерностей взаимосвязи их структурных характеристик и физико-химических свойств, которые в большинстве случаев отличны от свойств объемных материалов. С прикладной точки зрения – изучение их физических характеристик, позволяющих определить область возможных применений создаваемых наноматериалов.

Особенное место среди наноматериалов занимают нанокompозиты. В частности, в последние десятилетия активно синтезируются и исследуются нанокompозиты на основе оксидов 3d-переходных металлов с различными типами матриц. Для нанокompозитов такого вида может быть реализована возможность адаптации их физико-химических свойств в зависимости от параметров и условий синтеза, которые определяют состав, морфологию и структуру составляющих компонент. Необычные физико-химические свойства таких композитов делают их привлекательными с точки зрения применения в различных устройствах, таких как солнечные батареи, газовые сенсоры, катализаторы, суперконденсаторы, микросистемы полного аналитического контроля, преобразователи излучения и многих других. Это связано с тем, что нанокompозиты с таким составом обладают рядом улучшенных характеристик в сравнении с чисто металлоксидными материалами. Например, более высокой газочувствительностью, термической, электрической, оптической

ской и магнитной активностью. Исследование влияния параметров синтеза на морфологию поверхности нанокompозита, его атомную и электронную структуру в комплексе с определением его физических характеристик в дальнейшем позволяет получить необходимую информацию для синтеза материалов с заданными свойствами.

При изучении особенностей атомной и электронной структуры материалов высокой информативностью обладают экспериментальные рентгеновские методы, в том числе и с использованием синхротронного излучения, такие как методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (международный термин X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), рентгеновской дифракции (международный термин X-ray diffraction, XRD), рентгенофлуоресцентного анализа (международный термин X-ray fluorescence analysis, XRF), рентгеновской спектроскопии поглощения (X-ray absorption spectroscopy, XAS). При изучении морфологии поверхности нанокompозитов и пленок на их основе одним из информативных методов является метод растровой (сканирующей) электронной микроскопии (международный термин Scanning Electron Microscopy, SEM), позволяющий получить изображение поверхности объекта с высоким разрешением, информацию о структуре, составе и строении приповерхностных слоев материалов. Следует отметить, что исследуемые материалы представляют собой сложные, многофазные системы. Наиболее интересным является вопрос о фа-

зовом составе как нанокompозита в целом, так и отдельных его структурных компонент, а также механизмах взаимодействия между ними. Однако ответить на него достаточно сложно даже при использовании нескольких взаимодополняющих методов диагностики.

В процессе выполнения работ нами было использовано современное оборудование станций RGL, КМС-2 и BM 26A установок МЕГА-класса Берлинского центра синхротронного излучения (Bessy II, г. Берлин, Германия), Европейского синхротронного центра (ESRF, г. Гренобль, Франция), а также института нанометровой оптики и технологии (HZB, г. Берлин, Германия), центров коллективного пользования Южного федерального университета, сотрудникам которых мы приносим искреннюю благодарность. Кроме того, выражаем благодарность нашим соавторам и консультантам – профессору ЮФУ Козакову А. Т., профессору ЮРГПУ Смирновой Н. В., доцентам ЮФУ Мясоедовой Т. Н., Плуготаренко Н. К, Семенистой Т. В., Попову Ю. В., Налбандяну В. Б. за плодотворные совместные исследования.

# **1. Нанокompозиты: классификация, металлооксидные наноструктуры и их взаимодействие с матрицами**

Нанокompозитами принято называть композиты, в состав которых входит как минимум одна фаза в нанометровом диапазоне [1]. Нанокompозитные материалы появились в качестве альтернативы ранее изучаемым и используемым микрокомполитным и моноклитическим материалам, поскольку они позволили преодолеть ряд ограничений, связанных с синтезом и контролем за элементным составом и стехиометрией [2]. Ряд исследователей считает их одним из основных материалов XXI в. с точки зрения сочетания уникальных свойств, ненаблюдаемых в обычных композиционных материалах [3], при том, что первые публикации, посвященные данной проблематике, появились лишь в начале 1992 г. [4]. Столь большой интерес к изучению нанокompозитов объясняется кардинальным изменением свойства всего композита в целом при уменьшении размера составляющих его наночастиц (табл. 1) [5].

*Таблица 1*

# **Взаимосвязь между размерами составляющих нанокompозит частиц и всей системы в целом**

Размер частиц (нм), при котором происходят изменения свойств	Свойства
Менее 5 нм	Каталитическая активность
Менее 20 нм	Переход от твердых магнитных материалов к мягким
Менее 50 нм	Изменение показателя преломления
Менее 100 нм	Проявление явлений супер-парамагнетизма
	Изменение жесткости и пластичности

Нанокompозитные материалы в зависимости от типа образующей их матрицы можно классифицировать по следующим категориям:

1. Металлические нанокompозиты.
2. Керамические нанокompозиты.
3. Полимерные нанокompозиты.
4. Смешанные нанокompозиты.

С точки зрения применения в сенсорах, катализаторах и суперконденсаторах нанокompозитные материалы на основе полупроводниковых оксидов переходных металлов являются одними из наиболее перспективных, так как обладают исключительными адсорбционными свойствами, высокой каталитической активностью и электропроводимостью, кроме того, имеют низкую стоимость [6– 8]. Такие свойства проявляют композиты на основе оксидов олова, цинка, индия, вольфрама, титана, кремния, комплексы на основе калия и хрома [9–11], а также биметаллические оксиды.

Важной задачей синтеза газсорбирующих, каталитически активных и электропроводящих нанокомпозитов, решаемой в настоящее время, является создание материалов с варьируемой проводимостью, высокой реактивной способностью и селективностью к газам и жидкостям [12–15]. Один из способов решения подобных задач – введение в матрицу определенного типа металла или оксида металла – наполнителя/допанта. Тип наполнителя влияет на характер взаимодействия составляющих нанокомпозита, наблюдаются изменения их морфологии, атомной и электронной структуры и, как следствие, свойств композита в целом. Электронная и атомная структура, тип химической связи, поверхностная энергия и химическая активность всех составляющих нанокомпозита непосредственно связаны с течением окислительно-восстановительных реакций, определяющих его как каталитическую, так и электрическую активность. Следовательно, определение взаимосвязи между структурными и физическими характеристиками является одним из ключевых моментов в исследовании нанокомпозитных систем и выявлении перспективных направлений их применения в различных областях промышленности, науки и техники.

# **1.1. Металлооксидные наноструктуры как активные центры адсорбции нанокомпозитов с различными матрицами**

В нанокомпозитах на основе 3d-металлов или их оксидов роль центров адсорбции часто играют кристаллиты/наночастицы металлосодержащей компоненты, при этом их способность к адсорбции и электропроводимости зависит от размера, формы, структуры и степени окисления металла [16–18]. Морфология и структура металлоксидных активных центров в размерной шкале от нано- до микроуровня являются чрезвычайно важными в регулировании химических и физических свойств материала. Так, одно из направлений мировой науки по синтезу газсорбирующих нанокомпозитов связано с увеличением и развитием поверхности активных адсорбирующих центров [12–15, 19], которые зависят от размера, формы и структуры кристаллитов и наночастиц неорганической составляющей [16–18, 20]. Кристаллиты/наночастицы оксидов металлов в составе нанокомпозита могут формироваться в виде кристаллических агломератов (коралловидные кристаллиты), цветкообразные кристаллиты, наночастицы правильной формы (ромбовидные, кубоктаэдрические, сферические, кубические) с большой плотно-

стью на единице площади и большой площадью покрытия. В ряде работ на основе теоретических расчетов было показано, что в зависимости от формы металлоксидных наночастиц во-первых существуют поверхности стехиометрически стабильные при высоких температурах, во-вторых на поверхностях с различными кристаллографическими плоскостями интенсивность адсорбции различна и может достигать 80 % [21–23]. Так, для металлов, обладающих гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой, равновесная форма наночастиц – это кубооктаэдр, ограниченный плоскостями типа (001) и (111) [24]. Однако, как свидетельствуют DFT-расчеты [26] и некоторые экспериментальные исследования, при обработке наночастиц металлов с ГЦК-структурой различными газами их форма может существенно изменяться. Такое изменение формы наночастиц объясняется изменением поверхностной энергии граней растущей наночастицы при адсорбировании на них молекул газа, а следовательно, и степень адсорбирования атомов газа на поверхности также может меняться для наночастицы с правильной (кубооктаэдрической, сферической, кубической) формой. Основное применение такого эффекта в настоящее время – в катализе. Применение в качестве адсорбирующих центров в сенсорах единично и их фундаментальные механизмы образования и взаимодействия с матрицами практически не изучены.

Одними из наиболее интересных и активно синтезируемых в настоящее время материалов являются наноконпо-

зиты на основе оксидов меди. Добавление в композиты оксидов меди, имеющих р-тип проводимости и химическую стойкость, способствует получению новых свойств газочувствительных материалов и катализаторов, а именно, обеспечивает стабильность газочувствительных и электрофизических характеристик во времени, широкий диапазон рабочих температур, высокую каталитическую активность [26, 27]. Это связано с уникальными свойствами меди. Во-первых, наноструктурированная медь обладает свойствами, отличными от свойств твердого тела [28]. В частности, при переходе от металлической меди к кластерам малого размера ее свойства меняются от металлических до полупроводниковых. Во-вторых, оксиды меди могут формировать наноструктуры с широким разнообразием форм [29, 30]: в форме цветков, нанокубов, наноктаэдров, полиэдров, микросфер, нанотрубок, наностержней, коралловидные и многие другие [31–35]. Широкий круг теоретических исследований показал способность к адсорбции различных газов, молекул, бактерий кристаллографическими плоскостями (111), (110), (001), (100) оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  [36–39]. Кроме того, оксиды меди как полупроводники р-типа имеют значительную поверхностную реактивность в окислительно-восстановительных реакциях [40–43]. Оксиды меди являются хорошими каталитическими добавками для создания сенсоров на диоксид азота, аммиак и сероводород.

Еще одним интересным соединением с точки зрения га-

зочувствительных и каталитических свойств являются оксиды олова.  $\text{SnO}_2$  имеет ограничения при применении его для определения озона [44], но при определении других газов он обеспечивает высокую чувствительность и стабильность параметров. Во многих литературных источниках сообщалось, что двухкомпонентные (в состав которых входят два типа металлов или их оксиды) системы часто обладают лучшими свойствами (т. е. каталитической активностью, электрохимической реактивностью и механической стабильностью), чем однокомпонентные вследствие интеграции в двухкомпонентном композите двух типов функциональных материалов [45–47]. Так, например, чувствительность нанокompозитных пленок оксида олова к сероводороду повышается при введении в их структуру атомов металлов, таких как медь, серебро, железо или их оксидов. Морфология и структура нанокompозитных систем, содержащих кристаллиты оксида меди [48] и оксида олова [49], были предметом многих исследований. Особое внимание привлекают смешанные сплавы  $\text{Sn-Cu}$  и  $\text{SnO}_x:\text{CuO}_x$  соединения, так как в зависимости от  $\text{Cu}:\text{Sn}$ -взаимодействия возможно производить материалы с различной морфологией поверхности, а также структурой кристаллитов и, как следствие, электрических и адсорбционных свойств [50–53]. Так, например, толстые пленки  $\text{CuO}$ , легированные  $\text{SnO}_2$ , обладают необыкновенной чувствительностью к  $\text{H}_2\text{S}$  [54]. Микроструктура этих толстых пленок состоит из мелких частиц, диспергированных  $\text{CuO}$

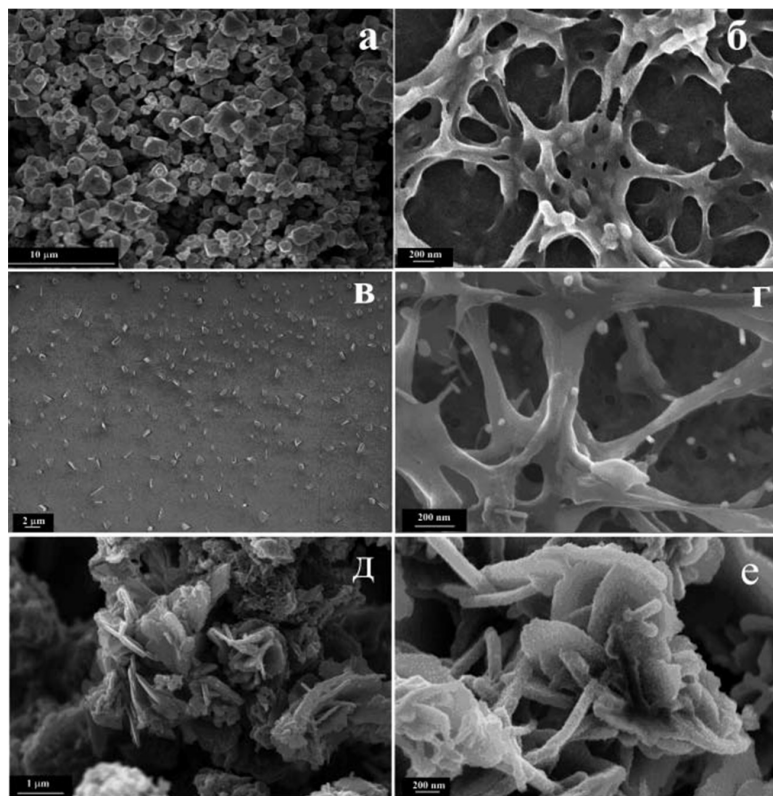
на поверхности  $\text{SnO}_2$ -частиц.

Среди оксидов 3d-переходных металлов  $\text{NiO}$  привлекает большое внимание как перспективный материал для суперконденсаторов из-за его высокой теоретической удельной емкости  $2573 \text{ Fg}^{-1}$  [55], природного изобилия и экологической безопасности. Однако его низкая электронная проводимость ограничивает практическое применение [56]. Создание нанокомпозитов  $\text{NiO}_x/\text{МУНТ}$  позволяет получить перспективные материалы для катализа [57], устройств хранения энергии большой мощности и с высокой скоростью зарядки-разрядки, высокой плотностью тока, длительным циклом жизни и низкими затратами на обслуживание [58]. Кроме того, оксид никеля  $\text{NiO}$  известен как газочувствительный материал для  $\text{NO}_x$  [59].

## **1.2. Взаимодействие металлооксидных наноструктур с матрицей в нанокompозите**

Задача формирования металлических и металлоксидных кристаллитов/наночастиц с различной морфологией и структурой в матрицах различного состава не проста и должна решаться правильным сочетанием параметров синтеза и условий обработки (состав реагентов, температура и время термической обработки). Выбор вида матрицы (или прекурсора в исходном растворе) кажется одним из самых простых способов управления структурой, морфологией и распределением наполнителя, так как известно, что тип матрицы влияет на нуклеацию и дальнейшую организацию наночастиц и кристаллитов [60]. В зависимости от методов и параметров синтеза, а также вида матрицы, может кардинально меняться как морфология нанокompозита, так и структура его составляющих компонент. На рис. 1 приведены примеры нанокompозитов с различной морфологией, в зависимости от вида образующей матрицы и металлооксидной составляющей. Композиционные материалы на основе металлоксидных нано- и микрокристаллов с органическими, углеродными и кремниевыми матрицами привлекают повышенное внимание благодаря возможности адаптации их химико-фи-

зических свойств в зависимости от морфологии и структуры составляющих нанокompозита [61, 62].



**Рис. 1.** Примеры нанокompозитов и наночастиц с различной морфологией синтезированных различными методами: а – наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , синтезированные электрохимиче-

ским методом; б – наноккомпозит Со/ПАН (полиакрилонитрил), синтезированный методом ИК пиролиза; в – наночастицы Zr в наноккомпозите Zr/ ПАНИ (полианилин), синтезированном золь-гель методом, г – наноккомпозит Cu/ ПАН, синтезированный методом ИК пиролиза; д – наноккомпозит Zr/ПАНИ, синтезированный золь-гель методом и е – наноккомпозит Cu/ПАНИ, синтезированный золь-гель методом

Основная проблема состоит в том, что свойства конечного композиционного материала зависят от природы взаимодействия между его фазами и строением межфазных областей, объемная доля которых чрезвычайно велика. Известно, что при введении неорганических составляющих в образующую матрицу происходят структурные преобразования, изменяется оксидное состояние металлооксидных центров.

Следовательно, состав, морфология, структура, взаимодействие наполнитель-матрица имеют большое влияние на электрические и адсорбционные свойства результирующего композита и пленок на его основе. Поэтому исследованию взаимодействий между различными видами матриц и металлоксидных составляющих в кристаллитах в настоящее время посвящено огромное количество публикаций.

Широкий ряд исследований посвящен роли углеродных трубок, полимеров и кремниевых матриц в формировании наноккомпозитов. Гибридные металлоксидные наноматериалы, с матрицами в виде углеродных нанотрубок и полимеров

с полисопряженными системами, показывают превосходные адсорбционные, электрические и электрохимические свойства. Активно ведутся исследования, показывающие изменения атомной, электронной структуры и свойств нанокomпозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и металлоксидных наночастиц  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , синтезированных различными методами и при различных параметрах синтеза. Так, в работе [63] была показана возможность управления компонентным составом и морфологией  $\text{Cu}/\text{УНТ}$  нанокomпозитов при модифицировании многостенных углеродных трубок (МУНТ) наночастицами  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  в зависимости от параметров синтеза (концентрации прекурсора, температуры и времени термической обработки). Проиллюстрированы эффекты квантовых ограничений в  $\text{CuO}/\text{МУНТ}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{МУНТ}$  и  $\text{Cu}/\text{МУНТ}$  нанокomпозитах с различной морфологией. При внедрении наночастиц меди и оксида цинка в УНТ малого диаметра было обнаружено, что большая часть площади активной поверхности наночастиц теряется из-за контакта с другими наночастицами, а также стенками УНТ [64]. При создании нанокomпозитов на основе наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  было установлено наличие аморфного углерода на поверхности УНТ в случае расположения наночастицы с внешней стороны трубки, в то время как для наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , расположенных внутри УНТ, наблюдалась чистая поверхность без

углеродного покрытия. Дальнейшие эксперименты показали неоднородность распределения поверхностного окисления УНТ при расположении наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  внутри трубки [65]. При синтезе ряда нанокомпозитов на основе оксидов 3d-переходных металлов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ) и легированных азотом углеродных нанотрубок, оксиды металлов рассеяны на функционализированных УНТ. Комбинирование металлоксидных наночастиц и УНТ в композите позволяет контролировать морфологию функционализированных нанотрубок, их диаметр и площадь поверхности [66].

Обширный круг работ посвящен влиянию полимерной матрицы на форму, структуру и свойства нанокомпозитов [67]. Металлополимерные нанокомпозиты представляют собой равномерно диспергированные наночастицы (100–200 нм) неорганических веществ (металлов) и их соединений в полимерной матрице. Структура металлорганических нанокомпозитов образуется путем связывания металлических центров и органических матриц с помощью сильных ковалентных связей. В зависимости от выбранного металла и органического лиганда, нанокомпозиты с различными формами и размерами активного центра адсорбции могут быть адаптированы к конкретным потребностям процесса адсорбции [68]. Композиционные материалы, образованные сочетанием органических полимеров и неорганических материалов с целью создания материалов с высокой производительностью и функциональностью, называют "органо-неоргани-

ческим гибридным материалом", который позволяет преобразование органических ионообменных материалов в гибридные иониты [69]. Электропроводящие полимеры, относящиеся к так называемому классу «синтетических металлов», – это полисопряженные полимеры, которые обладают электрическими, электронными, магнитными и оптическими свойствами металлов, но сохраняют механические свойства обычных полимеров. Некоторые полимерные диэлектрики или полупроводники могут быть переведены в проводящее состояние только в результате кардинального изменения их строения. Для придания полимерному диэлектрику достаточно высокой электропроводности могут быть использованы два варианта: либо создание высокоразвитых областей полисопряжения, либо введение необходимого количества наполнителя/допанта, в роли которых могут выступать наночастицы металлов или их оксидов. Каждый из этих вариантов имеет свои недостатки. Сшивание макромолекул с образованием пространственных сеток может сближать цепи макромолекул на расстояние от 5–10 до 1–1,5 Е (расстояние валентных связей), что облегчает перекрывание орбиталей и обмен электронов, но в результате этих сшивок может нарушиться единая система полисопряжения. С другой стороны, введение в полимер соединений переходных металлов оказывает два взаимоисключающих влияния на его электропроводящие свойства. С одной стороны, допант осуществляет связь между участками полисопряжения полиме-

ра как электропроводящий мостик, а с другой стороны, нарушает надмолекулярную структуру полимера. В зависимости от вклада этих двух процессов при формировании структуры полимера получают электропроводящие и непроводящие композиты [70]. Гибридные материалы на основе проводящих полимеров и неорганических полупроводников обладают управляемой электропроводностью и уникальными окислительно-восстановительными свойствами по сравнению с чистыми полимерами. В зависимости от вида вводимого в композит металла и органического лиганда, органические сети с металлическими центрами различной формы, размера и состава могут быть адаптированы к конкретным функциональным свойствам. Структура металлоорганических нанокompозитов может быть получена путем сборки металлических центров и органических линкеров как через сильные ковалентные связи, так и физическое взаимодействие без образования химических связей [71]. Таким образом, структурное упорядочение молекул в полимерах определяет интенсивность межмолекулярных взаимодействий, которое в свою очередь определяет число переносимых электронов в них и, как следствие, электропроводность. Ионы переходных металлов могут быть введены в полимерные нанокompозиты путем добавления их хлоридов в исходный раствор и полимеризация может происходить как вокруг них [72], так и без включения ионов металла в органическую матрицу. Изучение химических реакций в присутствии хлоридов

переходных металлов показало, что эти соединения образуют нитрильный полимер донорно-акцепторных комплексов. Введение солей металлов в органическую матрицу по-разному влияет на проводимость полученного композиционного материала из-за способа, которым металл включен в полимер: либо это образование химической связи с CN-группой, либо это межмолекулярные взаимодействия наночастиц металла (оксида металлов) и независимые от металлических наночастиц цепи полимера. Таким образом, электропроводность металлоорганических нанокомпозитов может зависеть от нескольких факторов: степени полисопряженности и концентрации допанта, химического состояния и способа взаимодействия допанта с атомами органической матрицы.

Электрические характеристики полимеров с сопряженными связями имеют широкий диапазон значений: от диэлектрических до полуметаллических; удельная электропроводимость колеблется от  $10^{-19}$  до единиц  $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [73]. Чувствительностью к  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$  обладают пленки MePc (Pc – фталоцианин). Пленки CuPc, PbPc, TiPc<sub>2</sub> и CuTTBPc (тетра tributylзамещенный фталоцианин меди) обладают чувствительностью к  $\text{NO}_x$ , а пленки на основе дихлорфталоцианина меди обладают чувствительностью к аммиаку [74–75]. Чувствительностью к монооксиду азота NO обладает кобальт-содержащий металлоорганический полимер – 3,4- (диоксиэтилен) тиофен-N,N'– пропиленбис (салицилидендиамин) кобальта [76]. Железо- и алюминийсодержащие плён-

ки полианилина являются электропроводящими и чувствительными к монооксиду углерода [77]. Металлоорганические пленки с оксидами меди обладают значительными каталитическими свойствами для создания сенсоров на диоксид азота, аммиак и сероводород. Так например, для определения паров ацетона и метанола используется SAW-сенсор (surface acoustic wave) на основе полииона платины (поли- [1,4-окси-гексадецил-2,5-диэтинилбензил-бис (трифенилфосфин) платины (II)] ) [78]. Высокую газочувствительность при комнатной температуре к водороду обнаруживают пленки на основе полипараксилилена и палладия [79].

Такие полимеры, как полианилин (ПАНИ) и полиакрилонитрил (ПАН), вызывают особый интерес в связи с их экологической устойчивостью, контролируемой электропроводностью и интересными окислительно-восстановительными свойствами [80]. Металлоорганические наноконпозиты, такие как  $ZnO_x$ ,  $CuO_x$ ,  $ZrO_x$ ,  $NiO_x$ ,  $CoO_x$ /ПАН и ПАНИ и т.д., физически и химически стабильны [81]. Функционализированные металлооксидные наночастицы легко проникают внутрь полимера и полимеризация происходит вокруг них [82], что приводит к образованию мелкодисперсного металлополимерного наноконпозита.

К достоинствам сенсорных конпозитов на основе пленок из органических материалов следует отнести возможность определения малых (на уровне ppm) концентраций анализируемых газов, возможность управления свойствами органи-

ческих полупроводников в широком диапазоне за счет изменения их структуры и состава, а также более низкую, по сравнению с неорганическими полупроводниками, рабочую температуру. В то же время селективность и чувствительность полупроводниковых сенсоров может быть улучшена путем введения в композицию газочувствительного материала добавок, регулированием толщины и размеров полупроводниковых пленок, направленным изменением морфологии поверхности в процессе их технологического изготовления и температурных условий получения.

Кремниевые матрицы активно используются также для создания нанокомпозитов. Так, кремний был использован в смешанных  $\text{SiO}_2\text{-MeO}_x$  (Me-металл) системах для обеспечения высокой чувствительности, стабильности и обратимости в сенсорах [83, 84]. Существует три способа применения кремниевых материалов для создания газочувствительных сенсоров. С точки зрения формирования металлических и металлоксидных частиц наиболее изучены и перспективны золь-гель матрицы [85]. С другой стороны, кремний также используется для повышения газочувствительности пленок. В [86] сообщалось, что только одновременное добавление в состав пленки  $\text{SnO}_2\text{SiO}_2$  и Pt может повлиять на их газочувствительность. Наконец, кремний добавляется к  $\text{SnO}_2$  для повышения термической стабильности аморфного состояния материала, которая необходима для стабилизации и предотвращения образования кристаллитов  $\text{SnO}_2$  [20].

Таким образом, для создания нанокомпозитов с заданными свойствами необходимо определение физико-химических механизмов взаимодействия матрица – металлсодержащая составляющая, природы химической связи между матрицами и наночастицами оксидов металлов с различным составом и морфологией, влияние матрицы на морфологию, атомную и электронную структуру металлооксидных наночастиц. Ввиду этого изучение подходов к синтезу новых гибридных наноматериалов на основе металлоксидных наноструктур и кремниевых, углеродных и полимерных матриц и систематическое исследование структуры, морфологии и физико-химических свойств полученных наноматериалов в зависимости от условий синтеза имеют важное значение в фундаментальных и прикладных аспектах.

# Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.