

Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов

Ю.Д.Третьяков, А.В.Лукашин, А.А.Елисеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет и Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Рассмотрены подходы к синтезу функциональных нанокомпозитов на основе нуль-, одно- и двумерных твердотельных нанореакторов, сформированных полостями цеолитов, порами мезопористых матриц или межслоевыми пустотами слоистых соединений. Показано, что использование твердотельных нанореакторов открывает широкие возможности для дизайна нанокомпозитов с заданными физико-химическими свойствами, а также позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение таких материалов.

Библиография — 304 ссылки.

Оглавление

I. Введение	974
II. Методы получения наноматериалов	975
III. Синтез наночастиц в аморфных матрицах	976
IV. Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах	977

I. Введение

Наблюдаемый в последнее десятилетие взрыв интереса к наноматериалам и нанотехнологиям находит отражение в ежегодном росте (в геометрической прогрессии) числа публикаций на эту тему.¹ Уникальные свойства соединений в нанокристаллическом состоянии² позволили не только создать совершенно новые поколения материалов и устройств, но и изменить фундаментальные представления об окружающем нас мире.^{3,4}

Уменьшение размеров частиц до нанометровых приводит к значительному изменению свойств полученных на их основе материалов, таких как температура плавления, теплоемкость, электропроводность и др.^{5,6} Кроме того, у таких материалов появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства.^{7,8} Эти изменения проявляются, вообще говоря, тем сильнее, чем меньше размеры частиц.⁹

Термин «наночастица» или «наноразмерная частица» вошел в научную литературу более 10 лет назад, однако до сих пор нет единого мнения, какого размера частицы следует считать наноразмерными. В литературе встречаются самые

различные определения наноразмерности — от единиц нанометров до нескольких сот нанометров.¹⁰ Иногда определение наночастиц связывают не с их размером, а с проявлением у них новых свойств, отличных от свойств объемной фазы.¹¹ Считается, что размер наночастиц соизмерим с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов или фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, с размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы).¹² В этом случае частицы характеризуются квантоворазмерными эффектами, появление которых зависит как от природы вещества, так и от его свойств. Большинство исследователей считают, что предельный (максимальный) размер наночастиц соответствует 100 нм, хотя признают, что эта величина является чисто условной и необходима только для формальной классификации.^{2,13}

Обычно различают два типа наночастиц: кластеры или нанокристаллы и собственно наночастицы. К первому типу относят частицы упорядоченного строения размером 1–5 нм, содержащие до 1000 атомов, ко второму — наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из 10^3 – 10^6 атомов.¹⁴ Однако последнее определение справедливо лишь для изотропных (сферических) наночастиц, а нитевидные и пластинчатые частицы, содержащие гораздо большее число атомов и имеющие один или два линейных размера, под это определение не попадают, хотя по свойствам они — типичные наночастицы. Такие различия в линейных размерах наночастиц делают целесообразным подразделять их на одно-, двух- и трехмерные (соответственно 1D-, 2D- и 3D-наночастицы).¹¹ В последнее время стали различать геометрическую и физическую размерность наночастиц.¹⁵ Необходимо отметить, что если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического выступает не ее линейный размер, который может значительно превышать 100 нм, а размер структурного элемента. Такие частицы называют наноструктурами. Их также подразде-

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета, декан Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (095) 939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

А.В.Лукашин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры, доцент ФНМ. Телефон: (095) 939–5931, e-mail: alex@inorg.chem.msu.ru

А.А.Елисеев. Младший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095) 939–5931, e-mail: eliseev@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: неорганическая химия, наноматериалы и нанотехнологии.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

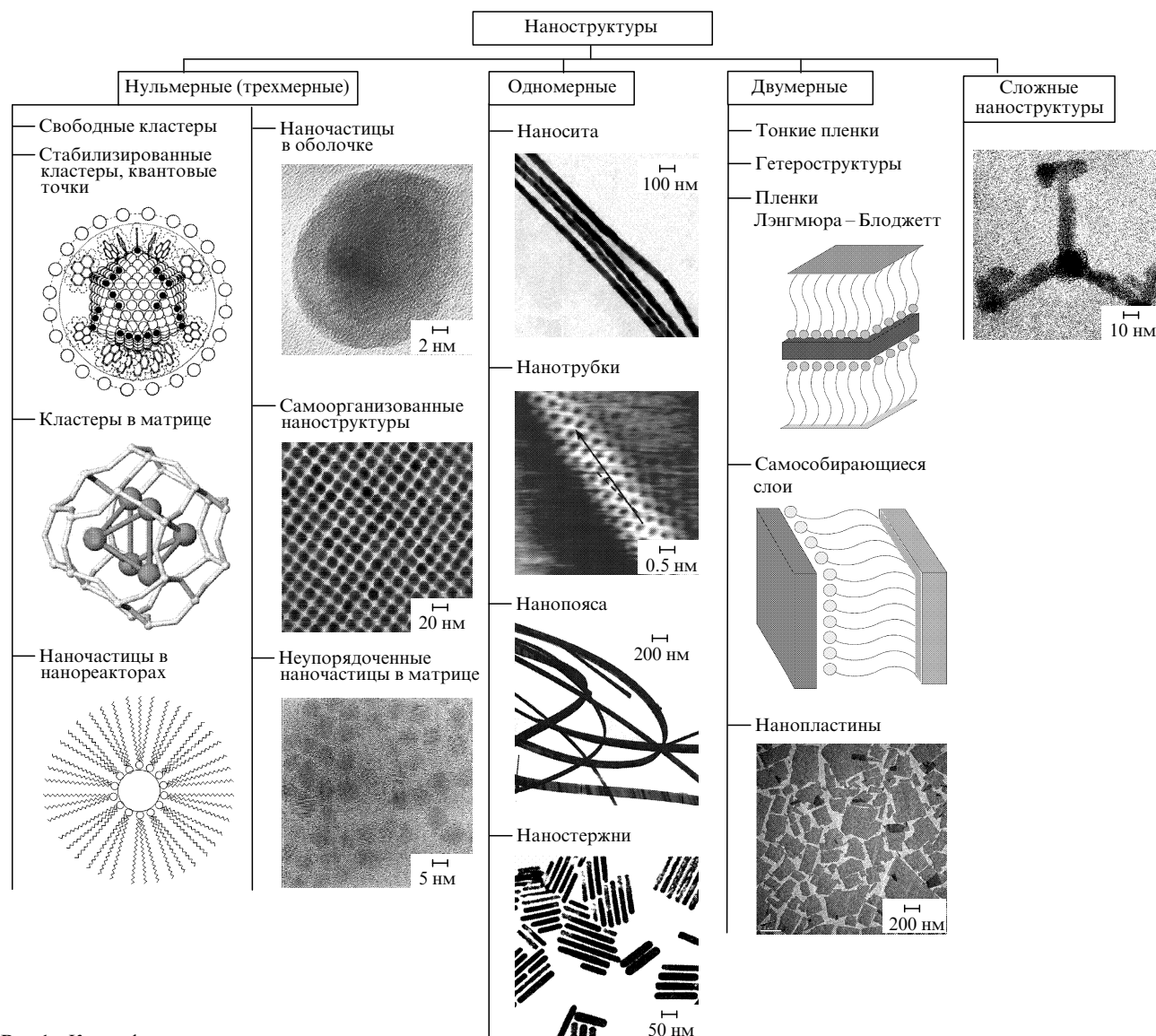


Рис. 1. Классификация наноструктур.

ляют на одно-, двух- и трехмерные (нульмерные) (рис. 1) в зависимости от анизотропии геометрических элементов.

Наночастицы благодаря их уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение при создании функциональных наноматериалов, среди которых особое место занимают магнитные и полупроводниковые наноматериалы, что связано с исключительной ролью последних в развитии информационных технологий. Так, суперпарамагнитные материалы на основе нанокристаллических переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) применяются в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации,¹⁶ наноматериалы на основе полупроводников (например, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$) обладают уникальными оптическими свойствами и перспективны в качестве активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны, элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники.¹⁷

II. Методы получения наноматериалов

К настоящему времени разработаны многочисленные методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде включений в пористые или монокристаллические матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферромагнетики, металлы, полупроводники, ди-

электрики и др. Согласно Фендлеру,¹⁸ важнейшими условиями получения наноматериалов являются:

1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.

2. Однородность наночастиц. Высокая химическая однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.

3. Монодисперсность наночастиц. Свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, поэтому для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо использовать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

В дальнейшем было показано, что эти условия не всегда обязательны для выполнения. Например, растворы поверхностно-активных веществ (мицеллярные структуры, пленки Ленгмюра – Блоджетт, жидкокристаллические фазы) являются термодинамически стабильными, тем не менее они служат основой для формирования разнообразных наноструктур.

Все методы получения наноматериалов можно условно разделить на несколько больших групп. К первой группе

относят так называемые высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию и рост образующихся частиц. Основные различия между отдельными методами этой группы состоят в способе испарения и стабилизации образующихся наночастиц. Испарение можно проводить с использованием плазменного возбуждения (plasma-ark), лазерного излучения (laser ablation), вольтовой дуги (carbon ark) или термического воздействия.^{19, 20} Конденсацию осуществляют либо в присутствии ПАВ, адсорбция которого на поверхности частиц замедляет рост (vapor trapping); либо на холодной подложке, когда рост частиц ограничен скоростью диффузии;²¹ либо в присутствии инертного компонента, что позволяет направленно получать нанокompозитные материалы с различной микроструктурой.²² Если компоненты взаимно нерастворимы, то размер наночастиц можно варьировать с помощью термической обработки.¹⁹

Ко второй группе относятся механохимические методы (ball-milling), позволяющие получать нанокompозиты при совместном помолу взаимонерастворимых компонентов в планетарных мельницах или при распаде твердых растворов с образованием новых фаз под действием механических напряжений.²³

Третья группа методов основана на использовании пространственно-ограниченных систем — нанореакторов (мицелл, капель, пленок и т.д.).^{24–26} К их числу относится синтез в обращенных мицеллах,²⁷ в пленках Лэнгмюра–Блоджетт²⁸ и в адсорбционных слоях.²⁹ Ясно, что размер образующихся при этом частиц не может превосходить размер соответствующего нанореактора,³⁰ поэтому указанные методы позволяют получать монодисперсные системы. К этой группе можно отнести также биомиметический³¹ и биологический методы синтеза наночастиц, в которых в качестве нанореакторов выступают биомолекулы (белки, ДНК и др.).

В четвертую группу входят методы, основанные на формировании в растворах ультрамикродисперсных коллоидных частиц при поликонденсации в присутствии поверхностно-активных веществ, предотвращающих агрегацию.³²

К пятой группе относятся химические методы получения высокопористых и мелкодисперсных структур (металлы Рике, никель Ренея), основанные на удалении одного из компонентов микрогетерогенной системы в результате химической реакции или анодного растворения. К числу этих методов можно отнести также традиционный способ получения нанокompозитов путем закалки стеклянной или солевой матрицы с растворенным веществом, в результате чего происходит кристаллизация этого вещества в матрице (стекла, модифицированные полупроводниковыми или металлическими наночастицами).³³ При этом введение вещества в матрицу может осуществляться двумя способами: добавлением его в расплав (раствор) с последующей закалкой и непосредственным введением в твердую матрицу с помощью ионной имплантации.³⁴

Одним из наиболее распространенных химических методов получения наноматериалов является золь–гель-синтез. С его помощью получают гомогенные оксидные системы, химическая модификация которых (восстановление, сульфидирование и т.д.) приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице.^{35–39} Следует отметить, что использование золь–гель-метода позволяет получать наноматериалы с улучшенными функциональными свойствами благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов.^{40–42} Он привлекателен также своей реализуемостью в лабораторных условиях.²⁴ Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, он не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры, а также пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоя-

нии друг от друга, или из параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы, которые можно синтезировать в нанореакторах. И наконец, в ряде случаев получение требуемого нанокompозита невозможно из-за химического взаимодействия частиц с гелеобразующим агентом.

Необходимо отметить, что использование свободных наночастиц и наноструктур в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Как уже отмечалось выше, это связано с увеличением удельной поверхности частиц по мере уменьшения их линейных размеров до нанометровых, приводящим к возрастанию химической активности соединения и усилению процессов агрегации. Чтобы предотвратить агрегацию наночастиц и защитить их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха), наночастицы заключают в химически инертную матрицу.⁴³

Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени разработаны десятки способов матричной изоляции наноструктур, которые можно условно разделить на две группы: получение свободных наночастиц с последующим включением в инертную матрицу и непосредственное формирование наноструктур в объеме матрицы в процессе ее химической модификации.^{12, 44}

Первая группа методов отличается простотой в реализации, однако накладывает серьезные ограничения на возможности выбора матрицы. 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).⁴⁵ Кроме того, при инкорпорировании не исключены процессы агрегации наночастиц.⁴⁶

Вторая группа методов позволяет не только избежать этих недостатков, но и непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования и даже менять эти параметры в процессе эксплуатации материала. Используемые для этих целей матрицы должны содержать структурные пустоты, которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приводит к формированию наночастиц в этих пустотах.⁴⁷ Другими словами, эти пустоты должны ограничивать зону протекания реакции с участием внедренных в них соединений, т.е. выступать в роли своеобразных нанореакторов. Очевидно, что, выбирая соединения с различной формой структурных пустот, можно осуществлять синтез наноструктур различной морфологии и анизотропии.

В качестве примера можно привести синтез наноматериалов с использованием пористых оксидных матриц (обычно SiO_2 или Al_2O_3).^{48, 49} Однако ввиду неупорядоченности пористой структуры таких матриц и достаточно широкого распределения пор по размерам с их помощью практически невозможно получить удовлетворительно сформированные наносистемы. Обычно нанокompозиты, полученные на основе пористых оксидных матриц, используют в катализе, где требования к монодисперсности частиц и их морфологии не столь высоки.⁵⁰ Кроме того, жесткая пористая структура таких матриц не дает возможности менять размеры и морфологию частиц во время синтеза; последние, как правило, жестко зависят от размера и морфологии пор,⁵¹ т.е. при использовании одного типа матрицы можно получить лишь очень ограниченный круг наноструктур.

Иногда для быстрого направленного формирования наночастиц в матрице прибегают к дополнительным физическим воздействиям, таким как ультразвук, микроволновое и лазерное облучение.^{52–54}

III. Синтез наночастиц в аморфных матрицах

Первый практический опыт получения наночастиц в аморфных матрицах — получение окрашенных стекол — относится

к временам древнего Египта.⁴ Однако механизм возникновения окраски в таких аморфных матрицах был установлен лишь 100 лет назад.⁵⁵ В настоящее время кристаллизация стекла — основной и фактически единственный метод синтеза наночастиц в аморфных матрицах. Известно, что процессы зародышеобразования и роста кристаллов в аморфной матрице зависят как от условий термообработки стекла, так и от его состава. Размер кристаллов можно регулировать, например, путем создания определенной концентрации зародышей, что достигается термообработкой стекла при относительно низкой температуре. Дальнейший рост кристаллов происходит при более высокой температуре отжига. При этом следует учитывать, что в процессе кристаллизации дисперсной фазы состав матрицы изменяется и, соответственно, изменяется диффузионная подвижность ионов, составляющих кристаллическую фазу (уменьшение коэффициента диффузии способствует торможению роста и образованию более мелких частиц дисперсной фазы, а увеличение — формированию более крупных частиц).

С использованием метода кристаллизации стекла были получены разнообразные наночастицы полупроводниковых, магнитных и каталитически активных материалов.^{56–59} В частности, допированные наночастицами полупроводников стекла получили широкое распространение в качестве оптических фильтров. Их привлекательность обусловлена в первую очередь нелинейно-оптическими свойствами, такими как значительный резонансный эффект, зависимость положения края полосы поглощения от размера частиц, эффект удвоения частоты падающего излучения (генерация второй гармоники) и др.⁶⁰ Рассматривалась возможность применения стекол, содержащих наночастицы высококоэрцитивных магнитных фаз (гексаферритов бария и стронция), в качестве среды для записи и хранения информации.^{61–68}

Однако метод кристаллизации стекла не позволяет получать наночастицы с достаточно узким распределением по размерам, что необходимо для проявления эффектов размерного квантования или применения таких наночастиц в технологии.⁶⁶ Решением проблемы является использование пористых материалов с упорядоченной структурой пор, таких как мезопористый оксид кремния и цеолиты, имеющих одномерные каналы или двумерные полости.^{67–69} В этом случае удастся получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением по размерам.^{67, 70, 71}

IV. Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах

Упорядоченные матрицы (или нанореакторы) обычно классифицируют в соответствии с размерностью присутствующих в них пор. Рассмотрим последовательно синтез наночастиц в нуль-, одно- и двумерных нанореакторах.

1. Получение наночастиц в нульмерных нанореакторах

К нульмерным нанореакторам относятся материалы, характеризующиеся открытой пористостью с упорядоченным расположением сферических пор. К числу таких материалов в первую очередь следует отнести цеолиты — природные и синтетические алюмосиликаты состава $M_x^I M_y^{II} (Al_x + 2y Si_z O_{2x+4y+2z}) \cdot n H_2O$.⁷² К настоящему моменту известно более 150 типов цеолитов, из которых около 30 — природные цеолиты. Структура цеолитов построена из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, объединенных общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, в которых располагаются молекулы воды и катионы щелочных (M^I) и щелочноземельных (M^{II}) металлов.

В отличие от атомов каркаса, связанных между собой ковалентными связями, катионы, находящиеся в каналах, связаны с матрицей только электростатически и могут легко обмениваться на другие катионы в водных растворах.

Изоморфное замещение атомов алюминия каркаса на атомы других элементов, таких как B, Ga, Fe, Co, Ti, V, и обмен катионов, содержащихся в порах, позволяют направленно изменять свойства цеолитов. Существует несколько факторов, обуславливающих возможность изоструктурного замещения:⁷³

- близость радиусов замещаемого и замещающего атомов (чем больше различие в радиусах, тем энергетически менее выгодна замена);

- замещение меньшего по размеру атома на больший возможно при условии уменьшения координации последнего, и наоборот;

- близость электроотрицательностей и потенциалов ионизации замещаемого и замещающего атомов;

- достижение минимума свободной энергии в процессе изоморфного замещения с сохранением координационного числа.

По сравнению с другими тектосиликатами цеолиты имеют более открытую структуру. Тетраэдры TO_4 (первичные сборочные узлы) формируют кольца различных размеров, в результате соединения которых образуются более сложные структуры (вторичные сборочные узлы), причем различным типам цеолитов соответствуют определенные сочетания вторичных сборочных узлов. (Следует отметить, что угол $Si-O-Si$ может изменяться в достаточно широких пределах ($135-165^\circ$), в результате чего становится возможным существование кремниево-кислородных колец с различным числом атомов.) Для цеолитов с большим содержанием кремния более характерны кольца с 5 атомами кислорода, в которых угол $Si-O-Si$ составляет около 145° . Цеолиты с большим содержанием алюминия, имеющие в структуре большое количество связей $Si-O-Al$, в основном построены из колец, содержащих 3 или 6 атомов кислорода. В структурах природных цеолитов наиболее часто встречаются кольца с 4 или 6 атомами кислорода.

Классификация цеолитов представляет собой достаточно сложную задачу. Каждая индивидуальная структура описывается структурным кодом, содержащим только три заглавные латинские буквы — так называемый IZA-код, принятый International Zeolite Association Structure Commission (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Эта кодировка применима как к алюмосиликатам, так и к некоторым другим соединениям, имеющим аналогичную структуру и содержащим атомы элементов (Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be и др.) в тетраэдрическом окружении.

Наиболее общий подход к синтезу цеолитов основан на совместном гидролизе соединений кремния и трехзарядного металла (чаще всего алюминия) в присутствии щелочи и четвертичного амина (темплата). В качестве источников атомов кремния чаще всего используют кремнийорганические соединения, подвергающиеся гидролизу, силикат натрия или силикагель с большой площадью поверхности ($> 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), в качестве источников ионов M^{3+} — соли (сульфаты, нитраты, хлориды) или алкоксиды (изопропилаты, бутилаты) этих металлов, а в качестве темплатов — первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины, спирты и некоторые эфиры.

Схемы синтеза цеолитов различного состава и структуры фактически одинаковы. Гели, содержащие соединения кремния и алюминия, состаривают в течение длительного времени при температуре ниже температуры кристаллизации (нередко в гидротермальных условиях) в присутствии темплатов. Это время необходимо для формирования цеолита с необходимой структурой и высоким выходом. Условия состаривания и природа темплатов оказывают решающее влияние на структуру цеолитов.⁷⁴ Присутствие молекул тем-

плата повышает кристалличность алюмосиликатного каркаса и влияет на его структуру. Цеолиты некоторых структурных типов могут формироваться и без использования темплата. Структурный тип получаемого цеолита зависит также от природы и концентрации источника трехзарядного металла.

В цеолитах отрицательный заряд матрицы компенсируется ионами щелочных металлов, аммония и/или алкиламмония (в зависимости от использованных в ходе синтеза реактивов). Катионы металлов, как правило, удаляют промыванием или ионным обменом на NH_4^+ , так как присутствие катионов металлов понижает термическую стабильность получаемых матриц. Для удаления темплата готовые цеолиты отжигают в токе кислорода при 500–550°C, переводя их в так называемую H-форму. Контроль соотношения Si : Al в цеолитах осуществляют стандартными методами количественного анализа.

Цеолиты и подобные им пористые материалы используют в качестве ионообменников, селективных адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов. Перспективной областью применения цеолитов является получение на их основе нанокмпозиционных материалов для последующего использования в катализе (изомеризация ароматических углеводородов, переработка газов NO и NO₂), поэтому неудивительно, что наибольшее число работ в этой области связано с получением наночастиц металлов 8–11 групп Периодической системы. В качестве матриц чаще всего используют цеолиты типов FAU, LTA, SOD и MFI вследствие их доступности и простоты синтеза.^{75–82} Следует отметить, что эти матрицы обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов. Их структура устойчива в очень широком диапазоне температур. Количество катионов в порах, определяемое соотношением Al:Si, легко поддается контролю при синтезе, что позволяет варьировать концентрацию реакционных центров в матрице.

В силу открытой пористости цеолитов и высокой скорости диффузии газов в порах химические реакции с участием интеркалированных катионов можно проводить при повышенных температурах (например, восстановление водородом, необходимое для получения магнитных нанокмпозиционных) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакционную зону. Указанные свойства открывают широкие возможности химического дизайна нанокмпозиционных материалов на основе цеолитов.

Наибольшее распространение получили наноматериалы на основе цеолита Y (тип FAU).^{76, 77, 79–85} Структура Y-цеолита состоит из вторичных сборочных узлов 6-6 (гексагональная призма), 6-2 (шестиугольник и квадрат с общим ребром), 6 (шестиугольник) и 4 (квадрат) (рис. 2). Основным мотивом структуры цеолитов FAU является усеченный кубок октаэдр — содалитовая ячейка или малая β-полость с внутренним диаметром 0.66 нм, состоящая из четырехчленных (свободный диаметр менее 0.1 нм) и шестичленных колец (диаметр ~0.22 нм) из Т-атомов. В вершинах многогранника расположены 24 атома Т, а атомы кислорода находятся между ними. При соединении таких многогранников через гексагональные призмы (диаметр полости 0.36 нм) из Т-атомов образуется структура цеолитов (X и Y). Для них характерна кубическая сингония (*Fm3m*) с параметрами решетки $a = 24.345 \text{ \AA}$ (рис. 3). В структуре имеются различные типы полостей: α-полость (α-cage, supercage) — самая крупная полость (диаметр 1.2 нм), находящаяся в окружении 8 усеченных октаэдров; β-полость (β-cage, sodalite cage) — полость, ограниченная усеченным октаэдром; γ-полость — гексагональная призма (см. рис. 2).

Основным методом получения нанокмпозиционных материалов на основе цеолитов является обмен катионов Na^+ , H^+ и NH_4^+ , входящих в состав цеолитов, на катионы других металлов в водных растворах с последующим восстановле-

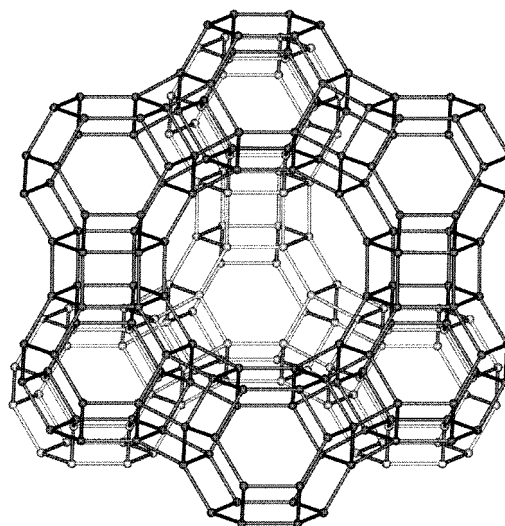


Рис. 2. Структура цеолита Y.

нием металла водородом. Так, в работе⁸⁶ описано получение медьсодержащего цеолита ионным обменом нитрата меди с NaY-цеолитом или отжигом смеси NaY-цеолита с хлоридом меди при 420°C. В случае твердофазного отжига исходный цеолит NaY сначала стабилизировали, добавляя NaBr для заполнения β-полостей. Это позволило ввести медь в α-полости и повысить термическую стабильность матриц. Восстановление проводили в атмосфере водорода при температурах 300–600°C. В обоих случаях были получены частицы меди (3–7 нм), превышающие по размеру α-полости, что приводило к разрушению пористой структуры цеолита.

Аналогичным образом получали нанокмпозиции Au/NaY и Au-Fe/NaY.^{79, 82} И в этом случае восстановление металлов приводило к формированию наночастиц, значительно превышающих размеры α-полости цеолита.

Лантанидсодержащие цеолиты (структурный тип FAU) образуются в результате ионного обмена катионов, входящих в состав цеолитов, с хлоридами или нитратами PЗЭ.⁸³ Отжиг модифицированных таким путем цеолитов при 500°C приводит к образованию оксидов редкоземельных элементов и частичному замещению атомов алюминия в структуре цеолита на атомы PЗЭ, что повышает термическую стабильность цеолита. При достаточно высоких содержаниях лантанидов наблюдается также образование оксидов лантанидов вне цеолита.

Помимо солей металлов можно применять также комплексные катионы. Так, в работе⁸⁷ для получения палладий-

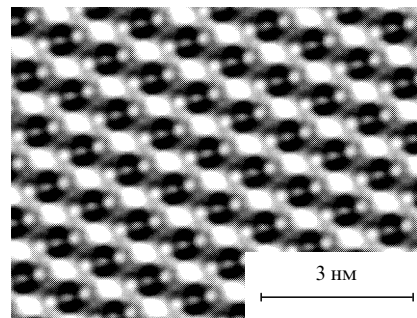


Рис. 3. Усредненное изображение кристалла NaY вдоль направления [110], полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).⁷⁶

содержащего цеолита использовали комплекс $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Y-Цеолит пропитывали раствором комплекса, отжигали в токе кислорода при 500°C и восстанавливали водородом при 400°C . Таким путем были получены образцы с общим содержанием палладия от 1 до 10%, причем при больших содержаниях палладия размер формирующихся наночастиц превышал размер полости Y-цеолита, что приводило к разрушению пористой структуры. Напротив, образец, содержащий 1% палладия, сохранял структуру исходного цеолита и содержал в порах частицы палладия размером порядка 1 нм.

В работе⁸⁰ описан синтез наночастиц золота диаметром ~ 2 нм в матрице Y-цеолита, для чего цеолит пропитывали комплексом $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ (en — этилендиамин), а затем разлагали комплекс при 250°C в токе гелия. По данным рентгеновской протонной спектроскопии (XPS) частицы золота занимали α -полости цеолита.

В последнее время появились работы по синтезу наночастиц интерметаллидов[†] с использованием цеолитов. Таким путем были получены (Pt, Pd)-замещенные цеолиты.⁸⁸ Аммонийные комплексы палладия и платины внедряли в Y-цеолит ионным обменом. Термолиз комплексов металлов в токе кислорода при температуре 300°C с последующим восстановлением в токе водорода при 300°C приводил к формированию наночастиц сплава, содержащего $\sim 40\%$ платины, однако данные относительно расположения наночастиц в матрице цеолита отсутствуют.

Для получения Au-Pd-интерметаллида в Y-цеолите в качестве источника золота использовали комплекс $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$, а в качестве источника палладия — $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (см.⁸⁹). Ионный обмен проводили в две стадии. Сначала вводили в матрицу цеолита комплекс палладия, термолиз которого в кислороде сопровождался образованием атомов Pd и их перемещением в более выгодные по координации β -полости. Затем осуществляли ионный обмен с комплексом золота с последующим восстановлением композита. Образование сплава проходило в α -полости цеолита. В зависимости от соотношения Au: Pd и состава исходного цеолита были получены частицы размером от 1 до 3 нм. Продолжительный отжиг приводил к плавлению наночастиц с одновременным их ростом (до 3.5–4 нм) и частичному разрушению пористой структуры цеолита.

В работе⁷⁸ был предложен весьма интересный подход к получению кластеров в полостях цеолитов, основанный на внедрении гидрофобных соединений. В качестве исходного гидрофобного соединения авторы использовали пентакарбонил железа, что обусловлено его способностью формировать кластеры железа при разложении в вакууме, а в качестве цеолита — дегидратированный FAU-цеолит. Можно было ожидать гомогенного внедрения карбонила в структуру дегидратированного цеолита, так как отсутствие внутренних OH-групп на стенках полостей делает их поверхность близкой к гидрофобной. Для синтеза наночастиц сначала пропитывали дегидратированный NaY-цеолит пентакарбонилем железа при температуре 77°C , а затем осуществляли термическое разложение пентакарбонила в высоком вакууме. В результате были получены суперпарамагнитные кластеры железа с размером частиц от 1.5 до 2.0 нм (по данным мессбауэровской спектроскопии более 90% железа в цеолите находилось в металлическом состоянии). Образование кластеров происходило в порах, причем структура цеолита при этом не нарушалась.

В работе⁷⁶ изучали расположение кластеров оксида железа в Y-цеолите. Кластеры получали окислением пентакарбонила железа в матрице при низких температурах.⁹⁰ Согласно данным химического анализа и электронной ди-

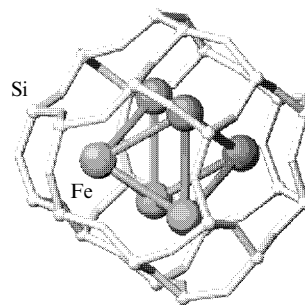


Рис. 4. Схематическое представление кластера в β -полости Y-цеолита.⁷⁶

фракции кластеры оксида железа имеют состав Fe_6O_{11} . Кластеры располагаются в β -полостях цеолита (рис. 4) и представляют собой октаэдры из атомов железа, расстояние между которыми составляет $3.6 \pm 0.15 \text{ \AA}$. На одну элементарную ячейку цеолита приходится 76 единиц $\text{FeO}_{1.5}$.

Следует отметить, что синтез нанокмозитов в цеолитах не ограничивается применением матриц структурного типа FAU. Известно немало работ, посвященных получению нанокмозитов в цеолитах структурного типа MFI (а также ZSM, MAS и др.), которые относятся к одномерным нанореакторам.

Пример нестандартного физического подхода к интеркаляции химических соединений в матрицу цеолита описан в работах^{75,91,92}. Авторы вводили Au_2Cl_6 в дегидратированный NaY через газовую фазу в высоком вакууме, после чего восстанавливали золото до степени окисления $1+$. При этом наблюдалось формирование кластеров AuCl в порах цеолита.

Достаточно перспективным оказалось также получение функциональных оптических материалов на основе наночастиц бинарных соединений в матрице цеолита. В таких материалах удалось совместить свойства свободных наночастиц с твердофазностью матрицы. Следует отметить, что открытая пористость матрицы цеолита облегчает реакции интеркалированных в нее соединений с газообразными реагентами. Так, в работе⁹³ описана методика получения нанокмозита CdS/морденит (MOR). Для этого исходный цеолит $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ (морденит с двумерной системой каналов 0.65×0.70 нм и 0.26×0.57 нм) обрабатывали раствором нитрата кадмия и сульфидировали в токе сероводорода. Полученный нанокмозит содержал частицы сульфида кадмия диаметром ~ 60 нм, сильно превышающие размер пор. Несмотря на то что цеолит терял кристалличность, в образовавшемся нанокмозите частично сохранялись элементы структуры, соответствующие исходной структуре морденита. Аналогично был получен нанокмозит NiS/Y.⁸⁵ Цеолит NaY помещали в раствор NiCl_2 , после чего высушивали (He, 400°C , 2 ч) и сульфидировали (10% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, 2 ч) при различных температурах ($T = 25 - 400^\circ\text{C}$). В этом случае также наблюдалось формирование крупных частиц сульфида.

Более удачный пример использования цеолитов в качестве нанореакторов описан в работе⁸⁴. Смешанные сульфиды кобальта и молибдена в Y-цеолите получали последовательным замещением ионов Na^+ на ионы кобальта с последующим введением в цеолит гексакарбонила молибдена в токе CO. Согласно данным химического анализа, на каждую α -полость цеолита приходилось около двух молекул $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Общий состав образца, полученного на этой стадии, описывается формулой $\text{Co}(4 \text{ мас. \%})\text{Mo}(10 \text{ мас. \%})\text{NaY}$. Далее образец сульфидировали в токе H_2S при разных температурах ($25 - 400^\circ\text{C}$).

[†] Обычно наночастицы интерметаллидов получают путем замещения ионов в растворах, содержащих оба катиона или катионных комплекса в требуемых соотношениях.

Образовавшиеся при этом частицы смешанных сульфидов имели размер 1–2 нм.

Цеолиты активно применяют и в качестве матрицы для получения люминесцентных наночастиц.⁹⁴

В настоящее время основной проблемой при создании нанокомпозитов на основе цеолитов является сложность изучения распределения наночастиц в матрице методом прямого наблюдения, таким как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Поэтому большее распространение в синтезе изолированных в матрице нанокомпозитов получили матрицы, обладающие упорядоченной пористой структурой с размером пор 2–50 нм. К числу таких матриц относятся мезопористые молекулярные сита и пористый оксид алюминия.

2. Получение наночастиц в одномерных нанореакторах

Круг материалов, которые могут быть использованы в качестве одномерных твердотельных нанореакторов, невелик. Он включает цеолиты типа MFI, мезопористые молекулярные сита и мезопористые структуры на основе оксида алюминия.

а. Цеолиты структурного типа MFI

Цеолиты типа MFI обладают упорядоченной системой каналов диаметром 0.54–0.56 нм с гексагональной упаковкой (рис. 5).^{74, 95–100} Наночастицы металлов в каналах MFI-цеолитов обычно получают ионным обменом протонов (цеолит в H^+ -форме) на катионы металлов или комплексы металлов с последующим мягким восстановлением в токе водорода.

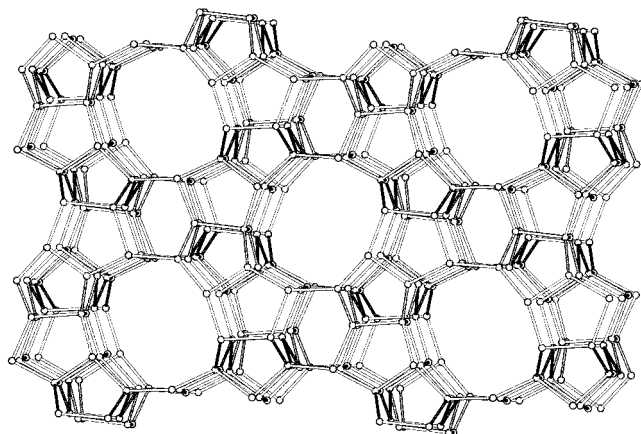


Рис. 5. Структура цеолита структурного типа MFI.

При восстановлении катионов металла в матрице таких цеолитов следует ожидать формирования анизотропных наночастиц (к сожалению, исследования распределения частиц по размерам и их анизотропии не проводились из-за сложности, связанной с малым размером каналов).

б. Мезопористые молекулярные сита

Мезопористые молекулярные сита были открыты исследователями американской компании Mobile Research and Development Corporation в 1992 г.¹⁰¹ Им удалось синтезировать семейство сит на основе SiO_2 (MCM-41), обладающих однородным и высокоупорядоченным распределением пор строго контролируемого размера от 2 до 10 нм и с чрезвычайно высокой удельной поверхностью ($\sim 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Наиболее распространенным методом синтеза мезопористого SiO_2 является темплатный метод. Темплат, или шаблон, является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас. Удаление темплата приводит к образованию полости такого же размера и формы, как темплат. Точность «отпечатка» после удаления темплата зависит от нескольких факторов: природы взаимодействия темплат–матрица, способности матрицы принимать очертания темплата, относительных размеров темплата и структурных единиц матрицы. Схема темплатного синтеза изображена на рис. 6.

И хотя открытие молекулярных сит датируется 1992 г., первое описание «темплатного синтеза» относится к 1949 г., когда было изучено гелеобразование тетраэтоксисилана (TEOS) в присутствии индикатора метилоранжа (темплат). Образовавшийся в результате поликонденсации TEOS силикагель селективно адсорбировал метилоранж. С тех пор этот довольно простой и элегантный метод стал широко применяться для синтеза большого числа органических и неорганических материалов.³⁰

Рассмотрим синтез молекулярных сит на примере получения мезопористого SiO_2 (MCM-41). Образцы MCM-41 получают поликонденсацией соединений кремния ($Si(OMe)_4$ или $Si(OEt)_4$) в присутствии темплата, в качестве которого могут выступать различные молекулы,^{101–106} в частности нековалентно связанные органические поверхностно-активные вещества (ПАВ) (как правило, применяют цетилтриметиламмонийбромид ($C_{16}H_{33}NMe_3Br$)).

Бифункциональные молекулы цетилтриметиламмоний-бромид амфифильны, т.е. содержат гидрофильную головную группу и гидрофобный «хвост». В водном растворе такие молекулы объединяются в мицеллы, в которых гидрофильные головные группы образуют внешнюю поверхность, а гидрофобные «хвосты» обращены к центру. Степень мицеллизации и форма мицелл зависят от концентрации ПАВ. При высоких концентрациях ПАВ происходит агрегация мицелл с образованием жидкокристаллических фаз, структура которых зависит от температуры и концентрации раствора. На рис. 7 приведена фазовая диаграмма системы $H_2O - C_{16}H_{33}NMe_3Br$.³⁰

Реакционную смесь, содержащую водный раствор ПАВ, тетраалкоксисилан и кислоту (или щелочь) термостатируют в течение нескольких часов при температуре 80°C. При этом в результате гидролиза тетраалкоксисилана вокруг мицелл ПАВ образуется мезопористый оксид кремния.

К числу параметров, влияющих на процесс гелеобразования, относятся pH раствора, природа и концентрация темплата и кремнийсодержащего соединения, температура, тип



Рис. 6. Схема темплатного синтеза.

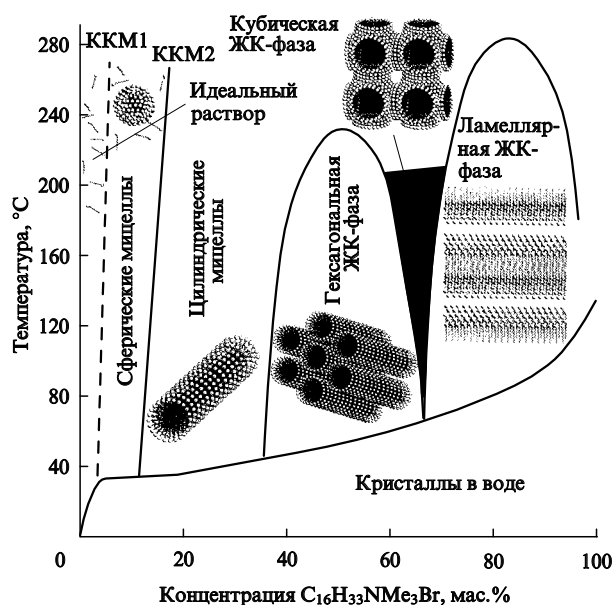


Рис. 7. Схематическая фазовая диаграмма системы $C_{16}H_{33}NMe_3Br-H_2O$ (ЖК-фаза — жидкокристаллическая фаза).³⁰

катализа и др.¹⁰³ Особое значение придают pH среды, а точнее ζ -потенциалу, характеризующему электростатическое взаимодействие между коллоидными частицами и определяющему структуру продуктов поликонденсации. В случае кислотного катализа лимитирующей, по-видимому, является стадия гидролиза тетраалкоксисилана, в то время как конденсация протекает относительно быстро. Это приводит к формированию слабоветвленных частиц золя.

Возможны различные виды связывания темплата — матрица. В рассматриваемом случае взаимодействие темплата — матрица осуществляется за счет электростатических сил, водородных или ван-дер-ваальсовых связей.

Иногда в качестве источников кремния используют силикат натрия.^{105, 107} Типы мезопористых фаз, полученных описанным методом, приведены в табл. 1 и на рис. 8.

Альтернативным методом получения мезопористого оксида кремния является гидротермальный синтез. Реакционную смесь, содержащую водный раствор ПАВ и аморфный оксид кремния, подвергают гидротермальной обработке при температуре порядка $150^\circ C$ в течение продолжительного времени. В результате такой обработки происходит растворение оксида кремния, сопровождающееся перестройкой его структуры. Гидролизированный оксид кремния образует мезофазы вокруг мицелл ПАВ.¹¹³

Практически всегда при синтезе МСМ-41 содержание ПАВ в исходном растворе поддерживают ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ1) (см. рис. 7), т.е. до введения в раствор источника кремния жидкокристаллическая фаза в растворе отсутствует. Это означает, что SiO_2 и ПАВ совместно организуются в органо-неорганическую жидкокристаллическую фазу в ходе реакции. Предпола-

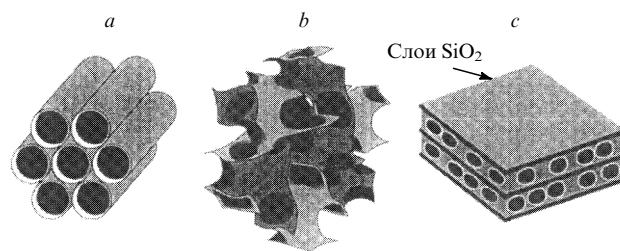


Рис. 8. Возможные структуры МСМ-фаз.¹¹²

a — гексагональная, b — кубическая, c — ламеллярная.

гается, что при использовании заряженных ПАВ начальной стадией процесса получения мезопористых материалов является ионный обмен ПАВ с многозарядными олигомерными силикат-ионами. Силикат-ионы полидентатны и могут связывать несколько молекул ПАВ, экранируя силы отталкивания между головными группами ПАВ, что позволяет мицеллам увеличиваться в размере. Такой тип влияния хорошо известен для простых систем ПАВ — вода. Так, при добавлении электролитов к растворам $C_{16}H_{33}NMe_3Br$ наблюдается переход от сферических к цилиндрическим мицеллам.¹¹⁴ Таким образом, взаимодействие мицелл ПАВ с силикатными полианионами приводит к образованию инкапсулированных в силикат мицеллярных стержней, которые затем самопроизвольно выстраиваются в гексагональную структуру.

Надо отметить, что этот механизм не реализуется при использовании в качестве темплата нейтральных ПАВ. Последние имеют гораздо большую склонность к образованию агрегатов в воде, чем заряженные ПАВ (величина ККМ заряженных ПАВ приблизительно на 2 порядка больше, чем незаряженных ПАВ с тем же числом атомов углерода в алкильной цепи). Склонность нейтральных ПАВ к агрегации в сочетании с их склонностью к взаимодействию с частицами SiO_2 за счет образования водородных связей достаточна, чтобы привести к формированию мезофаз.¹¹⁵

Процесс получения пористого аморфного диоксида кремния включает три стадии: синтез геля, высушивание и удаление темплата. Диаметр пор в МСМ-41 можно контролировать в процессе синтеза путем варьирования типа используемых реагентов и условий синтеза. При высушивании гелей происходит лишь небольшое сжатие пор, которое мало влияет на их размеры, однако высушивание сильно сказывается на структуре самого геля. Метод и условия удаления темплата сказываются на конечном размере пор, но не на их взаимном расположении. Ясного представления о том, как на каждой стадии получения мезопористого SiO_2 (синтез → высушивание → удаление темплата) контролировать пористость, до сих пор не существует, однако некоторые определяющие пористость факторы достаточно хорошо изучены. Например, грубый контроль размера пор в системе SiO_2 — ПАВ обеспечивается изменением длины «хвоста» ПАВ. Установлено, что при использовании серии ПАВ $C_nH_{2n+1}NMe_3Br$, $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$, размер пор синтезируемого продукта увеличивался на ~ 0.45 нм (рис. 9, a, b) при

Таблица 1. Типы мезопористых фаз SiO_2 , получаемых темплатным методом.

Тип мезопористой фазы SiO_2	Темплат	Структура пор	Диаметр пор, нм	Ссылки
МСМ-41	$C_nH_{2n+1}N^+Me_3X^-$ ($n = 6-22$, $X = Hal, OH$)	Гексагональная (рис. 8, a)	2–10	101
МСМ-48	То же	Кубическая (рис. 8, b)	2–5	108
МСМ-50	»	Ламеллярная (рис. 8, c)	4	109
BSA-15	Триблоксополимеры	Гексагональная	5–30	104
MSU-V	$H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 12-22$)	Ламеллярная иерархическая	1.3–2.7	110
MAS-5	$C_{16}H_{33}N^+Me_3Br^-$	Гексагональная	3	111

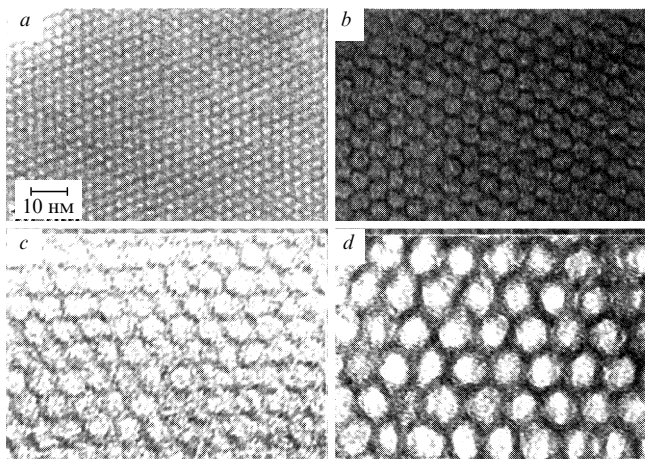


Рис. 9. Микрофотографии образцов МСМ-41, полученные с помощью ПЭМ.¹⁰¹

a — темплат $C_8H_{17}NMe_3Br$, $d = 2$ нм; *b* — темплат $C_{16}H_{33}NMe_3Br$, $d = 4$ нм; *c* — темплат $C_{16}H_{33}NMe_3Br + Me_3C_6H_3$ (отношение $C_{16}H_{33}NMe_3Br : Me_3C_6H_3 = 2$), $d = 6.5$ нм; *d* — то же (отношение $C_{16}H_{33}NMe_3Br : Me_3C_6H_3 > 3$), $d = 10$ нм.

каждом увеличении n ($\Delta n = 2$). Другим способом изменения размера пор является введение в систему неполярного органического растворителя (например, мезитилена (рис. 9, *c, d*),^{101, 116} который в процессе синтеза переходит в гидрофобную часть мицелл, увеличивая тем самым их диаметр.

Тип взаимодействия темплат–матрица влияет на толщину стенок SiO_2 . Силикатные мезофазы, приготовленные на основе нейтральных ПАВ, имеют более толстые стенки пор (≥ 1.7 нм), чем мезофазы, синтезированные на основе ионных ПАВ (0.8–1.3 нм).¹¹⁵ В случае нейтральных ПАВ отсутствует сильное электростатическое взаимодействие, что, по-видимому, благоприятствует дальнейшему упорядочению и приводит к получению продукта с более толстыми стенками.

Одним из основных методов исследования мезопористых фаз является капиллярная адсорбция газов при температуре их фазового перехода жидкость–газ. Полученные этим методом результаты свидетельствуют о высокой удельной поверхности мезопористых фаз (~ 1000 м²·г^{−1}) и узком распределении пор по размерам (рис. 10). Детальное изучение процесса адсорбции газов в мезопористых матрицах¹¹⁷ показало, что распределение пор по размерам может быть рассчитано из данных парциального давления газа над образцом (p/p_0) по модифицированному уравнению Кельвина:

$$r(p/p_0) = \frac{2\gamma V_L}{RT \ln(p/p_0)} + d(p/p_0) + 0.3,$$

где $r(p/p_0)$ — размер пор (нм), V_L — молярный объем используемого газа, γ — коэффициент его поверхностного натяжения в жидкой фазе ($\gamma(N_2) = 8.88 \cdot 10^{-3}$ Н·м^{−1}),¹¹⁷ $d(p/p_0)$ — толщина пленки жидкости, адсорбированной на измеряемом образце (рассчитана по уравнению Харкинса–Жура),¹¹⁷ 0.3 — поправка на неидеальность системы.

Исследования фаз МСМ-41 методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРРИ) показали, что образцы обладают строго упорядоченной структурой однородно распределенных по размерам пор (рис. 9, 11).¹¹⁸

Все это позволяет использовать материалы на основе мезопористого оксида кремния в качестве носителей для катализаторов, мембран, селективных адсорбентов, сенсорных материалов и матриц для получения большого числа функциональных композитных материалов.

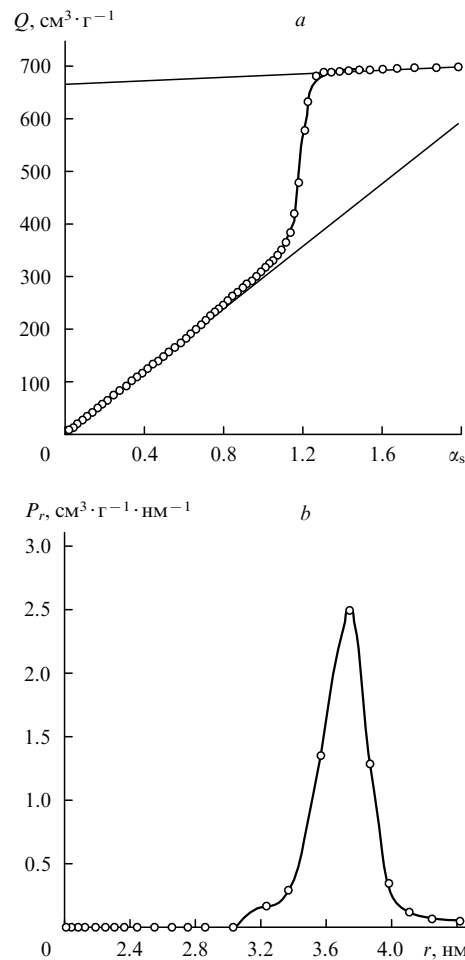


Рис. 10. Стандартная кривая адсорбции (*a*) и распределение пор по размерам (*b*), характерные для МСМ-41.

Принятые обозначения: α_s — стандартная адсорбция, Q — количество адсорбированного газа, r — размер пор, P_r — распределение пор по размерам.

Пленки мезопористого оксида кремния представляют значительный интерес в связи с возможностью их использования в качестве среды с низкой диэлектрической проницаемостью при нанесении многослойных микросхем.

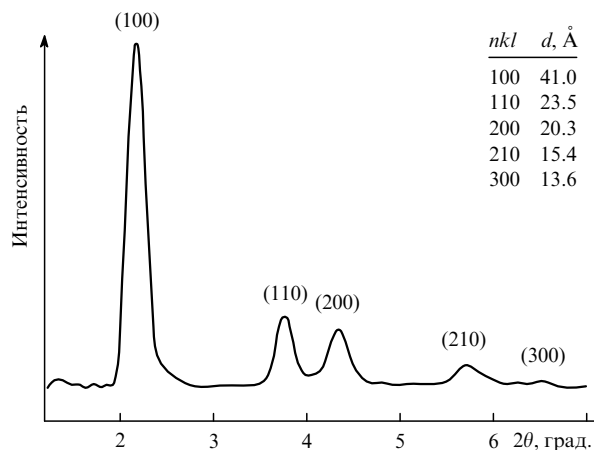


Рис. 11. Дифракция рентгеновского излучения на малых углах матрицей МСМ-41.

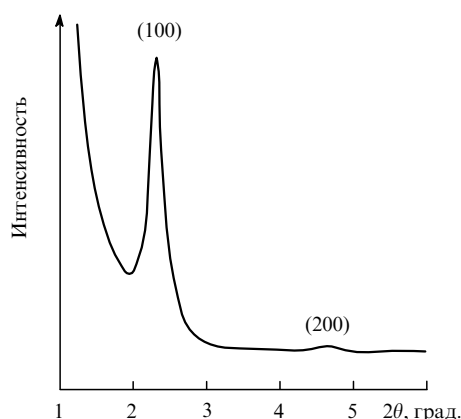


Рис. 12. Рентгенограмма пленки мезопористого оксида кремния, полученной на подложке (110)Si.¹¹⁹

Магнитные наноконкомпозиты на основе таких пленок могут быть применены для создания носителей информации с высокой плотностью записи.

Существуют различные способы получения пленок мезопористого SiO₂, многие из которых сводятся к химическому осаждению пленки из раствора. Очевидно, что образование мезофазы при синтезе пленок происходит аналогично ее образованию при синтезе соответствующих объемных образцов.

Одной из важнейших характеристик пленок является их ориентация относительно плоскости подложки. В случае мезопористого оксида кремния особое внимание уделяется взаимному расположению мезопор. Как правило, они располагаются параллельно подложке, так как энергия взаимодействия пленка – подложка максимальна именно при такой ориентации мицелл. Так, пленки MCM-41 практически всегда обладают (100)-ориентацией.[‡] Описано получение ориентированных пленок мезопористого оксида кремния на стеклянных, полимерных, графитовых, слюдяных и кремниевых подложках.^{119–121}

Упорядочение пор в плоскости подложки (т.е. формирование текстуры прокатки) наблюдается существенно реже и возможно только в том случае, когда подложка обладает некоторым особым направлением. Примером получения эпитаксиальных пленок мезопористого SiO₂ может служить их синтез на подложке (110)Si.¹¹⁹ На рис. 12 приведены данные рентгенофазового анализа таких пленок. Присутствие дифракционных максимумов (100) и (200) при 2θ, равных 2.3 и 4.5°, и отсутствие пика (110) свидетельствует об ориентации мезопор параллельно подложке. Текстурные измерения показали, что поры в плоскости подложки ориентированы параллельно направлению [100]. Эти результаты подтверждаются также данными просвечивающей электронной микроскопии скола образца и данными электронной дифракции (рис. 13). В то же время пленки SiO₂, полученные на подложках (100)Si и (111)Si, не ориентированы в плоскости подложки.

в. Использование мезопористого SiO₂ для синтеза наноконкомпозитов

Область применения мезопористых фаз и материалов на их основе очень обширна, что обусловлено наличием у них уникальных свойств, таких как большая удельная поверхность, упорядоченная система мезопор, однородное распре-

‡ Следует отметить, что пленки, образующиеся на границе раздела жидкость – газ, также обладают (100)-ориентацией.

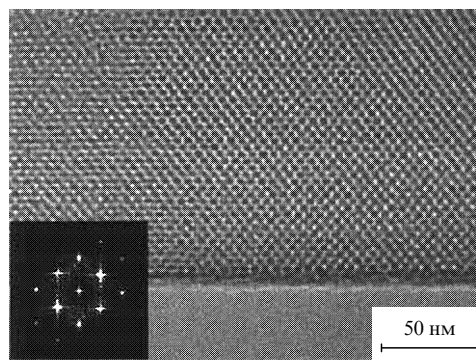


Рис. 13. Микрофотография поперечного сечения пленки мезопористого оксида кремния на подложке (110)Si (на врезке — данные электронной дифракции).¹¹⁹

деление пор по размерам, высокая скорость диффузии газов в объем материала и т.д. Мезопористые фазы находят применение в качестве катализаторов¹²² и носителей для катализаторов;¹²³ матриц для проводящих полианилиновых¹²⁴ и углеродных волокон;¹²⁵ миниатюрных реакторов для окислительно-восстановительных реакций;¹²⁶ селективных мембран;¹²⁷ адсорбентов с высокой площадью поверхности;¹⁰¹ стандартов пористости.¹⁰¹

По структурным параметрам наноструктуры, синтезированные внутри цилиндрических пор, подразделяют на объемные наночастицы, нитевидные наночастицы и нанотрубки.¹²⁸ Методы синтеза наноконкомпозитов на основе SiO₂ можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы, основанные на пропитке пористого материала солями металла с последующей химической модификацией композита. Так, в работе³⁹ описан синтез наночастиц Ag и Cu в матрице мезопористого SiO₂ марки MCM-48 (мезопористый SiO₂ с кубической структурой). Образцы MCM-48 пропитывали растворами AgNO₃ и CuNO₃ в этиловом спирте, после чего высушивали для удаления растворителя. В процессе испарения растворителя ионы Ag⁺, Cu⁺ и NO₃[−] адсорбировались на поверхности оксида кремния. Восстановление полученных композитов приводило к формированию наночастиц Ag и Cu (рис. 14), размеры которых (~10 нм) превышали диаметр пор мезопористого оксида кремния (~3 нм). По-видимому, в этом случае образование наночастиц происходило вне объема пор. Вероятно, это связано с гидрофобностью внутренней поверхности мезопор,¹⁰¹ из-за чего пропитка их водными растворами затруднена.¹²⁹ В результате метод получения наноконкомпозитов, основанный на пропитке мезопористого диоксида кремния растворами металлов, не привел к желаемому результату.

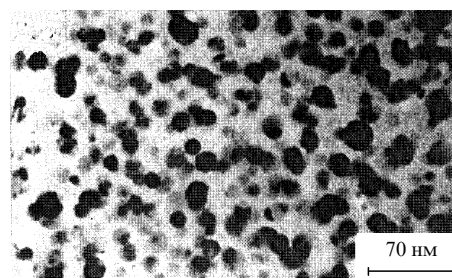


Рис. 14. Микрофотография мезопористого SiO₂ с инкорпорированными частицами Cu и Ag (Ag:Cu = 1:3), полученная с использованием ПЭМ.³⁹

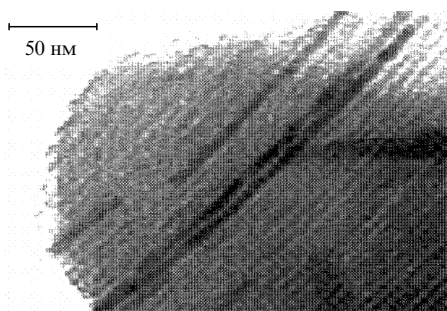


Рис. 15. Микрофотография нитевидных частиц Pd в матрице MCM-41, полученная с использованием ПЭМ.¹³⁰

Вторая группа методов основана на модификации мезопористого диоксида кремния комплексами металлов (в частности, комплексами, образующими химическую связь с атомами кремния или кислорода). Комплексы можно внедрять в SiO₂ через газовую фазу, путем пропитки или электрохимически.

В работе¹³⁰ описано получение нитевидных частиц Pd в порах мезопористого диоксида кремния путем внедрения гексафторацетилацетоната палладия через газовую фазу в поры матрицы MCM-48 или MCM-41. Перед началом процесса матрицы подвергали отжигу в вакууме при температуре 400°C в течение 8 ч. Внедрение предшественника в поры производили в вакууме при температуре 55°C (при этом цвет образца изменялся с белого на желтый). Последующее восстановление комплекса палладия при температуре 150°C в смеси 10% H₂/N₂ приводило к образованию нитевидных наночастиц металлического палладия (рис. 15).

Внедрение силоферроценофана (Fe(C₅H₄)₂SiMe₂) в каналы мезопористого оксида кремния с последующей полимеризацией приводило к образованию железосодержащих частиц.¹²⁸ Следует отметить, что полимеризация силоферроценофана сопровождается образованием химической связи атома кремния комплекса с атомами кислорода мезопористого диоксида кремния (рис. 16,а), что позволяет снизить подвижность комплекса внутри пористой структуры. Последующий пиролиз полученных композитов в токе азота при 900°C приводит к образованию нитевидных частиц железа в матрице диоксида кремния (рис. 16,б,с). К сожалению, полученные наночастицы оказались неоднородными по длине (они лишь частично заполняли поры) и по толщине (неоднородность по толщине можно объяснить частичным плавлением нанокристаллического железа в процессе отжига).

В плане получения однородных частиц большой интерес представляет работа¹²⁹, в которой описан синтез наночастиц германия в матрице мезопористого диоксида кремния, повторяющих форму и размеры пор. Наночастицы получали методом внедрения Ge₂H₆ в матрицу через газовую фазу при высоком давлении (5–40 атм) и комнатной температуре с последующим термическим разложением.

Синтез нанокомпозитов методом внедрения комплекса металла в мезопористую матрицу в жидкой фазе описан в работе¹³¹. Наночастицы CdSe были получены путем пропитки мезопористой матрицы MCM-41 раствором Me₂Cd и (Bu₃P)₂Se в трибутилфосфине с последующим нагреванием до 325°C в триоктилфосфиноксиде. В результате внутри пористой структуры MCM-41 формировались наночастицы CdSe размером 3–5 нм.

Альтернативный метод синтеза нитевидных наночастиц железа описан в работе¹³². Авторы вводили неполярный комплекс железа, способный разлагаться при низких температурах в условиях незначительной агрегации наночастиц, в гидрофобную часть жидкокристаллической мицеллы (C₁₆H₃₃NMe₃Br) в матрице мезопористого диоксида кремния (рис. 17). В качестве такого комплекса был выбран Fe(CO)₅. Разложение карбонильного комплекса проводили в вакууме под действием УФ-облучения. Образовавшиеся в результате такого разложения частицы металлического железа (рис. 18,а), как было показано в работах^{133,134}, содержали значительную долю аморфного железа, поэтому было предложено дополнительно кристаллизовать частицы железа в объеме мезопористого диоксида кремния путем отжига в токе водорода при невысоких температурах.

Полученные после отжига частицы характеризовались высоким значением параметра анизотропии, который оценивали с использованием двух независимых методик: температурной зависимости магнитной восприимчивости и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов.^{135–137} Оказалось, что при разложении Fe(CO)₅ при повышенной температуре происходит более полная кристаллизация железа и, следовательно, рост нанокристаллов в длину. Так как диаметр наночастиц при этом не изменяется, то происходит увеличение фактора геометрической анизотропии. Для железосодержащего образца, восстановленного при 375°C, параметр анизотропии равен 40, значение коэрцитивной силы — ~450 Э, а намагниченность насыщения — ~3 э.м.е. · г⁻¹. Таким образом, удалось не только получить наночастицы в порах мезопористого диоксида кремния, но и добиться их гомогенного распределения.

Другой подход к синтезу наночастиц в порах мезопористого SiO₂, основанный на гидрофиллизации внутренней поверхности пор матрицы диоксида кремния остатками этилендиамина, был реализован в работе¹³⁸. Наночастицы

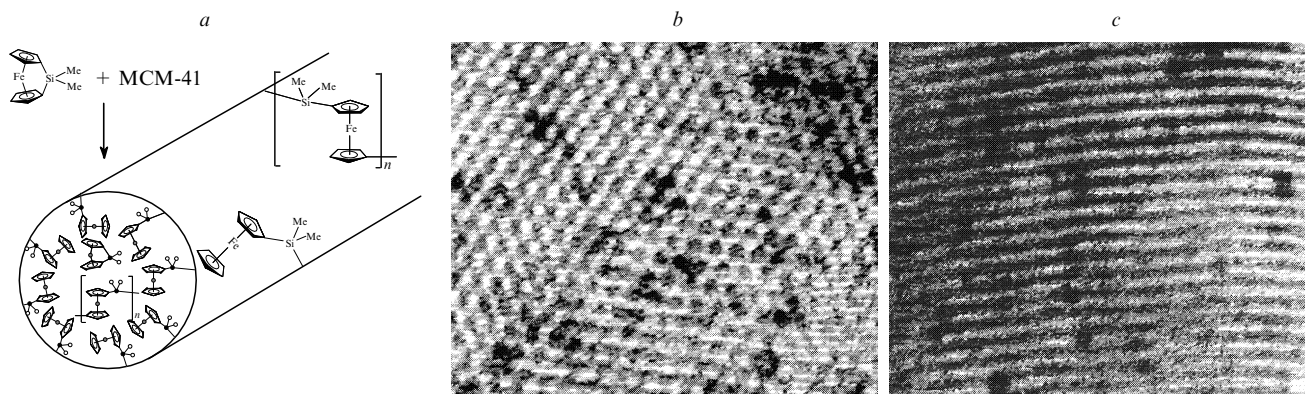


Рис. 16. Схема получения нитевидных частиц железа в матрице MCM-41 (а) и микрофотографии (б, с) образовавшихся композитов (б — поперечное сечение, с — продольное сечение).¹²⁸

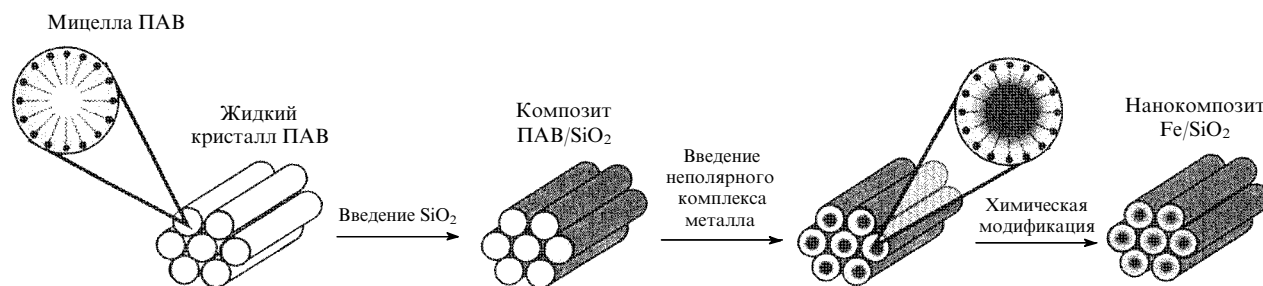


Рис. 17. Схема синтеза нанонитей железа в матрице мезопористого диоксида кремния.¹³²

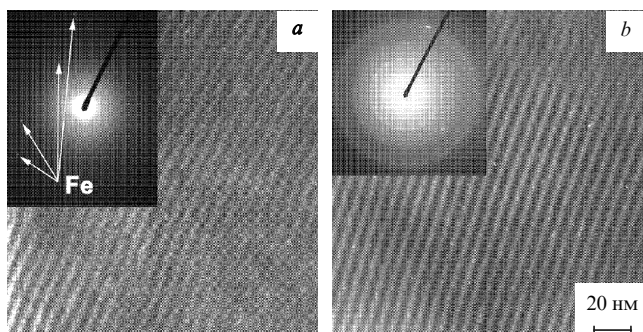


Рис. 18. Микрофотографии (просвечивающий режим) и электронная дифракция (на врезках) нанонитей железа в матрице мезопористого диоксида кремния, полученных УФ-облучением в вакууме (a) и дополнительной кристаллизацией при температуре 375°C (b).¹³³

ZnO (широкозонный полупроводник)[§] получали адсорбцией катионов Zn^{2+} на модифицированной *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамином поверхности пористого диоксида кремния с последующим отжигом на воздухе при температуре 600°C. В принципе, функциональные группы могут быть привиты как к внутренней, так и к внешней поверхности диоксида кремния. В последнем случае это приводит к формированию более крупных частиц ZnO на поверхности матрицы. Однако поскольку наибольшую часть поверхности мезопористого диоксида кремния составляет внутренняя поверхность пор, то реакция катионов Zn^{2+} с остатками этилендиамина в большей степени происходит именно внутри пористой структуры. Данные ПЭМ подтверждают наличие наночастиц оксида цинка в порах мезопористой матрицы и отсутствие крупных частиц на внешней поверхности (рис. 19). Содержание оксида цинка в образцах достигает 9 мас. %.

Спектры поглощения свидетельствуют о смещении края полосы поглощения наночастиц ZnO в коротковолновую область (290 нм), в то время как для макрокристаллического ZnO он находится при 370 нм (3.1 эВ). Значительный синий сдвиг в спектрах поглощения вызван увеличением ширины запрещенной зоны, которое в свою очередь является проявлением эффекта размерного квантования. Исследования фотoluminesцентных свойств наночастиц оксида цинка показывают наличие достаточно интенсивного свечения в голубой области спектра (~460 нм).

Предложенный метод был распространен на синтез других соединений, однако только в случае оксида кобальта удалось добиться желаемого результата. Частицы благородных металлов, таких как серебро, золото и палладий, а также частицы оксидов никеля и меди получить, используя описанный выше метод, не удалось.

§ Интерес к наночастицам ZnO связан в первую очередь с возможностью использования последнего для создания элементов коротковолновых электрооптических приборов.

Особый интерес представляет синтез одномерных наночастиц с использованием пленок мезопористого диоксида кремния, в частности магнитных нанокompозитов для изготовления запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи информации.

В последние годы в связи с бурным развитием информационных технологий появилась необходимость хранения и обработки огромных объемов информации, что потребовало создания новых устройств со сверхвысокой плотностью записи. Для этих целей были разработаны принципиально новые магнитные материалы с прецизионными свойствами и нелинейными магнитными характеристиками.

Согласно литературным данным, наиболее перспективными магнитными материалами для создания устройств хранения информации являются ферромагнитные наноразмерные структуры. Однако материалы, полученные на основе наночастиц сферической формы, обладают малыми значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре, поэтому было предложено использовать анизотропные наночастицы.¹³⁹

Другим важным требованием к магнитным материалам на основе наночастиц является условие жесткого «закрепления» намагниченных наночастиц в некоторой матрице для предотвращения их перемещения, агрегации и химического взаимодействия. Этого можно добиться, синтезируя магнитные наночастицы в нанореакторах. Использование таких частиц вместо металлических сплавов позволяет обойтись без защитного слоя на магнитном носителе информации и тем самым повысить разрешающую способность считывающей головки.

В работах^{132, 140} рассмотрены перспективы использования магнитных нанокompозитов, полученных на основе эпитаксиальных пленок мезопористого SiO_2 , в качестве запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи. Известно, что мезопористый SiO_2 образует эпитаксиальные пленки на ряде подложек (например, на (110)Si). Оказалось,

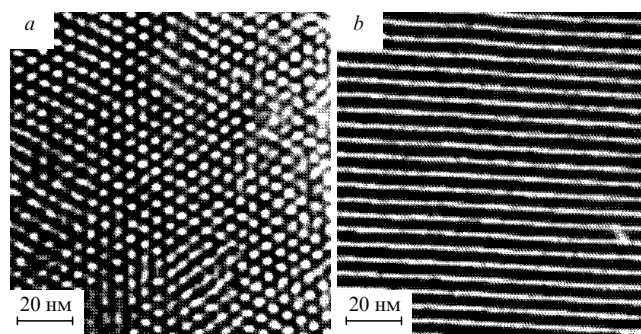


Рис. 19. Микрофотографии (просвечивающий режим) наночастиц ZnO в матрице мезопористого диоксида кремния.¹³⁹ a — поперечное сечение, b — продольное сечение.

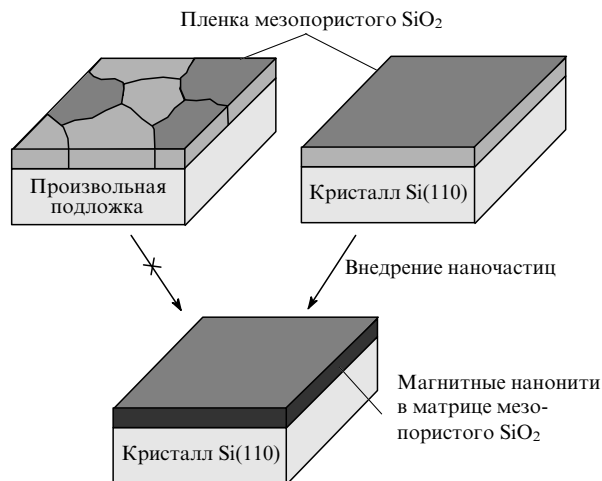


Рис. 20. Схема формирования эпитаксиальных пленок нанокompозитов Fe/SiO₂ для использования в качестве устройств со сверхвысокой плотностью записи.

что при введении магнитного материала (например, железа) в объем пор образуется упорядоченная система магнитных наночастиц диаметром в несколько нанометров и длиной порядка сотен нанометров (рис. 20).

Такие частицы изолированы друг от друга стенками диоксида кремния, поэтому обменные взаимодействия между ними достаточно малы.¹⁴¹ Другим положительным моментом является их геометрическая анизотропия, которая позволяет стабилизировать магнитный момент отдельной частицы и увеличить коэрцитивную силу. Следует отметить и еще одно преимущество — система магнитных частиц в мезопористом оксиде кремния повторяет размеры, форму и расположение пор, а следовательно, является упорядоченной, что позволяет точно позиционировать считывающую головку (в качестве которой может быть использована игла магнитно-силового микроскопа) при считывании и записи информации.¹³²

г. Мезопористые алюмосиликаты

Перспективными матрицами для получения нанокompозитов являются мезопористые материалы на основе диоксида кремния с упорядоченным расположением пор, в структуре которых часть атомов кремния замещена атомами алюминия. Частичное замещение атомов Si на атомы Al в структуре диоксида кремния создает отрицательный заряд на матрице, пропорциональный количеству введенного алюминия. В качестве положительно заряженных противоионов, расположенных внутри пор, могут выступать катионы переходных металлов, количество которых можно контролировать, изменяя содержание алюминия в матрице. Восстановление катионов переходных металлов позволяет получать нанокompозиты с заданным содержанием металлической фазы в алюмосиликатной матрице.

В работах^{142, 143} для синтеза нитевидных наночастиц платины был использован мезопористый алюмосиликат FSM-16 с гексагональным расположением пор диаметром ~3 нм. Матрицу отжигали в токе кислорода при 500°C, пропитывали раствором H₂PtCl₆ и восстанавливали при УФ-облучении в присутствии паров пропан-2-ола. В результате были получены нитевидные наночастицы платины, длина которых составляла 150–500 нм (рис. 21).

Дальнейшее применение алюмосиликатов для получения нитевидных наночастиц переходных металлов показало,¹⁴¹ что морфология наночастиц в образцах зависит от соотно-

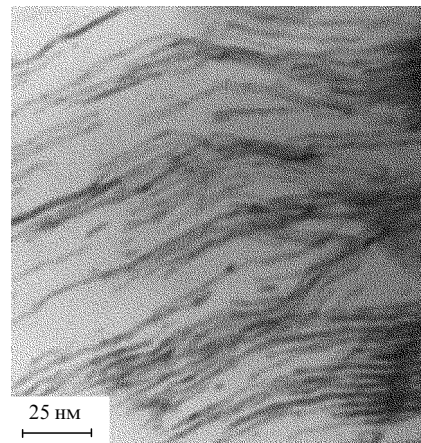


Рис. 21. Микрофотография нитевидных частиц Pt в матрице FSM-16, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).¹⁴³

шения Si:Al в алюмосиликатных матрицах. При использовании алюмосиликатных матриц с небольшим количеством алюминия (< 10 мол.%) удалось получить нанокompозиты, содержащие нитевидные частицы. В матрицах с большим содержанием алюминия формировались не только нанонити, но и сферические частицы размером 3–10 нм, при этом общее количество переходного металла в нанокompозите уменьшалось. По мнению авторов, это объясняется формированием полигидроксокомплексов алюминия, которые блокируют поры и препятствуют внедрению ионов металлов.

В работах^{144, 145} проведено сравнение ионообменных свойств мезопористых алюмосиликатов (с содержанием алюминия от 5 до 33 мол.%), полученных совместным гидролизом соединений кремния и алюминия и гидротермальным методом. Показано, что параметры упорядочения структуры алюмосиликатов зависят от скоростей гидролиза соединений кремния и алюминия.¹⁴⁶ Найдено, что ~90% от общего количества атомов алюминия в реакционной смеси встраивается в структуру алюмосиликата, а оставшиеся 10% формируют полигидроксокомплексы и блокируют поры.

д. Пористый оксид алюминия

Пленки пористого оксида алюминия, полученные анодным окислением, интенсивно изучаются в связи с возможностью их использования в качестве темплатов при формировании наноструктурированных композитов. В структуре таких пленок имеется система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой, которые располагаются перпендикулярно поверхности подложки. Их диаметр и расстояние между соседними порами можно варьировать в широких пределах. Технология получения пористого оксида алюминия и использование анодированного алюминия в качестве защитных оксидных покрытий имеет долгую историю, однако фундаментальные исследования процессов самоорганизации наноструктур в матрице пористого оксида алюминия начались лишь 10 лет назад. Обзор последних достижений в области сборки наноструктур с использованием пористого оксида алюминия дан в работе¹⁴⁷. Там же рассмотрено применение полученных наноматериалов в качестве устройств хранения информации с высокой плотностью записи; функциональных наносистем, демонстрирующих эффекты размерного квантования; высокочувствительных химических сенсоров; электронных устройств нанометровых размеров и биохимических мембран. В настоящем обзоре основное внимание будет уделено синтетическим

подходам к формированию нанокмозитов с упорядоченной структурой активных центров в матрице пористого оксида алюминия.

Процессы анодного окисления алюминия и его сплавов в кислотных электролитах уже давно привлекают внимание исследователей благодаря их широкому использованию в производстве. В ранней работе¹⁴⁸ описаны особенности строения ячейки пористого оксида алюминия и зависимость размера кристаллической ячейки от напряжения, а в работах^{149–151} — предполагаемый механизм образования мезопор в ходе электролитического растворения алюминия. (К сожалению, природа процесса самоорганизации нанопор до сих пор однозначно не установлена.) Томпсон с сотр.¹⁵¹ изучал влияние нескольких процессов на образование нанопористого оксида алюминия, в том числе процесса роста оксида алюминия на границе раздела алюминий/оксид алюминия, связанный с переносом ионов Al^{3+} , OH^- и O^{2-} с внутренней стороны оксидной пленки на внешнюю, а также процессов растворения и осаждения оксида алюминия на границе раздела оксидной пленки с раствором. В работе¹⁵² утверждается, что морфология и условия образования гексагонально упорядоченной структуры пор в оксиде алюминия, полученном при анодном окислении алюминия в щавелевой и серной кислотах,¹⁵³ определяются зависимостью коэффициента объемного расширения оксида алюминия от анодирующего напряжения, а также скоростью образования оксида. Нилш с сотр.¹⁵⁴ предположил, что для самоорганизации структуры необходима 10%-ная пористость материала независимо от прочих условий анодирования. Другими словами, возможно получение упорядоченного пористого оксида алюминия с любым размером кристаллической ячейки, если приложенное напряжение и уровень pH электролита удовлетворяют правилу 10%-ной пористости. В настоящее время важнейшим фактором формирования упорядоченной пористой структуры считают разность плотностей оксида алюминия и металлического алюминия. Так как плотность оксида ($\sim 3900 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) значительно превышает плотность чистого алюминия ($2698 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$), а электрохимическое окисление происходит лишь в тонком слое на границе оксидная пленка/металл, то увеличение плотности приводит к формированию упорядоченной пористой структуры.

Недавний всплеск интереса к исследованию пористого оксида алюминия связан с появлением работы¹⁵⁵, в которой описано получение высокоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия методом двухстадийного окисления. Сначала в результате анодного окисления высокочистого алюминия в 0.3 М растворе щавелевой кислоты при постоянном напряжении 40 В и температуре 0°C в течение 160 ч получали оксид алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой на нижней границе пленки. Последующее селективное растворение пленки в смеси 85%-ной H_3PO_4 ($35 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$) и CrO_3 ($20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$)¹⁵⁶ при температуре 80°C приводило к образованию алюминия с высокой упорядоченностью пор на поверхности. Второе анодное окисление алюминия с такой шероховатой поверхностью приводило к оксиду с высокоупорядоченной структурой нанопор. Такой оксид алюминия может быть использован в качестве нанореактора.

На рис. 22 представлена типичная структура пористого оксида алюминия, полученного методом двухстадийного анодного окисления. Данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о гексагональной упаковке нанопор. Средний диаметр пор составляет 36 нм, а расстояние между центрами пор ~ 90 нм. Поперечное сечение пористой структуры (см. врезку на рис. 22) демонстрирует формирование так называемого «барьерного слоя» толщиной ~ 30 нм с периодичной шероховатостью поверх-

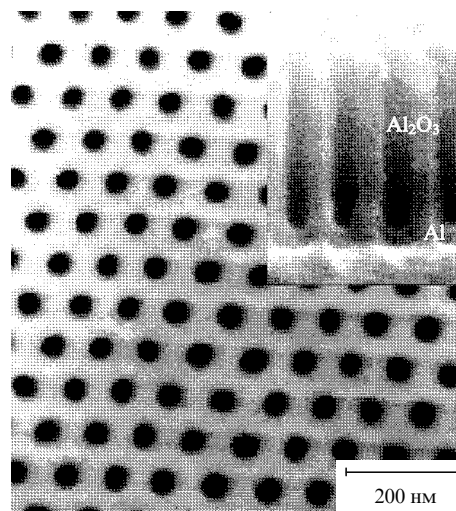


Рис. 22. Типичная структура пористого оксида алюминия, полученного методом двухстадийного анодного окисления. На врезке — поперечное сечение пленки.

ности подложки алюминия. Соседние поры разделены боковыми стенками толщиной ~ 50 нм.

Выбор кислоты, в которой проводят анодное окисление поверхности алюминия, определяет размер и геометрическое расположение нанопор. Анодирующее напряжение (V_a), приводящее к образованию пористого оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор, также зависит от выбора кислоты.

Кислота	V_a , В	$D_{\text{поры}}$, нм	$D_{\text{ячейки}}$, нм
H_2SO_4	25–27	> 13	~ 55
$(\text{COOH})_2$	40	> 25	~ 90
H_3PO_4	195	> 200	~ 500

Зависимость среднего размера ячейки и диаметра пор кристаллической ячейки от напряжения анодного окисления при использовании щавелевой кислоты в качестве электролита представлена на рис. 23.¹⁵⁷ Максимальная упорядоченность пор достигается при напряжении 40 В. Упорядоченность увеличивается при увеличении продолжительности первого анодного окисления и концентрации кислоты. В работах^{158, 159} изучены условия процессов самоорганизации пористой структуры оксида алюминия при анодном окислении алюминия в серной и фосфорной кислотах.

Дополнительное травление полученного пористого материала в соответствующих кислотах позволяет расширить поры. Размеры ячейки пористого оксида алюминия немного различаются в зависимости от используемого электролита (при одинаковом напряжении). Так, при напряжении 30–40 В размер ячейки оксида алюминия, полученного при анодном окислении в серной кислоте, немного меньше, чем у полученного в щавелевой кислоте.

Японские исследователи^{160, 161} осуществляли контроль за образованием мезопор путем предварительной подготовки исходной поверхности алюминия. С этой целью на поверхность алюминия наносили периодические механические дефекты (прессованием алюминия с шаблоном из карбида кремния, имеющего заданную периодичность поверхности на мезоуровне). Пресс-форму готовили с использованием методов литографии и сухого травления. Такой подход позволил получить хорошо упорядоченную (по глубине) структуру пор (область упорядочения — 1 мм).

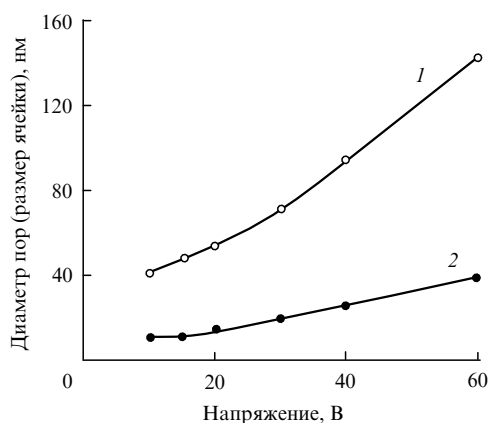


Рис. 23. Зависимость среднего размера ячейки (1) и диаметра пор (2) от напряжения анодного окисления в растворе щавелевой кислоты.¹⁵⁷

Другой способ предварительной подготовки поверхности заключается в использовании иглы атомно-силового микроскопа (АСМ) для нанесения дефектов на поверхность алюминия.¹⁶² С применением алмазного наконечника удалось создать на поверхности Al периодические углубления с заданными глубиной и геометрическим расположением. Данный метод позволяет варьировать структуру мезопор в широких пределах. В частности, с его помощью был получен тонкий слой оксида алюминия с тетрагональной упаковкой пор. (С увеличением толщины оксидного покрытия пористая структура стремится к организации гексагональной упаковки пор с расстоянием между центрами пор ~ 90 нм.) Изучено влияние расстояния между соседними дефектами на организацию пористой структуры. Показана возможность варьирования упаковки пор в области расстояний между соседними порами от 65 до ~ 100 нм при постоянном напряжении анодирования 40 В. Найдено, что достаточно даже малого механического напряжения ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Н) для контролируемого образования мезопор данным методом.

Оксид алюминия с упорядоченной структурой мезопор был использован для получения различных наноматериалов. Пленки пористого оксида алюминия применяются как маски при травлении соответствующих материалов, в качестве темплата при изготовлении полимерного «отпечатка», а также в качестве пористых матриц для внедрения функциональных материалов методами электрохимического, золь-гель- и CVD-осаждения.

В качестве примера первого процесса приведем ионное или плазменное травление полупроводниковых материалов. В этом случае пористая структура оксида алюминия переносится на подложку с достаточно высокой репродуктивностью.^{163–165} Близким процессом является изготовление «отпечатка» пористой структуры на металлических подложках путем полимеризации полиметилметакрилата в порах оксида алюминия с последующим растворением оксида алюминия и напылением металла (в этом случае пористый оксид алюминия играет роль темплата).¹⁵⁵ Введение функциональных компонентов в мезопоры оксидной матрицы алюминия методами электрохимического, золь-гель- или CVD-осаждения — наиболее распространенный способ получения нанокомпозитов.

Исследования магнитных материалов на основе пористого оксида алюминия были начаты четверть века назад.^{166–168} Их главной целью было создание магнитных материалов, характеризующихся сверхвысокой плотностью записи. Плотность записи на современных носителях информации достигает $80 \text{ Гб} \cdot \text{дюйм}^{-2}$, и тенденция роста емкости носителей информации сохраняется уже на протяжении четырех десятилетий. В настоящее время изучается возможность

создания материалов с плотностью записи, превышающей $1 \text{ Тб} \cdot \text{дюйм}^{-2}$.

Одним из наиболее перспективных магнитных материалов является массив плотноупакованных магнитных наночастиц FePt (рис. 24),^{169,170} однако такие частицы при размерах порядка 5–10 нм находятся в суперпарамагнитном состоянии и, соответственно, обладают нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Получить упорядоченную структуру сильно анизотропных наночастиц не удастся. Свободные наночастицы FePt, как правило, нестабильны, склонны к агрегации, что приводит к необходимости создания поверхностного защитного слоя, который, естественно, снижает перспективность использования таких структур в качестве носителей информации.

Можно было предположить, что магнитные нанонити, внедренные в пористую матрицу оксида алюминия, будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к современным носителям информации. Простота формирования структур, обладающих высокой геометрической анизотропией в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, делает пористый оксид алюминия весьма перспективным для создания магнитных материалов. Имеются многочисленные публикации, посвященные синтезу и исследованию наночастиц никеля,^{171–176} железа,^{172,175,177,178} кобальта,^{172,175,179–181} платинидов,¹⁷³ свинца¹⁷⁸ и таких сплавов, как CoFe¹⁸² и NiCo.¹⁸³

Наиболее эффективными методами синтеза металлов в матрице пористого оксида алюминия являются импульсное и электроосаждение при переменном токе (при осаждении постоянным током возникают пробой двойного электрического слоя, что приводит к образованию крупных частиц на поверхности оксида алюминия). При использовании метода электроосаждения функциональных материалов в поры оксида алюминия исследователи сталкиваются с серьезной проблемой, связанной с существованием барьерного слоя Al_2O_3 между подложкой из алюминия и нижней границей поры. Поэтому были разработаны различные методы удаления барьерного слоя.^{171,184} Наиболее эффективным признан метод уменьшения толщины барьерного слоя путем последовательного снижения анодного потенциала.¹⁶⁶ Еще одна проблема состоит в том, что образование наночастиц происходит на границе раздела пористой структуры и подложки, а диффузия ионов раствора к этой границе затруднена, в связи с этим важную роль в процессе электроосаждения играет время между последующими импульсами осаждения.¹⁷¹

Магнитные нанонити Co диаметром от 10 до 60 нм с расстоянием между соседними нитями от 60 до 120 нм (рис. 25,а) были получены с использованием матрицы пористого оксида алюминия, синтезированного анодным окислением в щавелевой или серной кислоте. Исследование поперечного сечения массива нанонитей методом ПЭМВР

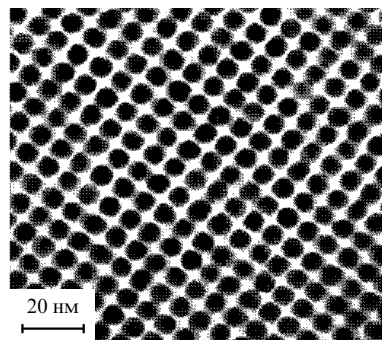


Рис. 24. Массив плотноупакованных магнитных наночастиц FePt.¹⁷⁰

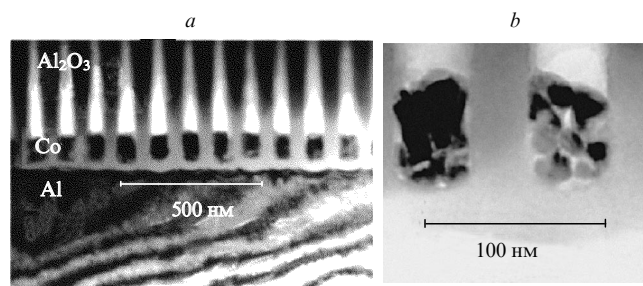


Рис. 25. Поперечное сечение массива магнитных частиц кобальта в матрице пористого оксида алюминия (*a*, *b* - различное увеличение).⁷⁹

показало, что нити состоят из частично агрегированных наночастиц кобальта (рис. 25, *b*).⁷⁹

Большим преимуществом использования оксидной матрицы алюминия в качестве нанореактора является возможность получения ферромагнитных нитей различной длины за счет варьирования продолжительности электроосаждения. На рис. 26 приведены кривые перемагничивания для нанонитей Co длиной 5, 60 и 220 нм соответственно. Существуют явные различия в магнитной анизотропии таких нитей: нити Co длиной ~5 нм обладают предпочтительной анизотропией в плоскости подложки, в то время как более длинные нити (220 нм) характеризуются анизотропией в перпендикулярном к подложке направлении. Таким образом, магнитная анизотропия ферромагнитных нитей в основном определяется формой частиц, причем такое поведение характерно для всех ферромагнитных соединений. Для нитей железа существует критический диаметр, которому отвечает максимум коэрцитивной силы (2640 Э) при комнатной темпера-

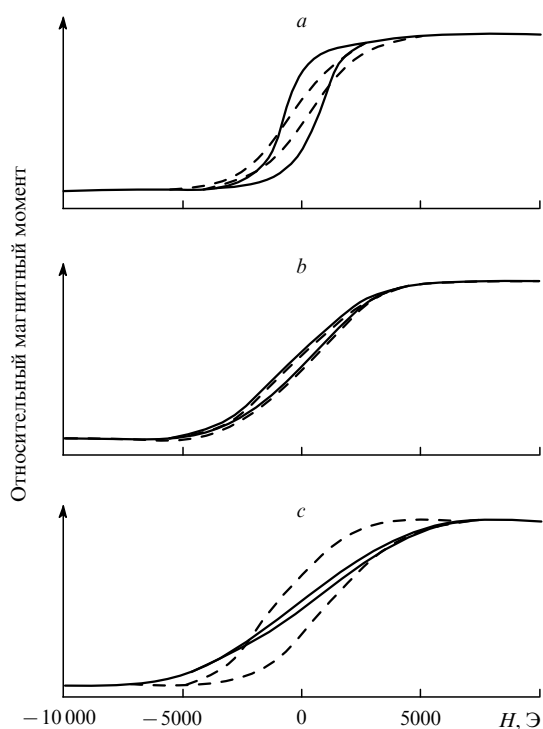


Рис. 26. Кривые перемагничивания нанонитей кобальта длиной 5 (*a*), 60 (*b*) и 220 нм (*c*) в матрице пористого оксида алюминия (непрерывная линия — поле направлено перпендикулярно плоскости подложки, штриховая линия — поле направлено параллельно плоскости подложки).

туре¹⁷⁷ (при температуре 5 К максимума на зависимости коэрцитивной силы от диаметра нитей обнаружено не было).

В системе $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ ($0 < x < 1$), полученной контролируемым электроосаждением компонентов,¹⁸² наблюдался переход от кристаллической структуры *bcc* (содержание Co ~33%) к смешанной структуре *hcp* и *fcc* (содержание кобальта ~67%). Тем не менее значения коэрцитивной силы оказались фактически одинаковыми для нанонитей диаметром 9 нм обоих составов: ~2900 Э (для $\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}$) и ~2850 Э (для $\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.67}$). Таким образом, основными факторами, обуславливающими магнитные характеристики ферромагнитных частиц в нанометровом диапазоне, являются размер и анизотропия формы наночастиц. Уменьшение диаметра нанонитей до 9 нм не приводит к появлению суперпарамагнетизма. Расчеты показывают, что для достижения плотности записи информации порядка $1 \text{ Тб} \cdot \text{дюйм}^{-2}$ расстояние между соседними нанонитями не должно превышать 25 нм. К настоящему времени достичь такой плотности не удалось.

Оптические наноструктурированные материалы на основе пористого оксида алюминия вызывают огромный интерес еще и в связи с тем, что проявляют высокую интенсивность люминесценции. Хотя размеры пор в мезопористом оксиде алюминия превышают характеристический размер, необходимый для проявления эффекта размерного квантования, тем не менее он обладает хорошими люминесцентными свойствами, не свойственными объемным материалам. В первую очередь, сам пористый оксид алюминия обладает люминесценцией в голубой области спектра с максимумом интенсивности при 460 нм.¹⁸⁵ Наличие такой полосы испускания связано с возникновением ионизованных кислородных вакансий (F^+ -центров) в сильно дефектной пористой структуре. Интенсивность эмиссии можно еще больше увеличить отжигом пленки при повышенной температуре.

Высокие интенсивности испускания наблюдали при заполнении структуры мезопористого оксида алюминия оксидом цинка. Наночастицы ZnO в матрице синтезировали гидролизом $\text{Zn}(\text{OBU})_2$ в водной среде.¹⁸⁶ Максимум интенсивности люминесценции наночастиц оксида цинка в матрице (485 нм) приблизительно совпадает с максимумом излучения чистого наноструктурированного ZnO, однако интенсивность эмиссии наночастиц ZnO, внедренных в матрицу пористого оксида алюминия, почти в 20 раз выше, что, по-видимому, обусловлено увеличением числа ионизованных кислородных вакансий в наночастицах ZnO, находящихся внутри пор оксида алюминия.

Известны работы по получению оптически активных нанонитей CdS (электроосаждение)¹⁸⁷ и Bi_2Te_3 ,¹⁸⁸ оксида титана, допированного тербием или эрбием (золь-гель-метод),^{189, 190} наночастиц GaN (золь-гель-метод),^{164, 191} красителей родамин 6G, 8-гидроксихинолина алюминия¹⁹² в матрице пористого оксида алюминия. В работе¹⁸⁴ предложено использовать пористый оксид алюминия для изготовления электролюминесцентных материалов, причем катодом служила подложка алюминия, анодом — слой проводящего стекла (ITO) (оптически активный компонент располагался в порах). Все эти исследования свидетельствуют о перспективности применения наноструктур на основе пленок пористого оксида алюминия в качестве электролюминесцентных материалов.

Еще одно применение пористого оксида алюминия связано с получением двумерных фотонных кристаллов. Известно, что формирование фотонной запрещенной зоны возможно только при наличии высокоупорядоченной пористой структуры на достаточно больших участках. В связи с этим в последние годы развивается технология предтекстурирования алюминия с последующим анодным окислением.^{157, 160, 161} Этот подход позволил получить двумерные фотонные кристаллы с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра.^{193–197}

Пористый оксид алюминия можно использовать для создания полевых эмиттеров на основе углеродных нанотрубок. Для этого проводят электрохимическое осаждение наночастиц металлического кобальта в порах оксида алюминия (частицы кобальта являются катализаторами роста углеродных нанотрубок или нанотрубок нитрида углерода).^{198–205} Микрофотография такого эмиттера приведена на рис. 27.

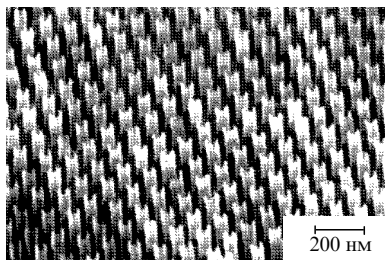


Рис. 27. Микрофотография полевого эмиттера на основе углеродных нанотрубок, синтезированных в порах оксида алюминия (сканирующий режим).

Пленки пористого оксида алюминия перспективны и как мембранные материалы. Транспорт ионов лития²⁰⁶ и других одно-, двух-²⁰⁷ и трехвалентных катионов²⁰⁸ зависит от диаметра пор, pH среды и ионной силы раствора, а также от гидравлической проницаемости²⁰⁹ мембран. Хорошо известно, что проводимость пористого оксида алюминия весьма существенно зависит от влажности. В связи с этим была предпринята попытка использовать ячейку, состоящую из образца пористого оксида алюминия, сжатого между металлическими электродами, в качестве сенсора на влажность.²¹⁰ Оказалось, что в диапазоне от 50 до 100 млн⁻¹ наблюдается практически линейная зависимость емкости элемента от влажности воздуха, т.е. такие сенсоры обладают высокой чувствительностью к влажности.

Из рассмотренных выше примеров следует, что пористый оксид алюминия очень перспективен в плане создания на его основе наноматериалов для магнитных устройств хранения информации, электронных устройств, сенсоров и биомембран. В настоящее время ведется разработка методов синтеза пористого оксида алюминия с диаметром пор ≤ 5 нм для изучения эффектов размерного квантования, а также методов получения пористых мембран на твердых полупроводниковых подложках, обладающих высокой механической стабильностью.

3. Получение наночастиц в двумерных нанореакторах

В качестве двумерных нанореакторов целесообразней всего использовать слоистые структуры с переменным размером структурных полостей. В таких соединениях слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что позволяет легко изменять размер межслоевого пространства. Кроме того, слоистая структура позволяет значительно ускорить диффузию газов в межслоевом пространстве и тем самым облегчить химическую модификацию слоистых соединений.^{211, 212}

Опубликовано несколько десятков работ, посвященных синтезу нанокомпозитов с использованием слоистых матриц (см., например, работы^{213–219}). Наиболее широко применяются соединения с отрицательно заряженными слоями и катионами в межслоевом пространстве — алюмосиликаты. Однако такие соединения, как правило, нестехиометричны, сильно гидратированы и имеют сшивки между слоями, что существенно усложняет синтез наноматериалов с их использованием и негативно сказывается на воспроизводимости результатов.^{220, 221} Естественно, все это препятствует систе-

матическому изучению механизмов формирования наноструктур в слоистой матрице.

а. Слоистые двойные гидроксиды

Наиболее распространенными двумерными нанореакторами являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) состава $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2[X_{x/n}^{n-} \cdot m H_2O]$ (X — анион).²²² К настоящему времени получены соединения с $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$ и $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, V^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}$ (см. работы^{223–230}). Как правило, радиусы катионов M^{2+} и M^{3+} , участвующих в формировании слоистой структуры, не должны отличаться больше, чем в полтора раза.²³¹ В качестве аниона X^{n-} может выступать практически любой анион или анионный комплекс.²³² Структура СДГ представляет собой систему из положительно заряженных гидроксидных слоев $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$ и анионов, находящихся в межслоевом пространстве (рис. 28).^{233, 234} Помимо анионов в межслоевом пространстве часто присутствуют лабильные молекулы воды.²³⁵ Структура СДГ в целом стабильна за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженными гидроксидными слоями и межслоевыми анионами, несущими отрицательный заряд.

Известны также СДГ состава $Li_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2 \cdot [X_{(2x-1)/n}^{n-} \cdot m H_2O]$ ($x > 0.5$)²³⁶ и $M_{1-x}^{2+}M_x^{4+}(OH)_2[X_{2x/n}^{n-} \cdot m H_2O]$, где $M^{4+} = Zr^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Se^{4+}$ (см. работы^{237, 238}). Кроме того, синтезированы замещенные слоистые гидроксиды, содержащие несколько катионов в степенях окисления 2+ и (или) 3+, например $M_{1-x-y}^{2+}(M')_y^{2+}M_x^{3+}(OH)_2[X_{x/n}^{n-} \cdot m H_2O]$ или $M_{1-x-y}^{2+}M_x^{3+}(M')_y^{3+}(OH)_2[X_{(x+y)/n}^{n-} \cdot m H_2O]$.^{239–241}

Подавляющее большинство СДГ кристаллизуется в тригональной (ромбоэдрической) сингонии. Такую структуру имеет гидроталькит — природный минерал состава $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3 \cdot 4 H_2O]$. Соединения с общей формулой $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2[X_{x/n}^{n-} \cdot m H_2O]$ с ромбоэдрической ячейкой носят названия СДГ гидроталькитного ряда. В лабораторных условиях получены образцы со структурой гидроталькита с $x = 0.05 \div 0.4$ и $m = 0 \div 2$.

Следует отметить, что расположение анионов в межслоевом пространстве может быть различным.^{232, 242, 243} Так, при синтезе СДГ с интеркалированными полиоксометаллатами, обладающими цилиндрической симметрией, могут образоваться два типа структур — с параллельным и перпендикулярным расположением анионов по отношению к гидроксидным слоям.²⁴⁴ Как правило, анионы располагаются в межслоевом пространстве таким образом, чтобы минимизировать его размер. Однако по мере роста соотношения $M^{3+} : M^{2+}$ растет положительный заряд гидроксидных слоев, и для его компенсации необходимо большее количество анионов. Если заряд анионов мал, то они могут не разместиться в межслоевом пространстве по чисто геометрическим соображениям. Поэтому при увеличении концентрации анионов в межслоевом пространстве им необходимо группироваться в структуры с более плотной упаковкой. Это достигается либо расположением цилиндрических анионов перпендикулярно гидроксидным слоям, либо расположением анионов в межслоевом пространстве в два слоя параллельно гидроксидным слоям, что в любом случае приводит к увеличению межслоевого расстояния. Как правило, зная величину параметра ячейки c и размеры аниона, можно точно определить, какой тип структуры реализуется в том или ином случае.²⁴⁵

Слоистые двойные гидраты обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов. Одним из таких свойств является устойчивость слоистой структуры СДГ в широком диапазоне изменения размеров катионов и анионов. Так, получены образцы Mg-Al-СДГ, содержащие в межслоевом пространстве разнообразные

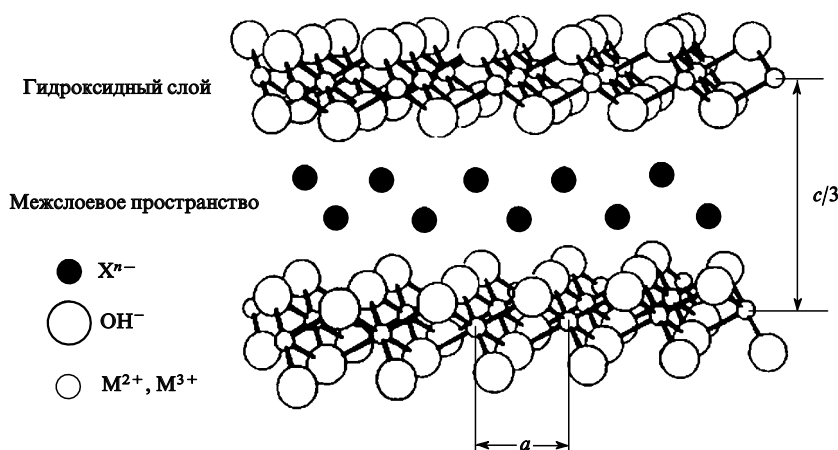


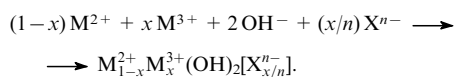
Рис. 28. Структура слоистых двойных гидроксидов.

анионы с размерами от 0.3 до 5 нм. Кроме того, количество анионов, присутствующих в межслоевом пространстве СДГ, определяется соотношением $M^{2+} : M^{3+}$, которое легко поддается контролю при синтезе. Это позволяет получать СДГ заданного стехиометрического состава, а следовательно, варьировать концентрацию реакционных центров в матрице.

Другим важным свойством является термостабильность СДГ (термическое разложение СДГ протекает с сохранением их слоистой структуры). Это позволяет проводить химические реакции с участием анионов межслоевого пространства при повышенных температурах (например, восстановление водородом, необходимое для получения магнитных нанокмпозитов) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакционную зону.

Указанные свойства открывают широкие возможности для химического дизайна нанокмпозитных материалов на основе СДГ. Во-первых, широкий выбор катионов позволяет подобрать такую матрицу, которая удовлетворяла бы всему комплексу свойств, предъявляемых к материалу. Например, для синтеза магнитных наноматериалов можно подобрать диамагнитную матрицу, а для получения оптических нанокмпозитов — оптически прозрачную в определенной области спектра. Во-вторых, варьируя соотношение катионов $M^{2+} : M^{3+}$ (т.е. значение x), а также выбирая определенный анионный комплекс и метод химической модификации, можно изменять размеры и форму наночастиц в широких пределах.

Основным методом синтеза СДГ является соосаждение гидроксидов металлов M^{2+} и M^{3+} из растворов их солей щелочью при контролируемом значении pH.²⁴⁶ Для получения СДГ с определенными анионами в межслоевом пространстве соосаждение проводят в присутствии этих анионов в исходном растворе:

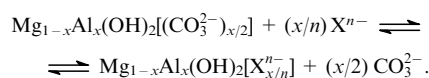


При этом необходимо учитывать, что при наличии в растворе двух или более типов анионов будет происходить преимущественное внедрение одного из них.²⁴⁷ Эту способность анионов избирательно внедряться в межслоевое пространство часто называют константой избирательной интеркаляции аниона. Она зависит как от природы СДГ, так и от условий их синтеза (pH, температура).

Для получения СДГ с различными анионами в межслоевом пространстве применяют несколько методик. В качестве исходных соединений обычно используют СДГ в карбонатной или хлоридной форме.

Соосаждение в присутствии заданного аниона (этот метод описан выше). Данный метод весьма прост в реализации, однако он не позволяет получать СДГ, содержащие только один тип анионов в межслоевом пространстве. Поэтому его используют только в тех случаях, когда заданный анион имеет высокое значение константы избирательной интеркаляции.

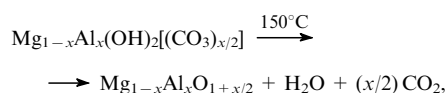
Прямой обмен анионов. В основе этого метода лежат анионообменные свойства СДГ.²⁴⁸ Если гидроталькит (карбонатная форма СДГ) поместить в раствор, содержащий требуемый анион X^{n-} , то происходит обмен карбонат-ионов на X^{n-} , т.е. интеркаляция требуемого аниона в межслоевое пространство:

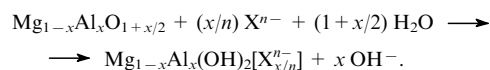


Поскольку анионы CO_3^{2-} обладают высокой константой избирательной интеркаляции, то для их полного замещения необходимо проводить многократную обработку гидроталькита раствором X^{n-} (см. работу²⁴⁹). Основными достоинствами ионообменного метода являются его простота и возможность получать практически чистые анион-замещенные СДГ. Однако при использовании метода ионного обмена не удастся получить СДГ с анионами большого размера, которые, как правило, имеют низкие значения константы избирательной интеркаляции. Согласно данным²⁵⁰, анионный обмен практически невозможен, если размер X^{n-} превышает 0.6–0.7 нм.

Для синтеза СДГ, содержащих крупные анионные комплексы, методом анионного обмена используют ультразвук. Так, в работах^{251, 252} описано получение Mg-Al- и Zn-Al-СДГ, содержащих анионные комплексы гетерополиметаллатов размером до 1.5 нм, обменом анионов NO_3^- на соответствующие анионные комплексы при воздействии на систему ультразвука.

Взаимодействие раствора X^{n-} со слоистыми двойными оксидами (СДО). Метод основан на так называемом «эффекте памяти», которым обладают СДО, получаемые термическим разложением СДГ. Этот эффект был обнаружен авторами работы²⁵³, которые показали, что при обработке Mg-Al-СДО разбавленным раствором какой-либо соли происходит их гидратация с образованием СДГ, причем в межслоевое пространство внедряются анионы, содержащиеся в растворе:²⁵⁴





«Расплавный» метод основан на интеркаляции анионов карбоновых кислот в СДГ. С этой целью смесь твердой карбоновой кислоты и гидроталькита (или соответствующего СДО) нагревали со скоростью не более $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ до температуры, на $\sim 10^\circ\text{C}$ превышающей температуру плавления кислоты.²⁵⁵ Смесь термостатировали при этой температуре в течение 8 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $\sim 10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Многие функциональные свойства материалов на основе СДГ связаны с особыми свойствами интеркалированных в них анионов. Так, высокая активность катализаторов на основе СДГ обычно вызвана каталитическими свойствами интеркалированных ионов или продуктов их термического разложения. Спектр свойств, обусловленных присутствием интеркалированных анионов, очень широк. В зависимости от природы аниона СДГ могут проявлять разнообразные магнитные, оптические и электрофизические свойства. Так, наличие полимерных анионов в межслоевом пространстве вызывает появление необычных вязко-упругих свойств.^{248, 256}

В силу достаточно большого межслоевого расстояния в СДГ диффузия газов в объем протекает довольно быстро. Это свойство очень важно при создании катализаторов и сенсорных материалов с малым временем отклика. Кроме того, большое межслоевое расстояние позволяет осуществлять химическую модификацию СДГ при помощи различных газообразных реагентов без разрушения слоистой структуры.

Слоистые двойные гидроксиды широко применяются в качестве катализаторов различных органических реакций. Чаще всего используют СДГ гидроталькитного ряда с интеркалированными в них ионами полиоксометаллатов или Ni-содержащие СДГ, полученные в результате термического разложения или восстановления различных никелатов водородом до металлического никеля.^{257–259}

В работе²⁶⁰ описан катализатор реакции гидрогенизации, полученный при восстановлении водородом ($T = 700^\circ\text{C}$) соединения $\text{Ni}_{2.82}\text{Al}(\text{OH})_{7.64}[(\text{NO}_3)_{0.17}(\text{CO}_3)_{0.41} \cdot 2.46 \text{H}_2\text{O}]$. Он представляет собой композит, состоящий из частиц металлического никеля и Al_2O_3 размером несколько сотен нанометров. Данный катализатор в настоящее время является одним из лучших никелевых катализаторов процессов гидрирования.²⁶¹

Имеется несколько причин, объясняющих популярность катализаторов на основе СДГ. Во-первых, благодаря высокой удельной поверхности и наличию достаточно широкого межслоевого пространства они обладают высокой каталитической активностью. Во-вторых, гидроксидная матрица является инертным носителем для полиоксометаллатов и не оказывает деградирующего влияния на их каталитические свойства в течение всего срока службы катализаторов. В-третьих, и гидроталькитные СДГ-катализаторы в полиоксометаллатной форме, и Ni-содержащие СДГ-катализаторы могут эксплуатироваться при температурах до 800°C без потери каталитических свойств и без существенного уменьшения величины удельной поверхности. Наконец, каталитические центры (полиоксометаллаты или металлический никель) в таких катализаторах распределены очень равномерно по объему, что увеличивает относительную каталитическую активность на единицу массы. Кроме того, получение катализаторов на основе СДГ не представляет особых трудностей. Так, СДГ-катализаторы с интеркалированными в них ионами полиоксометаллатов стали достойными конкурентами классических оксидных катализаторов (SiO_2 , Al_2O_3), пропитанных солями различных полиоксометаллатов.^{262–264}

Некоторые СДГ благодаря наличию у них ионной проводимости нашли применение в качестве твердых электро-

литов и электродов.^{265–268} Довольно высокая ионная проводимость СДГ связана с большой подвижностью анионов в межслоевом пространстве. Например, проводимость соединения $\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6[\text{Cl} \cdot m \text{H}_2\text{O}]$ при 17°C составляет $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Замещение хлорид-ионов на многие другие анионы снижает проводимость данного СДГ до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. работу²⁶⁹). Из-за высокой ионной проводимости и слоистой структуры авторы называли такие соединения «квазидвумерными» электролитами. Наличие у СДГ ионной проводимости делает возможным их использование в качестве сенсоров.^{270, 271}

Существование жестких гидроксидных слоев в структуре СДГ, ограничивающих межслоевое пространство, создает условия для синтеза наносистем, сходные с условиями их синтеза в нанореакторах.

Возможность синтеза наноструктур с использованием СДГ изучалась несколькими научными группами. Так, описано получение композита, состоящего из наночастиц сульфида кадмия и твердого раствора сульфидов кадмия и цинка в межслоевом пространстве СДГ.²⁷² В качестве исходного соединения авторы использовали Mg-Al-СДГ с интеркалированным комплексом $\text{Cd}(\text{edta})^{2-}$. Последний получали взаимодействием Mg-Al-СДО с водным раствором, содержащим указанный выше комплекс. К сожалению, используемый авторами комплекс кадмия с ЭДТА был загрязнен нитрат-ионами, которые также интеркалировались в межслоевое пространство. В результате было получено соединение состава $\text{Mg}_{0.654}\text{Al}_{0.346}(\text{OH})_2[\{\text{Cd}(\text{edta})\}_{0.075}(\text{NO}_3)_{0.196} \cdot 1.13 \text{H}_2\text{O}]$.

Размер межслоевого пространства в таком соединении составил 0.285 нм (по данным РФА). Так как это значение отвечало размеру комплекса Cd в плоском четырехкоординированном состоянии (0.280 нм), то авторы предположили, что комплекс $\text{Cd}(\text{edta})^{2-}$ располагается в межплоскостном пространстве параллельно гидроксидным слоям. Сульфидирование замещенного СДГ осуществляли с помощью раствора сульфида натрия. На образование сульфида кадмия указывало изменение окраски СДГ (с белой на желтую) и появление на рентгенограмме рефлексов сульфида кадмия. Так как по данным РФА межплоскостное расстояние СДГ в процессе сульфидирования практически не изменялось, а рефлексы сульфида кадмия имели значительные уширения. Авторы предположили, что сульфид формируется в межслоевом пространстве СДГ виде пластинок, толщина которых не превышает размер межплоскостного расстояния (т.е. 0.285 нм). Однако этот вывод расходится с данными спектротометрического анализа, из которых следует, что край полосы поглощения полученных образцов находится в области $460–480 \text{ нм}$, что соответствует размерам частиц $> 10 \text{ нм}$. По-видимому, этот факт свидетельствует о том, что образование сульфида кадмия, скорее всего, протекает не только в межплоскостном пространстве, но и на поверхности частиц СДГ. Дополнительным доводом в пользу такого заключения служит тот факт, что в процессе сульфидирования неизбежен анионный обмен межплоскостных ионов на сульфид-ионы, находящиеся в растворе. В этом случае сульфидирование деинтеркалированного комплекса кадмия должно протекать непосредственно на поверхности частиц СДГ.

Сато с соавт.^{213, 219, 273–275} получал наноразмерные сульфиды кадмия и цинка, используя другие слоистые соединения, такие как монтмориллонит $((\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}).[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ и $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

Исупов с соавт.^{276–281} изучал процессы термолиза Li-Al-СДГ, содержащих ЭДТА-комплексы некоторых переходных металлов. Им было показано, что при термическом разложении соединений $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\{\text{M}(\text{edta})\}_{0.5} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) в вакууме в оксидной Li-Al-матрице происходит образование наночастиц переходного металла М, причем размер

и морфология наночастиц зависят от выбранного металла и условий разложения.

При термолизе Cu-содержащих СДГ при 400°C происходит образование сферических частиц меди размером 2–5 нм (в межслоевом пространстве матрицы) и 5–80 нм (на поверхности), а при термолизе Ni-содержащих СДГ формируются сферические частицы никеля диаметром ~5 нм с очень узким распределением частиц по размерам, причем увеличение температуры термолиза до 800°C приводит к росту размеров частиц до 15 нм с одновременным уширением распределения. В то же время при термолизе Co-содержащих СДГ при 400–800°C образуются крупные (~100 нм) частицы металла в форме дисков, размер и морфология которых практически не зависят от температуры термолиза. Авторы показали, что восстановление металла в комплексе начинается практически одновременно с окончанием процесса дегидратации слоистой матрицы. Формирование наноразмерных частиц, по их мнению, объясняется влиянием матрицы на процесс восстановления. К сожалению, авторы не сделали никаких выводов о причине изменения зависимости размера и морфологии наночастиц от выбранного металла и условий термолиза. Необходимо отметить, что при разложении СДГ происходит пиролиз органического лиганда с образованием аморфного углерода, что приводит к существенному загрязнению конечного продукта примесями карбидов металлов и потере материалом функциональных свойств.

Процессам формирования СДГ и получению на их основе нанокмпозитов посвящены также работы Третьякова и соотр.^{66, 282–292}

В работах^{286, 291, 292} проведено детальное исследование анизотропии наночастиц железа и никеля, полученных восстановлением анионзамещенных Mg-Al-СДГ различного состава в токе водорода при различных температурах (300–1000°C). На основании данных электронной микроскопии и магнитных измерений были построены диаграммы концентрационной зависимости поперечной и продольной анизотропии образцов, восстановленных при различных температурах (см. работу⁶⁶). Показано, что в данной системе в зависимости от состава исходных анионзамещенных СДГ наблюдается формирование наночастиц металла различной размерности от одномерных до трехмерных. Увеличение содержания комплекса металла в СДГ-матрице приводило к снижению размерности формирующихся наночастиц и к увеличению фактора анизотропии. Необходимо отметить, что температура восстановления практически не влияла на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры восстановления увеличивались лишь средние размеры наночастиц, а их анизотропия изменялась незначительно.

Другим направлением исследований этой группы авторов являлся синтез полупроводниковых наноструктур типа MS/Mg–Al–O (M = Pb, Zn, Cd).^{289, 290, 293, 294} Ими было показано, что метод прямого сульфидирования интеркалированных СДГ комплексов Pb, Zn, Cd в токе сероводорода при комнатной температуре не подходит для синтеза нанокмпозитов MS/СДГ. Поэтому они предложили использовать системы СДГ, в которых образование сульфидов происходит в результате разложения некоторого интеркалированного серосодержащего комплекса металла. В качестве таких комплексов были использованы тиосульфатные, тиоцианатные и диэтилдитиокарбаматные соединения Pb, Zn, Cd. Разложение последних ($T_{\text{разл}} < 200^\circ\text{C}$)[†] в межслоевом пространстве протекало без разрушения структуры СДГ.

[†] Следует отметить, что в этом случае слоистая структура СДГ гораздо сильнее влияет на формирование полупроводниковых наночастиц, чем при синтезе магнитных нанокмпозитов восстановлением при температурах, значительно превышающих температуру разрушения структуры СДГ.

Так, нанокмпозиты PbS/СДГ получали в результате термического (100–200°C) или фотохимического (УФ-облучение при 77 К) разложения $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8[\{\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}_{0.5} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$.²⁹⁰

Большое внимание было уделено оптическим свойствам полученных продуктов. С помощью спектроскопии высокого разрешения в видимой и УФ-области спектра показано, что край полосы поглощения для образцов PbS/СДГ, полученных термическим разложением, находится в интервале 500–750 нм. С ростом температуры отжига край полосы поглощения смещается в длинноволновую область, что указывает на увеличение размера частиц. Расчеты показали, что размеры частиц изменяются незначительно и лежат в интервале 3–5 нм для всех полученных образцов. В то же время спектр поглощения образца, полученного УФ-облучением, имеет дополнительные максимумы при ~580, ~400 и ~300 нм (рис. 29) (для сравнения на рис. 29 приведены спектры образца, полученного термическим разложением (штриховая линия)). Такие значения хорошо согласуются с экситонными переходами $1\text{S}_e - 1\text{S}_h$, $1\text{S}_e - 1\text{P}_h$ и $1\text{S}_h - 1\text{P}_e$ сульфида свинца.

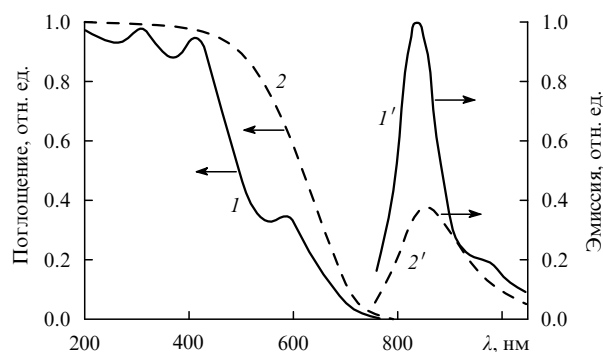


Рис. 29. Спектры поглощения (1, 2) и фотолуминесценции (1', 2') нанокмпозитов PbS/СДГ, полученных термическим разложением при 200°C (штриховая линия) и УФ-облучением (сплошная линия).²⁹⁰

Эти переходы обычно не наблюдают в спектрах PbS, однако они появляются в спектрах золя PbS, синтезированного в присутствии поливинилового спирта.²⁹⁵ Подобные спектры были также получены для наночастиц сульфида свинца, стабилизированных молекулами белков.²⁹⁶ Считается, что появление запрещенных экситонных переходов в спектрах PbS связано с модификацией поверхности наночастиц.

Спектры фотолуминесценции образцов, полученных отжигом при 200°C и УФ-фотолизом, приведены в правой части рис. 29. Каждый спектр характеризуется наличием двух пиков при $\lambda = 840$ и $910\text{--}940$ нм: первый отвечает люминесцентному переходу через запрещенную зону, а второй — переходу через энергетические уровни, образованные дефектами на поверхности. Необходимо отметить, что интегральная интенсивность пика люминесценции основного состояния (переход через запрещенную зону) образца, полученного УФ-облучением, примерно в 4 раза превышает интенсивность пика образца, полученного отжигом при $T = 200^\circ\text{C}$, что свидетельствует о повышении квантового выхода люминесценции.

Продукты термического и УФ-разложения СДГ с интеркалированными ионами $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ были изучены с помощью ПЭМВР.²⁹⁰ Детальное исследование показало, что в образце, синтезированном УФ-фотолизом, наночастицы PbS имеют аморфную оболочку, в то время как в образце, полученном термическим разложением при 200°C, такой оболочки нет (рис. 30). По мнению авторов, оболочка

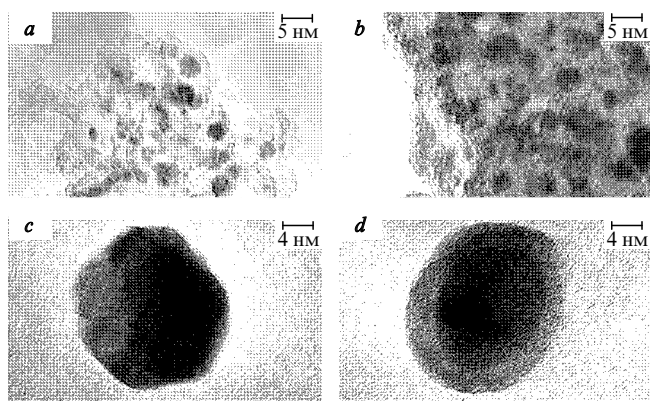


Рис. 30. Электронные микрофотографии высокого разрешения наночастиц PbS в матрице СДГ, полученных термическим разложением при 200°C (a) и УФ-облучением (b) (c, d — детали микрофотографии наиболее крупных частиц).²⁹⁰

состоит из аморфной серы, которая формируется в результате УФ-разложения тиосульфатного комплекса при низкой температуре; отсутствие такой оболочки у образца, полученного термическим разложением, объясняется плавлением элементарной серы ($T_{пл} = 119^\circ\text{C}$). Скорее всего, именно наличие аморфной оболочки у наночастиц сульфида свинца объясняет появление экситонных переходов в спектрах поглощения и возрастание интенсивности фотолюминесценции.

Необходимо отметить, что оптические свойства полупроводниковых наночастиц зависят не только от их состава, структуры и размера, но и от состояния поверхности. Было показано, что многие дефекты на поверхности наночастиц (например, посторонние адсорбированные атомы или точечные дефекты структуры) могут выступать в роли потенциальных ям или барьеров для дырок и электронов.¹⁵ Как следствие, происходит изменение зонной структуры и деградация оптических свойств наносистемы, причем эти изменения тем чувствительнее к дефектам, чем меньше размер частиц. Чтобы такие изменения не происходили, используют процесс пассивации, позволяющий связать поверхностные атомы с атомами другого вещества, у которого ширина запрещенной зоны выше.^{297, 298} Другими словами, частицы покрывают слоем инертного соединения и получают так называемые «core-shell» (ядро в оболочке) наночастицы. Это значительно улучшает оптические свойства наночастиц, приближая их к свойствам изолированных нанокластеров.

Особенно ярко эффект пассивации проявляется при рассмотрении люминесцентных свойств наносистем.²⁹⁹ Так, для покрытых оболочкой наночастиц сульфида или селенида кадмия удается значительно (почти на порядок) увеличить квантовый выход люминесценции по сравнению со свободными наночастицами.^{300, 301} Согласно литературным данным, получение наночастиц в оболочке — достаточно сложная и многостадийная задача. Авторам же удалось, используя анионзамещенные СДГ, получить наночастицы в оболочке в одну стадию. Интерес к «core-shell» системам связан, в первую очередь с тем, что присутствие оболочки из полупроводника с большой шириной запрещенной зоны или диэлектрика приводит к «залечиванию» большей части поверхностных дефектов и к резкому увеличению квантового выхода люминесценции. Поэтому наночастицы в оболочке перспективны для создания лазеров на квантовых точках с перестраиваемой длиной волны и высокой мощностью генерации.

Еще одной особенностью СДГ является возможность деструкции слоистой структуры на отдельные гидроксидные слои. Так, при взаимодействии додецилсульфатзамещенного Zn-Al-СДГ ($\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0.33} \cdot 2.1 \text{H}_2\text{O}]$) с

бутиловым спиртом при 120°C в течение суток происходит разрушение слоистой структуры с образованием коллоидного раствора,^{302, 303} в котором индивидуальные гидроксидные слои окружены ионами ПАВ. При встряхивании такого раствора с водными растворами солей происходит седиментация, в результате которой слоистая структура СДГ восстанавливается (реструктуризация слоистой структуры). При этом в межслоевое пространство включаются анионы, находящиеся в растворе. В работе³⁰⁴ описана деструкция слоистой структуры Mg-Al-СДГ, содержащей в межслоевом пространстве анионы глицина, под воздействием формамида. Отмечается, что процесс протекает достаточно быстро даже при комнатной температуре.

Изучение обратимой реструктуризации СДГ на примере предварительно деструктурированного образца $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot m \text{H}_2\text{O}]$ показало, что в воде или водных растворах происходит полное восстановление слоистой структуры деструктурированного образца СДГ.

Процесс обратимой деструкции СДГ на гидроксидные слои может оказаться достаточно перспективным для синтеза нанокompозитных материалов. Можно предположить, что при реструктуризации коллоидного раствора СДГ-частиц, содержащего наночастицы, последние будут встраиваться в межслоевое пространство СДГ. Так, при взаимодействии коллоидного раствора додецилсульфатзамещенного СДГ в хлороформе с золом PbS был получен нанокompозит PbS/СДГ.²⁸⁹ Образовавшиеся в матрице слоистого двойного гидроксида наночастицы PbS имеют размер 3–8 нм, причем значительные уширения (00l) рефлексов СДГ и низкая интенсивность других рефлексов свидетельствуют о нарушении взаимного расположения гидроксидных слоев, что связано с интеркаляцией наночастиц PbS в межслоевое пространство. Доступность исходных реагентов, простота осуществления и дешевизна синтеза, легкость контроля количественного состава промежуточных реагентов и конечных продуктов, а также возможность введения в структуру СДГ разнообразных катионов и анионов делают данный метод весьма перспективным для получения практически любого класса функциональных нанокompозитов.

* * *

В заключение отметим, что использование нанореакторов открывает широкие возможности для дизайна функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими характеристиками, которые могут найти применение в самых разных областях науки и технологии (например, в магнитных устройствах хранения информации, электронных устройствах, сенсорах, катализаторах, мембранных материалах и т.д.). Твердотельная матрица позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение таких материалов.

Обзор подготовлен при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32182) и программы «Государственная поддержка ведущих научных школ РФ» (проект НШ-2033.2003.3).

Литература

1. *Nanostructure Science and Technology: a Worldwide Study.* (Eds R.W.Siegel, E.Hu, M.C.Roco). NSTC, Washington, DC, 2001
2. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Нанокристаллические материалы.* Физматлит, Москва, 2000
3. *Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom.* (Ed. M.C.Roco). American Chemical Society, Washington, DC, 2000
4. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.* (Eds A.S.Edelstein, R.S.Cammarata). Institute of Physics, Bristol, 1998
5. M.Rieth, W.Schommers, S.Baskoutas. *Mod. Phys. Lett. B*, **14**, 621 (2000)

6. И.П.Суздаlev, П.И.Суздаlev. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
7. K.E.Drexler. *Nanosystems, Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. Wiley-Interscience, New York, 1992
8. Р.А.Андреевский, А.М.Глезер. *Физика металлов и металло-ведение*, **89**, 91 (2000)
9. C.Suryanarayana. *Bull. Mater. Sci.*, **17**, 307 (1994)
10. R.W.Siegel. In *Springer Series in Materials Sciences*. (Ed. F.E.Fujita). Springer-Verlag, Berlin, 1994. P. 65
11. P.Moriarty. *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 297 (2001)
12. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
13. C.Suryanarayana, C.C.Koch. *Hyperfine Interact.*, **130**, 5 (2000)
14. Y.Kawazoe. *Clusters and Nanomaterials: Theory and Experiment*. Springer Verlag, Berlin, 2001
15. A.D.Yoffe. *Adv. Phys.*, **50**, 1 (2001)
16. P.Marin, A.Hernando. *J. Magn. Magn. Mater.*, **215**, 729 (2000)
17. M.Nogami. In *Sol-Gel Optics, Processing and Applications*. (Ed. L.C.Klein). Kluwer Academic, Dordrecht, 1994. P. 329
18. *Nanoparticles in Solids and Solutions*. (Eds J.H.Fendler, I.Dekany). Kluwer Academic, Dordrecht, 1996
19. J.Lu, H.Yang, S.Yu, G.Zou. *Mater. Chem. Phys.*, **45**, 197 (1996)
20. P.V.Ananthapadmanabhan, K.P.Sreekumar, N.Venkatramani, P.K.Sinha, P.R.Taylor. *J. Alloys Compd.*, **244**, 70 (1996)
21. S.R.Shinde, A.G.Banpurkar, K.P.Adhi, A.V.Limaye, S.B.Ogale, S.K.Date, G.Marest. *Mod. Phys. Lett. B*, **10**, 1517 (1996)
22. A.A.Menovskiy, J.P.Liu, H.J.Gelders, B.J.Harrison, H.Ellermeyer, Y.K.Huang. *Mater. Sci. Eng., A. Struct. Mater. Prop., Microstruct. Process.*, **217**, 227 (1996)
23. S.BeginColin, F.Wolf, G.LeCaer. *J. Phys. III*, **7**, 473 (1997)
24. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
25. J.H.Fendler. *Chem. Mater.*, **8**, 1616 (1996)
26. P.Vaqueiro, M.A.López-Quintela, J.Rivas. *J. Mater. Chem.*, **7**, 501 (1997)
27. M.P.Pileni, N.Moumen, I.Lisiecki, P.Bonville, P.Veilett. In *Nanoparticles in Solids and Solutions*. (Eds J.H.Fendler, I.Dekany). Kluwer Academic, Dordrecht, 2002
28. I.Dekany. In *Nanoparticles in Solids and Solutions*. (Eds J.H.Fendler, I.Dekany). Kluwer Academic, Dordrecht, 1996. P. 293
29. I.Dekany, L.Turi, G.Vanko, G.Lukasz, A.Vertes, K.Burger. In *Nanoparticles in Solids and Solutions*. (Eds J.H.Fendler, I.Dekany). Kluwer Academic, Dordrecht, 1996. P. 555
30. N.K.Raman, M.T.Anderson, C.J.Brinker. *Chem. Mater.*, **8**, 1682 (1996)
31. R.S.Kane, R.E.Cohen, R.Silbey. *Chem. Mater.*, **8**, 1919 (1996)
32. J.H.Fendler, F.C.Meldrum. *Adv. Mater.*, **7**, 607 (1995)
33. R.K.Jain, R.C.Lind. *J. Opt. Soc. Am. B*, **73**, 647 (1983)
34. K.S.Min, K.V.Shcheglov, C.M.Yang, H.A.Atwater, M.L.Brongersma, A.Polman. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2511 (1996)
35. С.В.Калинин, А.В.Лукашин, К.В.Томашевич, А.В.Кнотко, М.П.Никифоров, С.Ю.Стефанович, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **364**, 207 (1999)
36. С.В.Калинин, А.В.Лукашин, М.П.Никифоров, А.А.Елисеев, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **363**, 777 (1998)
37. E.Cordoncillo, P.Escribano, G.Monros, M.A.Tena, V.Orera, J.Cardá. *J. Solid State Chem.*, **118**, 1 (1995)
38. M.Nogami, Y.Abe. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2545 (1994)
39. G.De, L.Tapfer, M.Catalano, G.Battaglin, F.Caccavale, F.Gonella, P.Mazzoldi, R.F.Haglund Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3820 (1996)
40. K.Kang, A.D.Kepner, Y.Z.Hu, S.W.Kosh, N.Peyghambarian, C.-Y.Li, T.Takada, Y.Kao, J.D.Mackenzie. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1487 (1994)
41. J.Buty, N.Peyghambarian, Y.H.Kao, J.D.Mackenzie. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3224 (1996)
42. J.Buty, Y.Z.Hu, N.Peyghambarian, Y.H.Kao, J.D.Mackenzie. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2672 (1995)
43. X.H.Jin, L.Gao. *J. Inorg. Mater.*, **16**, 200 (2001)
44. D.Donescu. *Mater. Plast.*, **38**, 3 (2001)
45. W.Caseri. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705 (2000)
46. P.Gomez-Romero. *Adv. Mater.*, **13**, 163 (2001)
47. A.Huczko. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **70**, 365 (2000)
48. L.Bronstein, E.Krämer, B.Bertner, C.Burget, S.Förster, M.Antonietti. *Chem. Mater.*, **11**, 1402 (1999)
49. А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Л.И.Хейфетс, А.И.Зиоров, Ю.Д.Третьяков. *Mater. Res. Innovat.*, **3**, 308 (2000)
50. P.L.J.Gunter, J.W.Niemantsverdriet, F.H.Ribeiro, G.A.Somorjai. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **39**, 77 (1997)
51. G.Dantsin, K.S.Suslick. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5214 (2000)
52. K.W.Gallis, C.C.Landry. *Adv. Mater.*, **13**, 23 (2001)
53. D.W.Kim, A.Blumstein, M.Downey, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **220**, 84 (2000)
54. N.Herron. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **21**, 283 (1995)
55. J.C.Maxwell-Garnett. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385 (1904)
56. K.F.Kelton. *Int. J. Non-Eq. Process.*, **11**, 141 (1998)
57. H.Sato, T.Umeda. *Mater. Trans., JIM*, **34**, 76 (1993)
58. S.Komarneni. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6**, 127 (1996)
59. H.J.Fecht. *Mater. Trans., JIM*, **36**, 777 (1995)
60. B.G.Potter Jr., J.H.Simmons. *Phys. Rev. B*, **37**, 10838 (1988)
61. R.L.Comstock. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **13**, 509 (2002)
62. A.Morisako, T.Naka, K.Ito, U.Takizawa, M.Matsumoto, Y.K.Hong. *J. Magn. Magn. Mater.*, **242**, 304 (2002)
63. S.B.Sohn, S.Y.Choi, I.B.Shim. *J. Magn. Magn. Mater.*, **239**, 533 (2002)
64. R.Müller, C.Ulbrich, W.Schuppel, H.Steinmetz, E.Steinbeiss. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1547 (1999)
65. C.K.Lee, R.F.Speyer. *J. Mater. Sci.*, **29**, 1348 (1994)
66. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
67. G.Ihle, B.Junges, U.Junges, F.Laeri, F.Schuth, U.Vietze. *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 305 (1998)
68. А.С.Коваленко, В.Г.Ильин, О.П.Филиппов. *Теорет. эксперим. химия*, **33**, 322 (1997)
69. T.J.Pinnavaia. *Adv. Chem. Ser. Mater. Chem.*, **245**, 283 (1995)
70. D.Horváth, M.Polisset-Thfoin, J.Fraissard, L.Guczzi. *Solid State Ionics*, **141**, 153 (2001)
71. A.Fukuoka, N.Higashimoto, Y.Sakamoto, M.Sasaki, N.Sugimoto, S.Inagaki, Y.Fukushima, M.Ichikawa. *Catal. Today*, **66**, 23 (2001)
72. А.А.Кубасов. *Цеоциты — клеевые камни*. Химия, Москва, 1998
73. R.Fricke, H.Kosslick, G.Lischke, M.Richter. *Chem. Rev.*, **100**, 2303 (2000)
74. К.Г.Ионе, Л.А.Вострикова. *Успехи химии*, **56**, 393 (1987)
75. S.Qui, R.Ohnishi, M.Ichikawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1425 (1992)
76. A.Carlsson, G.Karlsson, J.-O.Bovin, T.Oku, Y.Okamoto, N.Ohnishi, O.Terasaki. *Eur. Phys. J. D*, **9**, 623 (1999)
77. Y.Yamamoto, T.Matsuzaki, S.Tanaka, K.Nishihira, K.Ohdan, A.Nakamura, Y.Okamoto. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 3721 (1997)
78. F.J.Lázaro, J.L.Garcia, V.Schünemann, Ch.Butzlaff, A.Larrea, M.A.Zaluska-Kotur. *Phys. Rev. B*, **53**, 13934 (1996)
79. Y.M.Kang, B.Z.Wan. *Catal. Today*, **35**, 379 (1997)
80. D.Guillemot, M.Polisset-Thfoin, J.Fraissard. *Catal. Lett.*, **41**, 143 (1996)
81. Y.M.Kang, B.Z.Wan. *Catal. Today*, **26**, 59 (1995)
82. Y.M.Kang, B.Z.Wan. *Appl. Catal., A*, **128**, 53 (1995)
83. F.E.Trigueiro, D.F.J.Monteiro, F.M.Z.Zotin, E.F.Sousa-Aguiar. *J. Alloys Compd.*, **344**, 337 (2002)
84. P.W.de Bont, M.J.Vissenberg, E.J.M.Hensen, V.H.J.de Beer, J.A.R.van Veen, R.A.van Santen, A.M.van der Kraan. *Appl. Catal., A*, **236**, 205 (2002)
85. P.W.de Bont, M.J.Vissenberg, E.Boellaard, V.H.J.de Beer, J.A.R.van Veen, R.A.van Santen, A.M.van der Kraan. *Hyperfine Interact.*, **111**, 39 (1998)
86. A.Seidel, J.Loos, B.Boddenberg. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2495 (1999)
87. N.Nishimiya, T.Kishi, T.Mizushima, A.Matsumoto, K.Tsutsumi. *J. Alloys Compd.*, **319**, 312 (2001)
88. T.Rades, M.Polisset-Thfoin, J.Fraissard. *Top. Catal.*, **11**, 283 (2000)
89. A.M.Diamy, Z.Randriamanantenaso, J.C.Legrand, M.Polisset-Thfoin, J.Fraissard. *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 327 (1997)
90. Y.Okamoto, H.Kikuta, Y.Ohto, S.Nasu, O.Terasaki. In *Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1997. P. 2051
91. T.M.Salama, R.Ohnishi, T.Shido, M.Ichikawa. *J. Catal.*, **162**, 169 (1996)
92. T.M.Salama, T.Shido, H.Minagawa, M.Ichikawa. *J. Catal.*, **152**, 322 (1995)
93. H.V.Garcia, M.H.Velez, O.S.Garrido, J.M.M.Duart, J.Jimenez. *Solid-State Electron.*, **43**, 1171 (1999)
94. G.G.Lindner, K.Witke, H.Schlaich, D.Reinen. *Inorg. Chim. Acta*, **252**, 39 (1996)
95. J.F.Jia, K.S.Pillai, W.M.H.Sachtler. *J. Catal.*, **221**, 119 (2004)

96. A.Z.Abdullah, M.Z.Abu Bakar, S.Bhatia. *Catal. Commun.*, **4**, 555 (2003)
97. J.Perez-Ramirez, G.Mul, F.Kapteijn, J.A.Moulijn, A.R.Overweg, A.Domenech, A.Ribera, I.W.C.E.Arends. *J. Catal.*, **207**, 113 (2002)
98. X.T.Li, C.L.Shao, S.L.Qiu, F.S.Xiao, W.T.Zheng, P.L.Ying, O.Terasaki. *Microporous Mesoporous Mater.*, **40**, 263 (2000)
99. X.T.Li, C.L.Shao, S.L.Qiu, F.S.Siao, W.T.Zheng, Z.M.Liu, O.M.Terasaki. *Mater. Lett.*, **48**, 242 (2001)
100. Z.J.Li, M.Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.*, **182**, 313 (1999)
101. J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C.T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.-W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B.Higgins, J.L.Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
102. Y.Wei, D.L.Jin, T.Z.Ding, W.H.Shih, X. H.Liu, S.Z.D.Cheng, Q.Fu. *Adv. Mater.*, **10**, 313 (1998)
103. S.Sakka. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1463 (1985)
104. D.Y.Zhao, J.L.Feng, Q.S.Huo, N.Melosh, G.H.Fredrickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. *Science*, **279**, 548 (1998)
105. А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Л.И.Соболева, А.В.Кнотько, Л.И.Хейфец, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **372**, 770 (2000)
106. Л.И.Соболева, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. Воронеж. ГТУ. Сер. материаловед.*, **1,8**, 16 (2000)
107. H.O.Pastore, M.Munsignatti, D.R.S.Bittencourt, M.M.Rippel. *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 211 (1999)
108. J.C.Vartuli, K.D.Schmitt, C.T.Kresge, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, S.B.McCullen, S.D.Hellring, J.S.Beck, J.L.Schlenker, D.H.Olson, E.W.Sheppard. *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994)
109. Z.Gabelica, J.M.Clacens, R.Sobry, G.VandenBossche. *Characterization of Hexagonal and Lamellar Mesoporous Silicas, Alumino- and Gallosilicates by Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Multinuclear Solid State NMR*. Elsevier, Amsterdam, 1995
110. P.T.Tanev, Y.Liang, T.J.Pinnavaia. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8616 (1997)
111. Z.T.Zhang, Y.Han, F.S.Xiao, S.L.Qiu, L.Zhu, R.W.Wang, Y.Yu, Z.Zhang, B.S.Zou, Y.Q.Wang, H.P.Sun, D.Y.Zhao, Y.Wei. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5014 (2001)
112. T.J.Barton, L.M.Bull, W.G.Klemperer, D.A.Loy, B.McEnaney, M.Misono, P.A.Monson, G.Pez, G.W.Scherer, J.C.Vartuli, O.M.Yaghi. *Chem. Mater.*, **11**, 2633 (1999)
113. C.F.Cheng, D.H.Park, J.Klinowski. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 193 (1997)
114. F.Quirion, L.Magid. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5435 (1986)
115. P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia. *Science*, **267**, 865 (1995)
116. P.Schmidt-Winkel, C.J.Glinka, G.D.Stucky. *Langmuir*, **16**, 356 (2000)
117. M.Kruk, M.Jaroniec, A.Sayari. *Langmuir*, **13**, 6267 (1997)
118. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli. *Nature (London)*, **359**, 710 (1992)
119. H.Miyata, K.Kuroda. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7618 (1999)
120. H.Yang, A.Kuperman, N.Coombs, S.MamicheAfara, G.A.Ozin. *Nature (London)*, **379**, 703 (1996)
121. H.Yang, N.Coombs, I.Sokolov, G.A.Ozin. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1285 (1997)
122. A.Corma, V.Fornes, M.T.Navarro, J.Perez-Pariente. *J. Catal.*, **148**, 569 (1994)
123. F.Schuth. *Ber. Bunsen.-Ges. Phys. Chem.*, **99**, 1306 (1995)
124. G.-G.Wu, T.Bien. *Science*, **264**, 1757 (1994)
125. G.-G.Wu, T.Bien. *Science*, **266**, 1013 (1994)
126. A.Corma, V.Fornes, H.Garcia, M.A.Miranda, M.J.Sabater. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9767 (1994)
127. Пат. 5 364 797 США (1994)
128. M.J.MacLachlan, P.Aroca, N.Coombs, I.Manners, G.A.Ozin. *Adv. Mater.*, **10**, 144 (1998)
129. R.Leon, D.Margolese, G.D.Stucky, P.M.Petroff. *Phys. Rev. B*, **52**, 2285 (1995)
130. C.Jinwoo, K.Lee, H.Kang, S.L.Oh, H.-C.Ri. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **635**, C. 3.3.1. (2001)
131. H.Parala, H.Winkler, M.Kolbe, A.Wohlfart, R.A.Fischer, R.Schmechel, H.von Seggern. *Adv. Mater.*, **12**, 1050 (2000)
132. К.С.Напольский, И.В.Колесник, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **386**, 207 (2002)
133. К.С.Напольский, А.А.Елисеев, А.В.Кнотько, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. Воронеж. ГТУ. Сер. материаловед.*, **1,11**, 3 (2002)
134. А.А.Елисеев, К.С.Напольский, А.В.Лукашин, Y.D.Tretyakov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **272** (2004) (in the press)
135. E.A.Kelberg, S.V.Grigoriev, A.I.Okorokov, H.Eckerlebe, N.A.Grigorieva, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, K.S.Napolskii. *Physica B*, **350**, e305 (2004)
136. S.V.Grigoriev, A.I.Okorokov, H.Eckerlebe, N.A.Grigorieva, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, K.S.Napolskii. *Physica E*, (2004) (in the press)
137. E.A.Kelberg, S.V.Grigoriev, A.I.Okorokov, H.Eckerlebe, N.A.Grigorieva, W.H.Kraan, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, K.S.Napolskii. *Physica B*, **335**, 123 (2003)
138. W.-H.Zhang, J.-L.Shi, L.-Z.Wang, D.-S.Yan. *Chem. Mater.*, **12**, 1408 (2000)
139. R.P.Cowburn, D.K.Koltsov, A.O.Adeyeye, M.E.Welland. *Europhys. Lett.*, **48**, 221 (1999)
140. А.А.Елисеев, К.С.Напольский, D.F.Gorozhankin, A.V.Lukashin, Y.D.Tretyakov, N.A.Grigorieva, S.V.Grigoriev, A.A.Vorobiev, P.Goernert. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **L.6.1** (2003)
141. А.А.Елисеев, К.С.Напольский, A.V.Lukashin, Y.D.Tretyakov. In *Proceedings of the 13th NID Workshop*. Athens, Greece, 2004. P. 77
142. M.Sasaki, M.Osada, N.Sugimoto, S.Inagaki, Y.Fukushima, A.Fukuoka, M.Ichikawa. *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 597 (1998)
143. M.Sasaki, M.Osada, N.Higashimoto, T.Yamamoto, A.Fukuoka, M.Ichikawa. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **141**, 223 (1999)
144. И.В.Колесник, А.А.Елисеев, А.П.Малахо, А.В.Гаршев, В.П.Тарасов, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **396** (2004) (в печати)
145. А.А.Елисеев, К.С.Напольский, I.V.Kolesnik, Yu.V.Kolenko, A.V.Lukashin, P.Goernert, Y.D.Tretyakov. In *Frontiers in Molecular Science and Technology of Nanocarbon, Nanosilicon and Biopolymer Integrated Nanosystems*. (Eds E.V.Buzaneva, P.Scharff). Kluwer Academic, Dordrecht, 2004
146. А.А.Елисеев, S.V.Kalinin, V.I.Privalov, A.A.Vertegel, Y.D.Tretyakov. *J. Solid State Chem.*, **147**, 304 (1999)
147. S.Shingubara. *J. Nanoparticle Res.*, **5**, 17 (2003)
148. F.Keller, M.S.Hunter, D.L.Robinson. *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
149. T.P.Hoar, N.F.Mott. *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 97 (1959)
150. J.P.O'Sullivan, G.C.Wood. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **317**, 511 (1970)
151. G.E.Thompson, R.C.Furneaux, G.C.Wood, J.A.Richardson, J.S.Goode. *Nature (London)*, **272**, 433 (1978)
152. O.Jessensky, F.Müller, U.Gösele. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3735 (1998)
153. O.Jessensky, F.Müller, U.Gösele. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998)
154. K.Nielsen, J.Choi, K.Schwirn, R.B.Wehrspohn, U.Gösele. *Nano Lett.*, **2**, 677 (2002)
155. H.Masuda, K.Fukuda. *Science*, **268**, 1466 (1995)
156. G.C.Schwartz, V.Platter. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1508 (1975)
157. S.Shingubara, O.Okino, Y.Sayama, H.Sakaue, T.Takahagi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7791 (1997)
158. H.Masuda, F.Hasegawa, S.Ono. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997)
159. H.Masuda, K.Yada, A.Osaka. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **37**, L1340 (1998)
160. H.Masuda, H.Yamada, M.Satoh, H.Asoh, M.Nakao, T.Tamamura. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997)
161. H.Asoh, K.Nishio, M.Nakao, A.Yokoo, T.Tamamura, H.Masuda. *J. Vac. Sci. Technol., B*, **19**, 569 (2001)
162. S.Shingubara, Y.Murakami, K.Morimoto, T.Takahagi. *Surf. Sci.*, **532**, 317 (2003)
163. J.Y.Liang, H.Chik, A.J.Yin, J.Xu. *J. Appl. Phys.*, **91**, 2544 (2002)
164. L.Chen, A.J.Yin, J.S.Im, A.V.Nurmikko, J.M.Xu, J.Han. *Phys. Status Solidi A*, **188**, 135 (2001)
165. M.Nakao, S.Oku, T.Tamamura, K.Yasui, H.Masuda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 1052 (1999)
166. T.Kawai, S.I.Ishiguro, H.Ohtaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2221 (1980)
167. S.Kawai, I.Ishiguro. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1047 (1976)

168. R.Ueda, S.Kawai, I.Ishiguro. *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 759 (1975)
169. S.H.Sun, C.B.Murray, D.Weller, L.Folks, A.Moser. *Science*, **287**, 1989 (2000)
170. S.H.Sun, E.E.Fullerton, D.Weller, C.B.Murray. *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1239 (2001)
171. K.Nielsch, F.Müller, A.P.Li, U.Gösele. *Adv. Mater.*, **12**, 582 (2000)
172. M.Kröll, W.J.Blau, D.Grandjean, R.E.Benfield, F.Luis, P.M.Paulus, L.J.de Jongh. *J. Magn. Magn. Mater.*, **249**, 241 (2002)
173. H.Zeng, R.Skromski, L.Menon, Y.Liu, S.Bandyopadhyay, D.J.Sellmyer. *Phys. Rev. B*, **65**, 4426 (2002)
174. H.Zeng, S.Michalski, R.D.Kirby, D.J.Sellmyer, L.Menon, S.Bandyopadhyay. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 715 (2002)
175. P.M.Paulus, F.Luis, M.Kroll, G.Schmid, L.J.de Jongh. *J. Magn. Magn. Mater.*, **224**, 180 (2001)
176. M.Zheng, L.Menon, H.Zeng, Y.Liu, S.Bandyopadhyay, R.D.Kirby, D.J.Sellmyer. *Phys. Rev. B*, **62**, 12282 (2000)
177. L.Menon, M.Zheng, H.Zeng, S.Bandyopadhyay, D.J.Sellmyer. *J. Electron. Mater.*, **29**, 510 (2000)
178. R.M.Metzger, V.V.Kononov, M.Sun, T.Xu, G.Zangari, B.Xu, M.Benakli, W.D.Doyle. *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 30 (2000)
179. M.Sun, G.Zangari, R.M.Metzger. *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 3005 (2000)
180. H.Zeng, M.Zheng, R.Skromski, D.J.Sellmyer, Y.Liu, L.Menon, S.Bandyopadhyay. *J. Appl. Phys.*, **87**, 4718 (2000)
181. G.J.Strijkers, J.H.J.Dalderop, M.A.A.Broeksteeg, H.J.M.Swagten, W.J.M.de Jonge. *J. Appl. Phys.*, **86**, 5141 (1999)
182. L.Menon, S.Bandyopadhyay, Y.Liu, H.Zeng, D.J.Sellmyer. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **1**, 149 (2001)
183. H.Zhu, S.G.Yang, G.Ni, D.L.Yu, Y.W.Du. *Scr. Mater.*, **44**, 2291 (2001)
184. A.V.Kukhta, G.G.Gorokh, E.E.Kolesnik, A.I.Mitkovets, M.I.Taoubi, Y.A.Koshin, A.M.Mozalev. *Surf. Sci.*, **507**, 593 (2002)
185. Y.Du, W.L.Cai, C.M.Mo, J.Chen, L.D.Zhang, X.G.Zhu. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2951 (1999)
186. G.Shi, C.M.Mo, W.L.Cai, L.D.Zhang. *Solid State Commun.*, **115**, 253 (2000)
187. Y.H.Wang, Y.Q.Xu, W.L.Cai, J.M.Mo. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, **18**, 943 (2002)
188. O.Rabin, P.R.Herz, S.B.Cronin, Y.Lin, A.I.Akinwande, M.S.Dresselhaus. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **636**, D. 4.7.1 (2001)
189. N.V.Gaponenko, O.V.Sergeev, E.A.Stepanova, V.M.Parkun, A.V.Mudryi, H.Gnaser, J.Misiewicz, R.Heiderhoff, L.J.Balk, G.E.Thompson. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, H13 (2001)
190. N.V.Gaponenko, J.A.Davidson, B.Hamilton, P.Skeldon, G.E.Thompson, X.Zhou, J.C.Pivin. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1006 (2000)
191. G.S.Cheng, L.D.Zhang, X.G.Zhu, S.H.Chen, Y.Li, Y.Zhu, G.T.Fei. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 421 (1999)
192. C.X.Xu, Q.H.Xue, Y.Zhong, Y.P.Cui, L.Ba, B.Zhao, N.Gu. *Nanotechnology*, **13**, 47 (2002)
193. I.Mikulskas, S.Juodkazis, A.Jagminas, S.Meskinis, J.G.Dumas, J.Vaitkus, R.Tomasunas. *Opt. Mater.*, **17**, 343 (2001)
194. I.Mikulskas, S.Juodkazis, R.Tomasunas, J.G.Dumas. *Adv. Mater.*, **13**, 1574 (2001)
195. R.B.Wehrspohn, J.Schilling. *MRS Bull.*, **26**, 623 (2001)
196. H.Masuda, M.Ohya, K.Nishio, H.Asoh, M.Nakao, M.Nohtomi, A.Yokoo, T.Tamamura. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **39**, L1039 (2000)
197. H.Masuda, M.Ohya, H.Asoh, M.Nakao, M.Nohtomi, T.Tamamura. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **38**, L1403 (1999)
198. T.Iwasaki, T.Motoi, T.Den. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2044 (1999)
199. J.Li, C.Papadopoulos, J.M.Xu, M.Moskovits. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999)
200. S.L.Sung, S.H.Tsai, C.H.Tseng, F.K.Chiang, X.W.Liu, H.C.Shih. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 197 (1999)
201. S.L.Sung, S.H.Tsai, X.W.Liu, H.C.Shih. *J. Mater. Res.*, **15**, 502 (2000)
202. J.Li, C.Papadopoulos, J.Xu. *Nature (London)*, **402**, 253 (1999)
203. X.H.Wang, Z.Hu, Q.Wu, Y.Chen. *Catal. Today*, **72**, 205 (2002)
204. Y.C.Sui, B.Z.Cui, R.Guardian, D.R.Acosta, L.Martinez, R.Perez. *Carbon*, **40**, 1011 (2002)
205. W.C.Hu, L.M.Yuan, Z.Chen, D.W.Gong, K.Saito. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 203 (2002)
206. A.Mozalev, S.Magaino, H.Imai. *Electrochim. Acta*, **46**, 2825 (2001)
207. E.A.Blumh, E.Bauer, R.M.Chamberlin, K.D.Abney, J.S.Young, G.D.Jarvinen. *Langmuir*, **15**, 8668 (1999)
208. E.A.Blumh, N.C.Schroeder, E.Bauer, J.N.Fife, R.M.Chamberlin, K.D.Abney, J.S.Young, G.D.Jarvinen. *Langmuir*, **16**, 7056 (2000)
209. A.T.Shawaqfeh, R.E.Baltus. *J. Membr. Sci.*, **157**, 147 (1999)
210. S.Basu, S.Chatterjee, M.Saha, S.Bandyopadhyay, K.K.Mistry, K.Sengupta. *Sens. Actuators, B*, **79**, 182 (2001)
211. R.Schöllhorn. *Chem. Mater.*, **8**, 1747 (1996)
212. S.Carlinio. *Chem. Br.*, **33**, 59 (1997)
213. T.Sato, Y.Fukugami, Y.Shu. *Scr. Mater.*, **44**, 1905 (2001)
214. J.J.Tunney, C.Detellier. *Chem. Mater.*, **8**, 927 (1996)
215. A.S.Zerda, A.J.Lesser. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1137 (2001)
216. D.W.Kim, A.Blumstein, J.Kumar, S.K.Tripathy. *Chem. Mater.*, **13**, 243 (2001)
217. A.Szucs, F.Berger, I.Dekany. *Colloid Surf., A*, **174**, 387 (2000)
218. H.R.Fischer, L.H.Gielgens, T.P.M.Koster. *Acta Polym.*, **50**, 122 (1999)
219. T.Sato, K.Masaki, K.I.Sato, Y.Fujishiro, A.Okuwaki. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **67**, 339 (1996)
220. E.P.Giannelis. *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 675 (1998)
221. Y.Ma, W.Tong, H.Zhou, S.L.Suib. *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 243 (2000)
222. F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari. *Catal. Today*, **11**, 173 (1991)
223. F.Trifiro, A.Vaccari. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 7. (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol, F.Vogtle, J.M.Lehn, G.Alberti, T.Beins). Pergamon Press, Oxford, 1996
224. F.Basile, L.Basini, G.Fornasari, M.Gazzano, F.Trifiro, A.Vaccari. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, 31 (1998)
225. C.Barriga, J.M.Fernandez, M.A.Ulibarri, F.M.Labajos, V.Rives. *J. Solid State Chem.*, **124**, 205 (1996)
226. J.M.Fernández, C.Barriga, M.A.Ulibarri, F.M.Labajos, V.Rives. *Chem. Mater.*, **9**, 312 (1997)
227. F.M.Labajos, V.Rives, P.Malet, M.A.Centeno, M.A.Ulibarri. *Inorg. Chem.*, **35**, 1154 (1996)
228. M.A.Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marin, F.J.Romero, J.R.Ruiz. *J. Solid State Chem.*, **131**, 78 (1997)
229. F.M.Vichi, O.L.Alves. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1631 (1997)
230. M.A.Aramendia, V.Borau, C.Jiménez, J.M.Marin, F.J.Romero, F.J.Urbano. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2291 (1999)
231. M.Bellotto, B.Rebours, O.Clause, J.Lynch, D.Bazin, E.Elkaïm. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8527 (1996)
232. V.Rives, M.A.Ulibarri. *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 61 (1999)
233. A.Roy, C.Forano, K.El.Malki, J.P.Besse. In *Synthesis of Microporous Materials*. Vol. 2. (Eds M.L.Occelli, H.E.Robson). Reinhold, New York, 1992
234. F.C.Hawthorne, S.V.Krivovichev, P.C.Burns. *Rev. Mineral., Geochem.*, **40**, 1 (2000)
235. S.H.Han, C.G.Zhang, W.G.Hou, D.J.Sun, G.T.Wang. *Chem. J. Chin. Univ.*, **17**, 1785 (1996)
236. C.J.Serna, J.L.Rendon, J.E.Iglesias. *Clays Clay Miner.*, **10**, 180 (1982)
237. S.Velu, D.P.Sabde, N.Shah, S.Sivasanker. *Chem. Mater.*, **10**, 3451 (1998)
238. S.Velu, K.Suzuki, M.Okazaki, T.Osaki, S.Tomura, F.Ohashi. *Chem. Mater.*, **11**, 2163 (1999)
239. S.Velu, C.S.Swamy. *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1674 (1996)
240. H.B.Friedrich, F.Khan, N.Singh, M.van Staden. *Synlett*, 869 (2001)
241. F.Basile, G.Fornasari, M.Gazzano, A.Vaccari. *Appl. Clay Sci.*, **16**, 185 (2000)
242. S.P.Newman, W.Jones. *New J. Chem.*, **22**, 105 (1998)
243. J.Evans, M.Pillinger, J.J.Zhang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2963 (1996)
244. S.K.Yun, T.J.Pinnavaia. *Inorg. Chem.*, **35**, 6853 (1996)
245. E.A.Gardner, S.K.Yun, T.H.Kwon, T.J.Pinnavaia. *Appl. Clay Sci.*, **13**, 479 (1998)
246. W.T.Reichle. *Solid State Ionics*, **22**, 135 (1986)
247. S.P.Newman, W.Jones. *J. Solid State Chem.*, **148**, 26 (1999)
248. E.L.Crepaldi, J.B.Valim. *Quim. Nova*, **21**, 300 (1998)
249. Y.Israëli, T.Taviot-Guêho, J.P.Beese, J.P.Morel, N.Morel-Desrosiers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 791 (2000)
250. M.A.Drezdzon. *Inorg. Chem.*, **27**, 4628 (1988)
251. C.W.Hu, X.Zhang, Q.L.He, E.B.Wang, S.W.Wang, Q.L.Guo. *Transition Met. Chem.*, **22**, 197 (1997)
252. F.Kooli, W.Jones, V.Rives, M.A.Ulibarri. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 27 (1997)
253. K.Chibwe, W.Jones. *Chem. Mater.*, **1**, 489 (1989)
254. K.Chibwe, W.Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 926 (1989)
255. S.Carlinio, M.J.Hudson. *J. Mater. Chem.*, **4**, 99 (1994)

256. S.B.C.Pergher, A.Corma, V.Fornes. *Quim. Nova*, **22**, 693 (1999)
257. T.Okuhara, N.Mizuno, M.Misono. *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996)
258. A.Corma. *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997)
259. I.V.Kozhevnikov. *Chem. Rev.*, **98**, 171 (1998)
260. D.Tichit, F.Medina, B.Coq, R.Dutartre. *Appl. Catal., A*, **159**, 241 (1997)
261. E.D.Rodeghiero, J.Chisaki, E.P.Giannelis. *Chem. Mater.*, **9**, 478 (1997)
262. D.Tichit, A.Vaccari. *Appl. Clay Sci.*, **13**, 311 (1998)
263. D.Tichit, F.Fajula. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **125**, 329 (1999)
264. B.Sels, D.De Vos, M.Buntinx, F.Pierard, A.Kirsch-De Mesmaeker, P.Jacobs. *Nature (London)*, **400**, 855 (1999)
265. L.Indira, P.V.Kamath. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1487 (1994)
266. P.V.Kamath, M.Dixit, L.Indira, A.K.Shukla, V.G.Kumar, N.Munichandraiah. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2956 (1994)
267. G.A.Caravaggio, C.Detellier, Z.Wronski. *J. Mater. Chem.*, **11**, 912 (2001)
268. M.Morigi, E.Scavetta, M.Berrettoni, M.Giorgetti, D.Tonelli. *Anal. Chim. Acta*, **439**, 265 (2001)
269. R.Schöllhorn, B.Otto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1222 (1986)
270. B.Ballarin, M.Morigi, E.Scavetta, R.Seeber, D.Tonelli. *J. Electroanal. Chem.*, **492**, 7 (2000)
271. E.Scavetta, M.Berrettoni, R.Seeber, D.Tonelli. *Electrochim. Acta*, **46**, 2681 (2001)
272. T.Sato, H.Okuyama, T.Endo, M.Shimada. *React. Solids*, **8**, 63 (1990)
273. Y.Fujishiro, S.Uchida, T.Sato. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 67 (1999)
274. T.Sato, K.I.Sato, Y.Fujishiro, T.Yoshioka, A.Okuwaki. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **67**, 345 (1996)
275. T.Sato, K.Masaki, T.Yoshioka, A.Okuwaki. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **58**, 315 (1993)
276. В.П.Исупов, К.А.Тарасов, Л.Э.Чупахина, Р.П.Митрофанова, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **336**, 209 (1994)
277. В.П.Исупов, К.А.Тарасов, Л.Э.Чупахина, Р.П.Митрофанова, Л.И.Скворцова, В.В.Болдырев. *Журн. неорг. химии*, **40**, 22 (1995)
278. V.P.Isupov, L.E.Chupakhina, R.P.Mitrofanova, K.A.Tarasov, A.Y.Rogachev, V.V.Boldyrev. *Solid State Ionics*, **101**, 265 (1997)
279. В.П.Исупов, Л.Э.Чупахина, Р.П.Митрофанова, К.А.Тарасов. *Журн. структ. химии*, **12**, 454 (1998)
280. K.A.Tarasov, V.P.Isupov, B.B.Bokhonov, Y.A.Gaponov, B.P.Tolochko, M.R.Sharafutdinov, S.S.Shatskaya. *J. Mater. Synth. Process.*, **8**, 21 (2000)
281. К.А.Тарасов, В.П.Исупов, Л.Э.Чупахина. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1804 (2000)
282. A.V.Lukashin, S.V.Kalinin, M.P.Nikiforov, N.G.Zhuravleva, A.I.Zhirov, V.I.Privalov, A.A.Vertegel. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **547**, 239 (1999)
283. А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. Воронеж. ГТУ. Сер. материаловед.*, **1.8**, 6 (2000)
284. А.В.Лукашин, С.В.Калинин, М.П.Никифоров, В.И.Привалов, А.А.Елисеев, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **364**, 77 (1999)
285. А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, В.П.Тарасов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **387**, 777 (2002)
286. A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, A.A.Eliseev, M.P.Nikiforov, P.Gornert, Y.D.Tretyakov. *J. Nanoparticle Res.*, **5**, 455 (2003)
287. М.П.Никифоров, М.В.Чернышева, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.В.Максимов, С.В.Новичихин, И.П.Суздаев, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **391**, 53 (2003)
288. А.В.Лукашин, М.В.Чернышева, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **388**, 200 (2003)
289. А.В.Лукашин, А.С.Вячеславов, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **385**, 71 (2002)
290. А.В.Лукашин, А.А.Елисеев, Н.Г.Журавлева, С.В.Калинин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **383**, 504 (2002)
291. A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, A.A.Eliseev, N.G.Zhuravleva, M.P.Nikiforov, Y.D.Tretyakov. In *Proceedings of the VIIIth European Conference on Solid State Chemistry*. Oslo, Norway, 2001. P. 21
292. A.V.Lukashin, S.V.Kalinin, S.R.Lee, A.V.Knot'ko, A.A.Vertegel, Y.D.Tretyakov. *NATO ASI Ser., Ser. 2*, **17**, 228 (2001)
293. A.V.Lukashin, A.A.Vertegel, N.G.Zhuravleva, Y.D.Tretyakov. In *Proceedings of 2000 MRS Fall Meeting*. Boston, USA, 2000. P. 236
294. Н.Г.Журавлева, А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, А.А.Вертегел, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. Воронеж. ГТУ. Сер. материаловед.*, **1.8**, 11 (2000)
295. X.C.Ai, L.Guo, Y.H.Zou, Q.S.Li, H. S.Zhu. *Mater. Lett.*, **38**, 131 (1999)
296. A.A.Patel, F.X.Wu, J.Z.Zhang, C.L.Torres-Martinez, R.K.Mehra, Y.Yang, S.H.Risbud. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11598 (2000)
297. P.Mulvaney, L.M.Liz-Marzán, M.Giersig, T.Ung. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1259 (2000)
298. F.Caruso. *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001)
299. M.Kuno, J.K.Lee, B.O.Dabbousi, F.V.Mikulec, M.G.Bawendi. *J. Chem. Phys.*, **106**, 9869 (1997)
300. X.G.Peng, M.C.Schlamp, A.V.Kadavanich, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7019 (1997)
301. M.Danek, K.F.Jensen, C.B.Murray, M.G.Bawendi. *Chem. Mater.*, **8**, 173 (1996)
302. M.Adachi-Pagano, C.Forano, J.P.Besse. *Chem. Commun.*, 91 (2000)
303. F.Leroux, M.Adachi-Pagano, M.Intissar, S.Chauvière, C.Forano, J.-P.Besse. *J. Mater. Chem.*, **11**, 105 (2001)
304. T.Hibino, W.Jones. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1321 (2001)

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL NANOCOMPOSITES BASED ON SOLID-PHASE NANOREACTORS

Yu.D.Tretyakov, A.V.Lukashin, A.A.Eliseev

Department of Chemistry and Department of Materials Sciences

M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0998

Approaches to the synthesis of functional nanocomposites based on zero-, one- and two-dimensional solid-state nanoreactors formed by zeolite cavities, pores of mesoporous templates, or interlayer voids of layered compounds are considered. It is demonstrated that the use of nanoreactors opens up extensive opportunities for the design of nanocomposites with specified physicochemical properties and allows one to avoid the aggregation of nanoparticles and to protect them from external influence, thus facilitating essentially the practical use of these materials.

Bibliography — 304 references.

Received 9th March 2004