

СТВОРЕННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ СИСТЕМ «МЕЗОПОРИСТА НЕОРГАНІЧНА МАТРИЦЯ/ОКСИД ЦИНКУ»

Я.В.Кишеня, Г.М.Тельбіз, В.М.Гребенніков, П.А.Манорик

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України
проспект Науки 31, Київ-28, g_telbiz@yahoo.com*

Шляхом модифікованого матричного золь-гель синтезу одержані наноструктури оксиду цинку, просторово детерміновані в каналній структурі неорганічної матриці типу SBA-15. Показано, що температура старіння гелю впливає на кристалізацію та морфологію наноструктур ZnO, обмежених в каналах матриць. Показана можливість використання одержаних наноконкомпозитів як чутливих елементів газових сенсорів.

Вступ

Оксид цинку знаходить широке застосування в сучасній техніці. Будучи широкозонним напівпровідником, він використовується для виробництва компонентів напівпровідникових приладів, УФ-фільтрів сонячних батарей, чутливих компонентів сенсорів. Перехід оксиду цинку в нанорозмірний стан супроводжується появою принципово нових функціональних властивостей. Зокрема, зменшення розмірів частинок оксиду цинку до розмірів радіусу екситону може приводити до проявів квантоворозмірних ефектів і, відповідно, істотних змін фотофізичних і фотохімічних властивостей даного матеріалу. Це обумовлює значний інтерес до наноматеріалів на основі ZnO [1,2]. Для синтезу оксиду цинку використовують різні методи, включаючи газофазне осадження, піроліз аерозолів, термічне розкладання відповідних солей та ін. Вказані процеси реалізуються при високих температурах і часто не дозволяють отримувати нанодисперсні матеріали з контрольованим розміром частинок. Цих недоліків позбавлені методи золь-гель синтезу, які дозволяють змінювати морфологію і властивості матеріалів, що синтезуються, за рахунок варіювання таких параметрів, як температура, тривалість, тиск і склад розчинника. Канали неорганічних матриць, зокрема мезопористих кремнеземів, можуть виступати в ролі нанореакторів для росту напівпровідникових наноструктур електронні властивості яких можуть бути тонко регульовані умовами синтезу і за рахунок зміни морфології та діаметру каналів неорганічної матриці [3]. В даній роботі представлені результати досліджень щодо направленої синтезу, характеристики та фізико-хімічних властивостей наноконкомпозитів на основі мезопористого кремнезему типу SBA-15 та оксиду цинку.

Експериментальна частина

Синтез наноконкомпозитів проводили за методикою, описаною в [5] і модифікованою для використання нанопористого кремнезему як матриці. Золь оксиду цинку отримували шляхом перемішування 0,35 г хімічно чистого ацетату цинку в розчині 20 мл 97% етанолу (C₂H₅OH), який кип'ятили до тих пір, поки він не ставав прозорим після випадання осаду. Розчин охолоджували і додавали до нього 0,06 г гідроксиду літію (LiOH·H₂O). Отриманий розчин разом із осадом охолоджували і

піддавали обробці ультразвуком протягом 1 год. Білий непрозорий розчин перемішували з розрахованою наважкою мезопористого кремнезему на протязі 1 години, центрифугували з подальшою декантацією. Старіння отриманих композитів проводили в муфельній печі при температурах 120–360⁰С протягом 4–5 год. Мезопористі матриці типу SBA-15, були виготовлені шляхом темплатного синтезу за відомими методиками [3]. Структурні властивості матриць та повноту видалення темплату контролювали методами рентгенівської дифракції, низькотемпературної адсорбції азоту та інфрачервоної спектроскопії. Перебіг процесів формування композитів, структурно-сорбційні та фізико-хімічні властивості композитних матеріалів контролювали методами низькотемпературної адсорбції азоту та аргону, XRD, FTIR, TEM, SEM, оптичної спектроскопії, люмінесценції за стандартними методиками.

Для тестування потенційних сенсорних властивостей створених матеріалів були використані методики п'єзокварцового мікрозважування. Чутливий шар на п'єзокварцовий резонатор РК - 169 AT (ПКР) наносили з колоїдного розчину таким чином, щоб максимально покрити робочу поверхню електроду ПКР. Після того як розчинник випаровувався на повітрі, модифікований електрод висушувався над P₂O₅ до постійної ваги.

Результати та їхнє обговорення

Згідно даних ІЧ спектроскопії та РФА структура матриці (SBA-15) не зазнає змін після створення композитів. За даними РФА оксид цинку кристалізується в каналах SBA-15 в термодинамічно стабільну структуру вюрциту. Як видно з рис 1, для композитів, отриманих при різних температурах старіння, в спектрах РФА спостерігається перерозподіл інтенсивностей рефлексів відносно порошкового оксиду цинку. Це може свідчити про прискорення анізотропічного росту кристалічної структури

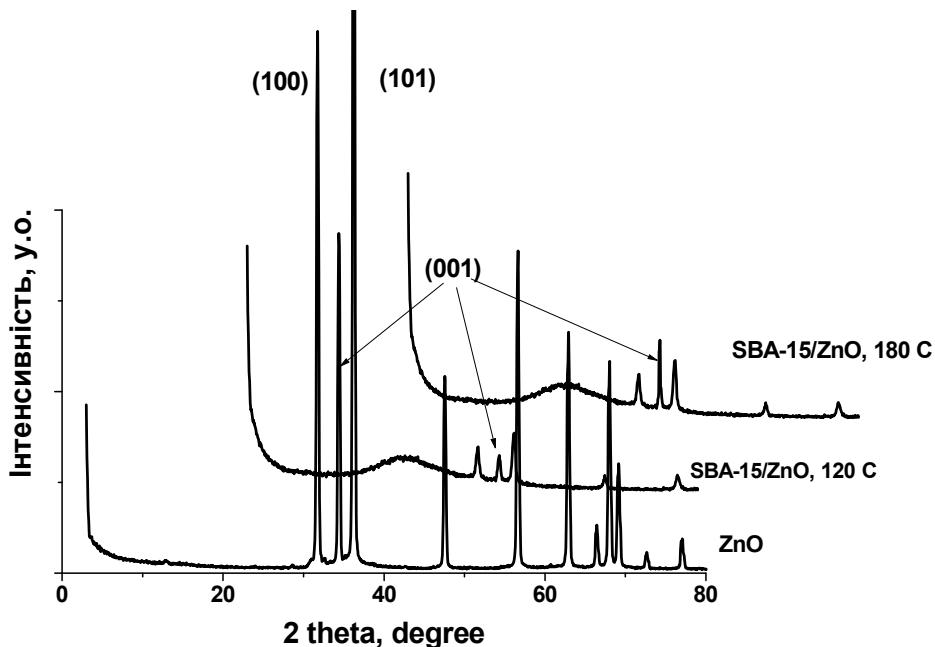


Рис. 1. Дифрактограми оксиду цинку (вюрцит) та композитних матеріалів.

вздовж напрямку (001) в процесі старіння гелю [4] і утворення оксиду цинку в просторовій структурі матриці. Зростання інтенсивності лінії (001), яке спостерігали для композитів, кальцинованих при 180⁰ С, по відношенню до інших характеристичних ліній триплету свідчить про збільшення ступеню кристалічності та зростання кристалу в 1D напрямку з утворенням нанострижнів.

Утворення наноструктур ZnO в каналах матриць спостерігали методом SEM. Морфологія наноструктур на зображеннях не спостерігається внаслідок слабого контрасту між

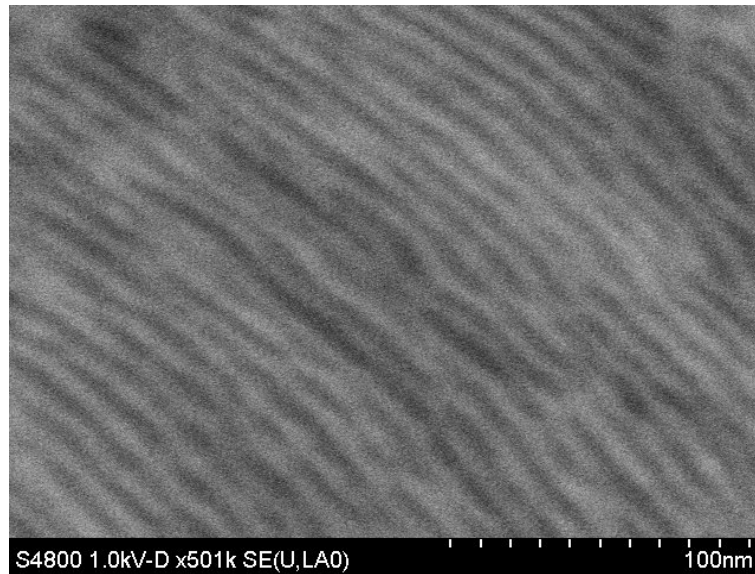


Рис. 2. SEM зображення композиту SBA-15/ZnO

стінками каналів та утвореними наноструктурами. З рис. 2. видно, що мезоструктура матриці зберігається під час утворення ZnO, а розрахований діаметр каналів має 6 нм. Це передбачає, що діаметр кристалізованих наноструктур буде становити < 6 нм. Заповнення мезопор матриці наноструктурами оксиду цинку підтверджує і аналіз ізотерм низькотемпературної адсорбції азоту вихідного зразка та нанокompозитів, які відносяться до S типу. В таблиці наведені дані питомої площі поверхні зразків, отриманих при різних температурах старіння гелю. Зменшення питомої площі поверхні від $740 \text{ м}^2/\text{г}$ (для SBA-15) до $140 \text{ м}^2/\text{г}$ (ZnO/SBA-15, який кальциновано при 120°C протягом 4 год) свідчить про заповнення вільного об'єму пор матриці оксидом цинку з утворенням нанониток. Підвищення температури старіння до 360°C приводить до збільшення питомої поверхні композиту, що можна пояснити розчиненням метастабільної грані (001) і утворенням нанотубулярного ZnO. В РФА спектрах таких зразків спостерігали різке зменшення інтенсивності вказаного рефлексу.

Таблиця. Структурні характеристики синтезованих композицій

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$
SBA-15	740
ZnO/SBA-15, 120°C	140
ZnO/SBA-15, 180°C	155
ZnO/SBA-15, 360°C	235

Наноструктури ZnO викликають великий інтерес як чутливі елементи сенсорних пристроїв [1,2,6]. Методом п'єзокварцового мікрозважування нами були оцінені потенційні властивості одержаних матеріалів як чутливих газових елементів сенсорів. Зокрема, в попередніх дослідях встановлено сенсорний відгук покриттів на присутність в газовій фазі ізопропанолу, гексану, ацетону та парів води. Показано, що інтенсивність аналітичного сигналу залежить від типу покриття та кількості аналізу, сорбованого на поверхні чутливого шару. Ізотерми сорбції парів води на нанесених на ПКР шарів SBA-15 та SBA-15/ZnO (рис 3а) суттєво відрізняються між собою в межах зміни

відносної вологості (0,5–0,97) р/р_s. Це може свідчити про можливість застосування таких структур в якості чутливих елементів сенсорних пристроїв.

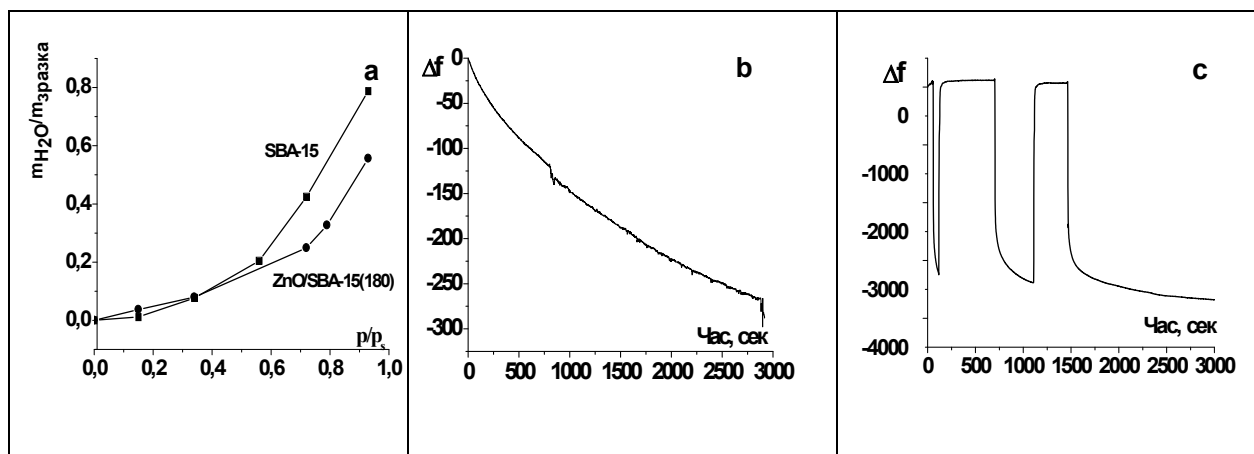


Рис.3 Аналітичні характеристики покриттів SBA-15/ZnO: а – ізотерми сорбції води на покриттях SBA-15 та SBA-15/ZnO,180⁰С; б – зміна частоти ПКР модифікованого SBA-15 при зміні вологості повітря; с – типовий динамічний відгук покриття SBA-15/ZnO,180⁰С на пари води.

Висновки

Розроблена методика інкорпорування та росту оксиду цинку в просторовій структурі мезопористих матриць типу SBA-15. Встановлений вплив температури на морфологію наноструктур, що утворюються. Показано, що варіюванням температури старіння нанокompatитів (120–350⁰С) можна отримати ниткові і трубчасті структури оксиду в просторовій структурі мезопористих матриць. Методом ІЧ спектроскопії, РФА та адсорбції аргону підтверджено утворення нанокompatитів.

Проведено тестування одержаних нанокompatитних матеріалів як чутливих елементів п'єзореzonансних сорбційночастотних газових сенсорів. Встановлено величину сенсорного відгуку на присутність в газовій фазі ізопропанолу, гексану, ацетону та парів води. Показано, що інтенсивність аналітичного сигналу залежить від типу покриття та кількості аналізу, сорбованого на поверхні чутливого шару.

Література

1. Djurisic A.B., Leung Y.H. Optical properties of ZnO nanostructures // *Small*. – 2006. – V. 2, N. 8-9. – P. 944 – 961.
2. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *J. Phys. Condens. Matter*. –2004. –V.16. – R. 829–858.
3. Mesoporous silica/polysilane nanocomposites monitoring of optical spectra and self-assembly / G. Telbiz, V. Gerda, N. Ostapenko, S. Suto, A. Watanabe // *Stud. Surf. Sci. Catal. B*. – 2007. –V.170. – P.1486–1493.
4. Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes / L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist // *Chem. Mater*. –2001. –V.13. – N.12. – P. 4395–4398.
5. Lakshmi B.B. Dorhout P.K. Martin C.R. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures // *Chem. Mater*. – 1997. – V.9. –P. 857–862.
6. Law J.B.K., Thong J.T.L. Improving the NH₃ gas sensitivity of ZnO nanowire sensors by reducing the carrier concentration // *Nanotechnol*. –2008. – V.19. – P. 205502–205507.

CREATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SYSTEMS OF MEZOPOROUS INORGANIC MATRIX/ZINC OXIDE

Ja.V. Kyshenja, G.M.Telbiz, V.N.Grebennikov, P.A.Manorik

*L.V.Pisarzevsky Institute of Physical Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
Pr.Nauki 31, 03028 Kiev-28,Ukraine*

Zinc oxide nanostructures spatially determined in channel structure of SBA-15 type inorganic matrix were obtained through the modified matrix sol-gel synthesis. It was shown that gel aging temperature influences the crystallisation and morphology of zinc oxide nanostructures confined in matrix channels. Possibility of obtained nanocomposites application as gas sensor sensitive elements is demonstrated.

СОЗДАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ МЕЗОПОРИСТАЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ МАТРИЦА/ОКСИД ЦИНКА

Я.В.Кишеня, Г.М.Тельбиз, В.М.Гребенников, П.А.Манорик

*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевського НАН України
проспект Науки 31, Киев-28, g_telbiz@yahoo.com*

Путем модифицированного матричного золь-гель синтеза получены наноструктуры оксида цинка пространственно детерминированные в канальной структуре неорганической матрицы типа SBA-15. Показано, что температура старения геля влияет на кристаллизацию и морфологию наноструктур ZnO ограниченных в каналах матриц. Показана возможность использования полученных нанокомпозитов в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров.