

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Lp, 68.65.Pq, 72.80.Tm, 75.75.Cd, 77.84.Lf, 81.70.Pg

## Електрофізичні властивості NiCo-наноструктурних композиційних матеріалів

О. М. Лісова, С. М. Махно, Г. М. Гуня, П. П. Горбик

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Синтезовано наночастинки NiCo та наноккомпозити нікель–кобальт на графенових нанопластинах (NiCo@ГНП), на високодисперсному кремнеземі (NiCo@SiO<sub>2</sub>), на неокиснених й окиснених багат шарових нанотрубках (NiCo@НБВНТ, NiCo@ОБВНТ) методом хемічного співосадження карбонатів нікелю та кобальту з розчину гідразингідрату. Методом рентгенофазової аналізи показано присутність фаз ГНП, нікелю, кобальту, SiO<sub>2</sub>, БВНТ з розміром кристалітів у 15–30 нм. Зображення трансмісійного електронного мікроскопа вказують, що розмір металевих частинок сягає 20 нм, а їхніх агломератів — до 200 нм. Методами термогравіметрії встановлено, що всі системи мають незначну кількість хемічно зв'язаної води, окиснення металічної складової відбувається в інтервалі від 600 до 800 К для кожної системи індивідуально. Визначено дійсні й уявні складові комплексних діелектричної та магнетної проникностей дисперсних композитів методами надвисокочастотної інтерферометрії. Електропровідність на низьких частотах має вищі значення для композитів з неокисненими БВНТ. Наноккомпозити NiCo@ГНП є чутливими до парів ацетону, аміаку, етилового спирту. Процеси адсорбції в парах ацетону й аміаку перебігають з незворотньою втратою властивостей, що відбувається за рахунок окиснення металів на поверхні ГНП. Сенсорні властивості композитів NiCo@ГНП при використанні парів етилового спирту стабільні протягом багатьох циклів. Композити системи ПХТФЕ–NiCo@ОБВНТ мають поріг перколяції у 0,07.

The nickel–cobalt (NiCo) nanoparticles and NiCo nanocomposites are synthesized on graphene nanoplates (NiCo@GNP), on finely dispersed silica (NiCo@SiO<sub>2</sub>), on non-oxidized and oxidized multilayer carbon nanotubes (NiCo@NMLCNT, NiCo@OMLCNT) by means of the chemical coprecipitation of the nickel and cobalt carbonates from hydrazine hydrate. The presence of GNP, nickel, cobalt, SiO<sub>2</sub>, and MLCNT phases with a crystallite size of 15–30 nm is shown by x-ray phase analysis. The TEM images indicate that the size of metal particles reaches 20 nm, and their agglomerates have sizes up to 200

nm. As revealed by thermogravimetric methods, all the systems have an insignificant amount of chemically bound water, oxidation of the metal component occurs in the range from 600 to 800 K for each system individually. For the composite containing oxidized CNTs, the oxidation process of it upon heating is more intense that may be due to the smaller metal-particle size. The oxidation of such a system begins and ends at lower temperatures. The real and imaginary components of the complex dielectric and magnetic permeabilities of dispersed composites are determined by microwave interferometry methods. For composites containing MLCNT, the values  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$  are slightly higher in the microwave range. The differences in characteristics can be attributed to the additional processing of MLCNT and the presence of a large number of functional links on the surface. The real and imaginary components of the NiCo complex magnetic permeability significantly exceed the corresponding NiCo@GNP-composite values at high frequencies that may be due to the presence of the GNP in the nanostructured composites as well as NiCo particles. The electrical conductivity at low frequencies is higher for composites with unoxidized MLCNT. NiCo@GNP nanocomposites are sensitive to vapours of acetone, ammonia, and ethanol. The sensory properties of NiCo@GNP composites, when using ethyl alcohol vapours, are stable for many cycles. Composites of the PCTFE–NiCo@OMLCNT system have a percolation threshold of 0.07. The dependence of  $\epsilon'$  at low frequencies reaches a value of 60, which indicates a significant separation surface area of the system components.

**Ключові слова:** вуглецеві наноматеріали, багатошарові вуглецеві нанотрубки, нанопластики графенів, наноструктурні композити, металеві наночастинки, газоаналізатори, електрофізичні та магнетні властивості, НВЧ-діапазон.

**Key words:** carbon nanomaterials, multilayer carbon nanotubes, graphene nanoplates, nanostructured composites, metal nanoparticles, gas analysers, electrophysical and magnetic properties, microwave range.

*(Отримано 4 грудня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Металовмісні наноккомпозити, що містять наночастинки (НЧ) органічних і неорганічних матеріалів, привертають значну увагу фахівців протягом останніх років [1, 2] завдяки значній кількості можливих застосувань [3, 4]. Перспективними галузями впровадження подібних структур є каталіза й електрокаталіза [5, 6]. В електроніці такі композити застосовуються як електродні матеріали для сонячних і паливних елементів [7, 8], електричних і біосенсорів [9, 10], а також як антикорозійні покриття та багато іншого. Вони набувають ліпших каталітичних, теплових, оптичних, електричних, а також магнетних властивостей у порівнянні з монометалічними та біметалічними частинками без присутності матриці. Отже, наявність мат-

риці не тільки відіграє роль підкладки, але є функціонально активним елементом [11]. Композити одержують на поверхні різних неорганічних (каолін, цеоліти, цирконій) та органічних (штучні та природні полімери, графітопохідні матеріали) матриць [1, 6, 12, 13].

Багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) набули широкого поширення в якості складових частин у нанокompозитах, оскільки мають унікальні механічні, тепло- й електрофізичні властивості. БВНТ можуть бути використані для НВЧ-поглинання електромагнетного випромінення завдяки високій провідності, пористій і багат шаровій структурі, великій питомій поверхні та значному співвідношенню довжина/діаметер тощо [14].

На основі систем типу графен/метал створено конденсатори великої ємності, електродні та магнетні матеріали різноманітного застосування з використанням нікю, кобальту, заліза та ін. [5, 6]. Графенові нанопластики (ГНП), оксид графену та відновлені графени були використані для аналізу різних газів:  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $CO$  й  $NH_3$  та ін. [1, 2]. Чутливість пристроїв і простота оброблення графенових матеріалів робить їх привабливими об'єктами для досліджень і подальшого використання. Показано [3, 4], що актуальними є розробки гібридних композитів на основі графену або оксиду графену, до складу яких входили  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$ .

Набувають широкого застосування графенові та гібридні матеріали для потреб каталізи. Вивчалася каталітична активність систем з біметалічними включеннями, причому вказується на особливий синергізм властивостей біметалевих частинок і принципову відмінність від систем, що містять індивідуальні метали [7].

Важливість пошуку нових метод одержання та дослідження композитних матеріалів зумовлена їхньою багатофункціональністю, можливістю поєднання властивостей окремих матеріалів у складі композиту [4, 15]. Найчастіше біметалічні НЧ одержують одночасним відновленням йонів двох металів в умовах стабілізації хемічного складу, розмірів, форми частинок. НЧ мають різні форми, існують у вигляді стопів або контактних агломератів типу ядро-оболонка та ін.

Методи одержання подібних систем достатньо різноманітні [8], але розмір частинок важко регулювати та точно відтворити в ході кожного експерименту, що визначається способом одержання. Так, плазмохімічна синтеза [9] забезпечує високу продуктивність, але спосіб має широкий розподіл частинок за розмірами та значний вміст домішок. Біметалеві та триметалеві частинки, а також системи типу ядро-оболонка одержують методом радіолізи. Піролітичним способом синтезують частинки металу термічним розкладом із відповідних солей або гідроксидів. До позитивних ознак можна віднести невисоку концентрацію домішок у кінцевих продуктах синтезу та невеликий розподіл за розмірами частинок; однак вони

мають значні розміри порядку 100–300 нм. Недоліками криохімічної синтези є низькі температури та достатньо великі розміри одержаних частинок [9].

Хімічне осадження із розчину солей є найбільш простою та поширеною методою, оскільки не потребує спеціального обладнання й особливих умов синтезу. Для додаткового контролю розміру одержаних частинок металів вводять стабілізуючі розчини; також можна регулювати процеси шляхом зміни умов (температури, рН, природи прекурсорів, концентрацій реагентів тощо) з метою отримання кінцевого продукту із заданими характеристиками [10].

Метою роботи є розробка та синтез наноструктурованих композитів NiCo на основі ГНП, БВНТ, SiO<sub>2</sub> шляхом відновлення кристалічних карбонатів нікелю та кобальту водним розчином гідразингідрату, а також встановлення відмінностей і закономірностей їхніх фізико-хімічних властивостей залежно від природи поверхні.

## 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

ГНП одержано електрохімічним осадженням у електроліті (KOH) низької концентрації при пропусканні струму до 60 мА/см<sup>2</sup> в режимі стабілізації струму за напруги до 30 В. Для сепарації великих графітових частинок від нанорозмірних електроди розміщувалися між фільтрами з поліпропіленової тканини. ГНП зберігаються у вигляді суспензії з масовою концентрацією ГНП у 2% та рН = 12.

Частинки NiCo одержано методою хімічного осадження з розчину гідразингідрату карбонатів нікелю та кобальту [11] за температури у 350 К. Для синтезу композитів NiCo@ГНП методику модифіковано: проводилося співосадження розчину карбонатів і суспензії ГНП за температури кипіння гідразингідрату та масового співвідношення компонентів 9:1. Наявність KOH у суспензії ГНП створювала сприятливі умови для синтезу частинок металів; ГНП мають відігравати роль центрів кристалізації, а також сприяти стабілізації розмірів і хімічного складу наночастинок.

БВНТ виготовлено CVD-методом на підприємстві ТМ «Спецмаш» згідно з ТУ-У 03291669-009:2009. Окиснення БВНТ проводили в розчині біфториду амонію та сірчаної кислоти [14]. Для синтезу композитів NiCo@БВНТ методику було модифіковано: проводилося співосадження розчину карбонатів і суспензії нанотрубок за температури кипіння гідразингідрату і масового співвідношення компонентів 8:1.

Синтезовано 2 партії композитів NiCo@БВНТ; в першій використано звичайні (НБВНТ), у другій — окиснені БВНТ (ОБВНТ). Перед синтезом суспензію БВНТ попередньо обробляли за допомогою ультразвукового диспергатора.

Композити системи ПХТФЕ–NiCo@ОБВНТ одержано методою термічного пресування з розтопу полімеру за тиску у 5 МПа і темпе-

ратури у 420 К при попередній ретельній гомогенізації сумішей.

Рентгенофазову аналізу проводили методом порошкової дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випроміненні  $\text{CuK}_\alpha$ -лінії аноди з ніклевим фільтром у відбитому пучку із геометрією зйомки за Бреґгом–Брентано. Морфологію зразків досліджено за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEOL JEM-1230.

Термогравіметричні міряння, а саме, втрату маси (TG) та диференційну термічну аналізу (DTA) проводили з використанням приладу 'Derivatograf Q-1500 D' (Угорщина) в статичній атмосфері повітря. Зразок масою у 100 мг нагрівали у керамічному тиглі від кімнатної температури до 1250 К зі швидкістю у 10 К/хв.

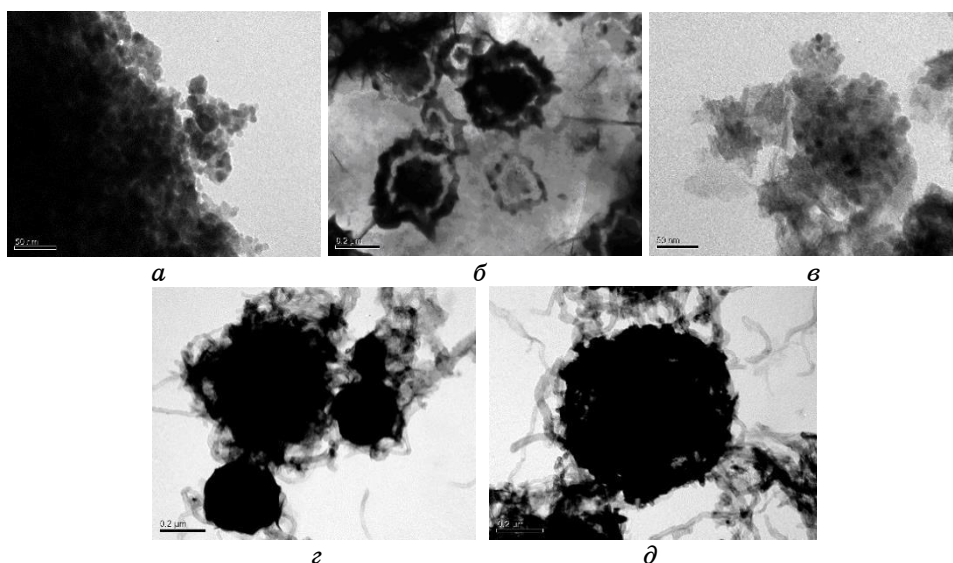
Для оцінки чутливості одержаних композитів до газів суспензія наночастинок змішувалася з невеликою кількістю адгезиву (акрилова дисперсія). Вимірювальна комірка з двома паралельними золотими електродами, на які наносилася тонка плівка речовини у вигляді пасти, висушувалася за атмосферних умов. Дослідження проводилися на окремих зразках у насичених парах етилового спирту, аміаку й ацетону. Міряння опору проводилися за допомогою приладу УТ 70В.

Дослідження дійсної ( $\epsilon'$ ) й уявної ( $\epsilon''$ ) складових комплексної діелектричної проникності композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 і вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродною методом, а електропровідність на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц — двоконтактною методом за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14 [12]. Відносна похибка визначення  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\sigma$  не перевищувала  $\pm 5\%$ .

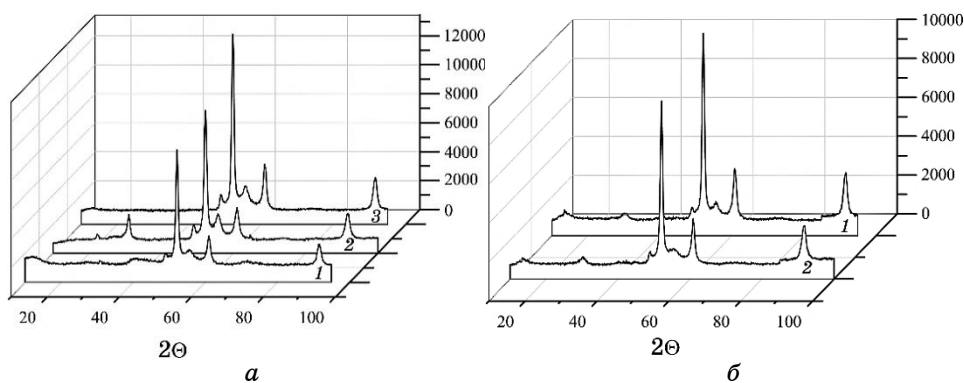
### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень встановлено наявність частинок нанометрового розміру в усіх досліджених системах. Показано, що на поверхні ГНП присутні металеві частинки розміром у  $\cong 20\text{--}200$  нм (рис. 1, б); на детальніших знімках на плівці ГНП можна спостерігати частинки металу від 20 нм. Ймовірно, великі частинки є агломератами, що складаються з маленьких [24].

Результати рентгенофазової аналізу (рис. 2) вказують на присутність фаз ГНП, ніклю, кобальту та відсутність рефлексів прекурсорів. Так, піки  $22,4^\circ$  і  $31,3^\circ$  можна пов'язати з наявністю графенових структур у зразках, а малоінтенсивна смуга  $27,1^\circ$  відповідає кристалічній ґратниці графіту [14]. Частинкам ніклю можуть відповідати піки  $44,9^\circ$  від октаедричної (111) та  $52,2^\circ$  і  $91,8^\circ$  від кубічної сингонії. Кристалічній ґратниці кобальту кубічної сингонії відповідають піки  $52,2^\circ$  (111),  $61,2^\circ$  (200),  $91,8^\circ$  (220), гексагональної —  $55,9^\circ$  (101). Отже, піки  $52,2^\circ$  і  $91,8^\circ$  можуть свідчити про наявність



**Рис. 1.** ПЕМ-зображення НЧ NiCo (а), NiCo@ГНП (б), NiCo@SiO<sub>2</sub> (в), NiCo@НВНТ (г), NiCo@ОБВНТ (д).<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Дифрактограми композитів NiCo (а, 1), NiCo@ГНП (а, 2), NiCo@SiO<sub>2</sub> (а, 3), NiCo@НВНТ (б, 1), NiCo@ОБВНТ (б, 2).<sup>2</sup>

біметалічних частинок NiCo з кубічною кристалічною ґратницею (200) [13]. Розміри кристалітів, обраховані за рівнянням Шеррера, становлять 15–20 нм для системи NiCo@ГНП. Для NiCo@НВНТ, NiCo@ОБВНТ — 20–30 нм. Інтенсивності піків металів дещо вищі для системи з неокисненими нанотрубками, що свідчить про більший розмір кристалітів.

Методом термогравіметрії (ТГ) встановлено, що втрата маси графенової складової в композитах починається за температури у 295

К, перебігає з втратою маси за рахунок виділення сорбованої води.

Окиснення наночастинок металів починається за 400 К і супроводжується приростом маси (рис. 3, а). Подальша деструкція зразка за 600–730 К пов'язана з окисненням полікристалічного графіту, незначна доля якого (до 3% мас.) входить до складу композиту. Для композиту NiCo@SiO<sub>2</sub> (рис. 3, б) до 470 К спостерігається інтенсивне виділення води, про що свідчить спадання кривої ТГ. В температурній області 680–1050 К відбувається окиснення металічної складової композиту та збільшення маси зразка (рис. 3, б, 2).

Для композиту, який містить ОБВНТ (рис. 4), видно, що процес окиснення композитів при нагріванні відбувається більш інтенсивно, що, можливо, пов'язане з меншим розміром частинок металів. Окиснення цієї системи починається та закінчується за нижчих те-

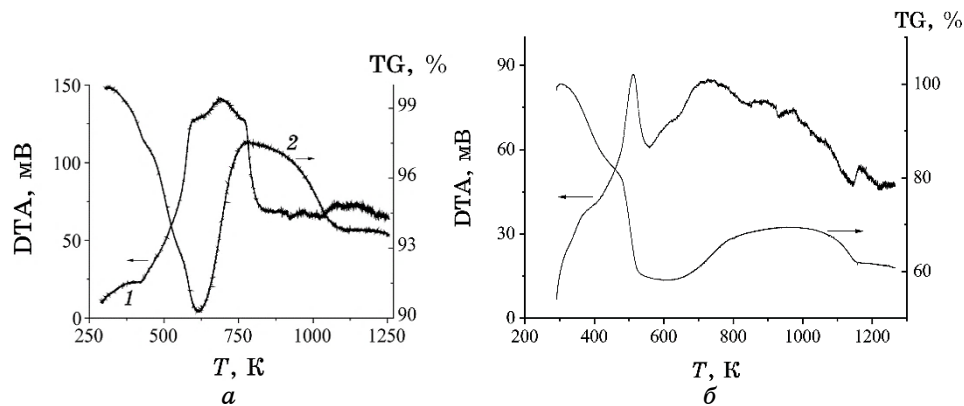


Рис. 3. Залежності ДТА (1) і ТГ (2) композиту NiCo@ГНП (а) і NiCo@SiO<sub>2</sub> (б).<sup>3</sup>

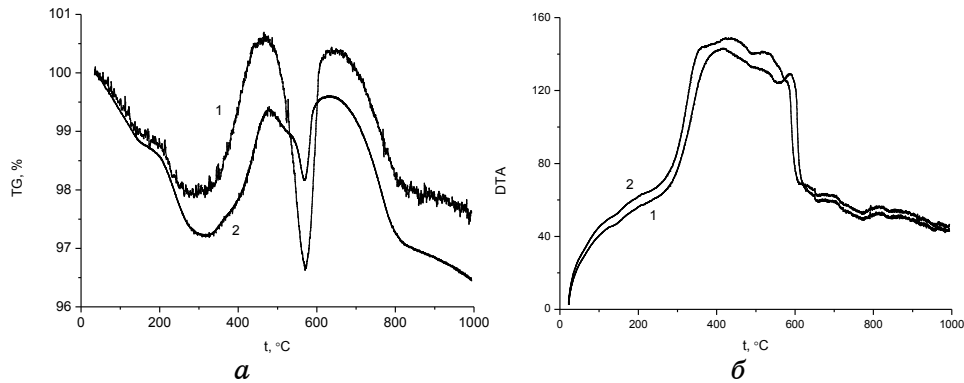


Рис. 4. Залежності ТГ (а) та ДТА (б) для композитів NiCo@НВВНТ (1) і NiCo@ОВВНТ (2).<sup>4</sup>

мператур. З [17] відомо, що процес окиснення нанотрубок відбувається в температурному інтервалі 450–900°C; вказані межі можуть відрізнятися на  $\pm 30^\circ\text{C}$  залежно від виду нанотрубок і методи їх одержання. Отже, різкий спад від 470°C до 600°C для обох композитів (рис. 4, а) на кривій втрати маси (ТГ) можна пояснити окисненням нанотрубок; після 600°C переважає процес окиснення металів.

З даних диференційної термічної аналізи (ДТА) (рис. 4, б) видно, що для композиту, який містить окиснені ВНТ, процес окиснення композитів при нагріванні відбувається більш інтенсивно, що, можливо, пов'язане з меншим розміром частинок металів. Окиснення цієї системи починається та закінчується за нижчих температур.

Проведені електрофізичні дослідження вказують на відмінність показників NiCo та нанокompозитів з їхнім вмістом (табл.).

Електропровідність на низьких частотах NiCo значно перевищує відповідне значення нанокompозиту NiCo@ГНП, що, очевидно, зумовлено зменшенням кількості контактів між металічними частинками. В області надвисоких частот відмінність значень складових комплексної діелектричної проникності стає менш істотною за рахунок зменшення ролі контактів між частинками.

Дійсна й уявна складові комплексної магнетної проникності NiCo значно перевищують відповідні значення композиту NiCo@ГНП, що може бути зумовлено присутністю ГНП у наноструктурних композитах, а також тим, що частинки NiCo, одержані за аналогічною методикою синтезу, можуть мати більші розміри.

Відповідні значення електрофізичних характеристик для композитів, що містять БВНТ, відрізняються незначним чином, але за межами похибки, що зумовлено схожим складом і технологією одержання нанокompозитів. Для композитів, що містять ОБВНТ, значення  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$  є дещо вищими в НВЧ-діапазоні. Відмінність характеристик може бути пов'язана з додатковим обробленням БВНТ і наявністю значної кількості функціональних зв'язків на поверхні.

Композити з ОБВНТ мають меншу електропровідність на низьких частотах, але ліпші магнетні властивості на НВЧ, а саме, магнетні втрати. На низьких частотах рівень магнетних втрат дещо менший для композитів, що містять ОБВНТ, що, очевидно, пов'язано з розміром наночастинок металів.

Проведено дослідження композитів в якості газових сенсорів (рис. 5). Композити є чутливими до парів ацетону, ам'яку, етилового спирту. Електричний опір зразків при внесенні в атмосферу газу різко зростає в 1,2–2,5 рази, що свідчить про адсорбцію молекул адсорбату поверхнею наночастинок та блокування каналів провідності.

В парах ацетону й ам'яку відбувається інтенсивне окиснення композитів з незворотньою втратою властивостей [13]. Для порівняння проведено аналогічні дослідження вихідних ГНП (підготов-



ТАБЛИЦЯ. Електрофізичні характеристики наноконкомпозитів.<sup>5</sup>

	Відносна питома електропровідність, $\sigma$ на частоті 1 кГц, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Складові комплексної діелектричної проникності $\epsilon$ на частоті 9 ГГц		Складові комплексної магнетної проникності $\mu$ на частоті 8 ГГц		Магнетна проникність в діапазоні 0,1–10 кГц
		Дійсна $\epsilon'$	Уявна $\epsilon''$	Дійсна $\mu'$	Уявна $\mu''$	
NiCo	8,0	4,9	3,0	3,6	5,1	96
NiCo@ГНП	1,0	4,0	2,4	1,7	0,7	98
NiCo@SiO <sub>2</sub>	$1\cdot 10^{-6}$	3,1	1,1	1,2	0,6	89
NiCo@НБВНТ	2,9	7,3	6,4	2,6	2,2	25,3
NiCo@ОБВНТ	1,6	7,6	6,9	3,2	2,6	25,2

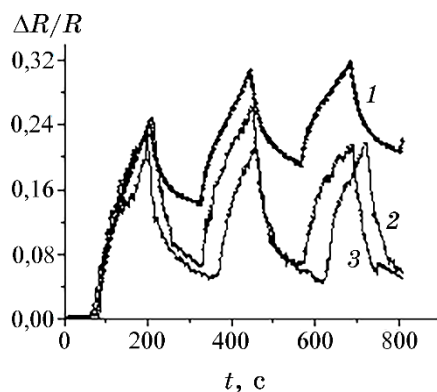
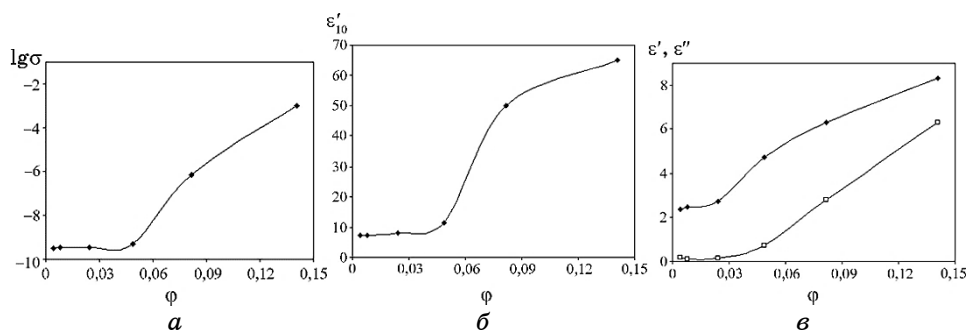


Рис. 5. Залежність відносного опору композитів NiCo@ГНП (1 і 2) і ГНП (3) від часу в насичених парах етилового спирту при  $T = 293 \text{ К}$ .<sup>6</sup>

ка до експерименту проводилася за однакових умов). ГНП є менш чутливими у порівнянні з композитом. Відносний опір ГНП не набуває початкових значень, збільшуючись кожного циклу в середньому на 10%. Очевидно, десорбція протягом часу відновлення за даної температури не відбувається повністю, частина сорбованого газу залишається на поверхні зразка.

Отже, деструкція композиту NiCo@ГНП в парах ацетону й ам'яку пов'язана з окисненням металевої складової, яка в той же час створює додаткові центри адсорбції, пришвидшує поверхневі реакції з адсорбатом.

Композити NiCo@ГНП є чутливими щодо парів етилового спирту; значення відносного електричного опору у присутності спирту



**Рис. 6.** Залежність логаритму електропровідності композитів на частоті в 1 кГц (а), дійсної ( $\epsilon'$ ) складової діелектричної проникності на частоті у 10 кГц (б), дійсної ( $\epsilon'$ ) й уявної ( $\epsilon''$ ) складових комплексної діелектричної проникності на частоті у 9 ГГц (в) композитів ПХТФЕ–NiCo@БВНТ від об'ємного вмісту наповнювача.<sup>7</sup>

збільшуються майже на четверть (рис. 5). Час адсорбції приблизно дорівнює часу десорбції. Відносні значення електроопору ГНП не набувають попередніх значень, зберігаючи різницю на початку та в кінці процесу адсорбції сталою. На відміну від ГНП та композитів NiCo@SiO<sub>2</sub> композити NiCo@ГНП проявляють стабільні властивості в парах етилового спирту протягом багатьох циклів.

Наповнювачі NiCo@БВНТ є активними щодо електромагнетного випромінення НВЧ-діапазону і мають яскраво виражені магнетні властивості (табл.). За попередніми розрахунками композит містить близько 22% (мас.) наночастинок NiCo з розміром агломератів у 100–200 нм; середня теоретична густина композиту складає 2,65 г/см<sup>3</sup>.

Електропровідність системи (рис. 6, а) інтенсивно зростає від об'ємного вмісту 0,05. Поріг перколяції системи — близько 0,07. Залежність  $\epsilon'$  на низьких частотах (рис. 6, б) сягає значення 60, що свідчить про значну площу поверхні поділу компонентів системи. Високочастотні мірювання (рис. 6, в) не вказують на високі значення електрофізичних характеристик.

Розглянуті композити ПХТФЕ–NiCo@БВНТ є перспективними для практичного використання в якості функціонального наповнювача. Одержані нанокompозити можуть бути перспективними для використання в пристроях перетворення енергії, каталізи, газосенсорних, екранувальних і магнетних пристроях.

#### 4. ВИСНОВКИ

Методом співосадження з розчину гідразингідрату одержано композити NiCo, NiCo@ГНП, NiCo@SiO<sub>2</sub>, NiCo@НВНТ, NiCo@ОБВНТ. Методом рентгенофазової аналізи показано присут-

ність фаз ГНП, ніклю, кобальту, SiO<sub>2</sub>, БВНТ у відповідних композитах з розміром кристалітів у 15–30 нм, відсутність рефлексів вхідних карбонатів. Показано, що композити містять частинки від 20 нм, а також їх агломерати до 200 нм, що підтверджено даними електронної мікроскопії.

Методами надвисокочастотної інтерферометрії визначено дійсні й уявні складові комплексних діелектричної та магнетної проникностей дисперсних композитів. Електрофізичні дослідження вказують на значну відмінність властивостей на низьких частотах NiCo і NiCo@ГНП. В області надвисоких частот відповідні характеристики мають близькі значення, що зумовлено релаксаційними явищами. Електропровідність на низьких частотах має вищі значення для композитів з НВНТ. Композити з ОБВНТ мають вищі показники електрофізичних характеристик на НВЧ, зокрема магнетні втрати.

Методом диференційної термічної аналізи показано, що для композиту, який містить ОБВНТ, процес окиснення композитів при нагріванні відбувається більш інтенсивно, що також вказує на менший розмір частинок металів.

Композити NiCo@ГНП є чутливими до парів ацетону, аміаку, етилового спирту. Електроопір зразків при внесенні в атмосферу газу різко зростає в 1,2–2,5 рази, що свідчить про блокування каналів провідності. Процеси адсорбції в парах ацетону й аміаку перебігають з незворотною втратою властивостей, що відбувається за рахунок окиснення поверхні металів. Сенсорні властивості композитів NiCo@ГНП при використанні парів етилового спирту стабільні протягом багатьох циклів.

Розглянуті композити ПХТФЕ–NiCo@БВНТ є перспективними для практичного використання в якості функціонального наповнювача та мають структуроутворювальні властивості; поріг перколяції системи — близько 0,07. Одержані нанокompозити можуть бути перспективними для використання в пристроях перетворення енергії, каталізи, газосенсорних, екранувальних і магнетних пристроях.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. Sharma, M. Naushad, A. Kumar, S. Devi, and M. R. Khan, *Iran. Polym. J.*, **24**: 1003 (2015).
2. G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar, A. H. Al-Muhtaseb, D. Pathania, M. Naushad, and G. T. Mola, *Mater. Sci. Eng. C*, **71**: 1216 (2017).
3. G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, Mu. Naushad, and G. T. Mola, *J. of King Saud University*, **18**: 2141 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>.
4. S. M. Hamidi, B. Mosaeii, M. Afsharnia, A. Aftabi, and M. Najafi, *J. Magn. Magn. Mat.*, **417**, No. 1: 413 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.078>.

5. Y. Han, W. Li, M. Zhang, and K. Tao, *Chemosphere*, **72**: 53 (2008); [10.1016/j.chemosphere.2008.02.002](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.002).
6. B. Habibi and S. Ghaderi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**: 5115 (2015); [10.1016/j.ijhydene.2015.02.103](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.103).
7. Motlak, N. A. M. Barakat, M. S. Akhtar, A. M. Hamza, B. Kim, C. Sang, K. Abdelrazek, and A. A. Almajid, *El. Acta*, **160**: 1 (2015); [10.1016/j.electacta.2015.02.063](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.063).
8. V. Dao, Y. Choi, K. Yong, L. L. Larina, O. Shevaleevskiy, and H. Choi, *J. Power Sources*, **274**: 831 (2015); [10.1016/j.jpowsour.2014.10.095](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.095).
9. M. Cui, J. Huang, Y. Wang, Y. Wu, and X. Luo, *Biosens. Bioelectron.*, **68**: 563 (2015); [10.1016/j.bios.2015.01.029](https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.01.029).
10. Ch.-Ch. Kung, P.-Yu. Lin, F. J. Buse, Yu. Xue, X. Yu, L. Dai, and Ch.-Ch. Liu, *Biosensors and Bioelectronics*, **52**: 1 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.08.025>.
11. S. Awasthi, S. K. Pandey, A. Juyal, C. P. Pandey, and K. Balani, *J. of Alloys and Comp.*, **711**: 424 (2017); [doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.003](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.003).
12. A. Ahmad, A. S. Qureshi, L. Li, J. Bao, X. Jia, Y. Xu, and X. Guo, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **143**: 490 (2016).
13. O. M. Lisova, S. M. Makhno, G. M. Gunya, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. and Tech. of Surface*, **8**, No. 4: 393 (2017) (in Ukrainian).
14. Ye. O. Kovalska, Yu. I. Sementsov, M. T. Kartel', and G. P. Prykhodko, *Chem., Phys. and Tech. of Surface*, **3**, No. 3: 335 (2012) (in Ukrainian).
15. O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 5: 625 (2018); [10.15407/mfint.40.05.0625](https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0625).
16. P. V. Lapsina, *Ph. D (Chem.) Thesis* (Kemerovo: 2013) (in Russian).
17. L. M. Ganyuk, V. D. Ignatkov, S. M. Makhno, and P. M. Soroka, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **40**, No. 6: 627 (1995) (in Ukrainian).
18. Yu. I. Sementsov, S. M. Makhno, S. V. Zhuravsky, and M. T. Kartel', *Chem., Phys. and Tech. of Surface*, **8**, No. 2: 107 (2017) (in Ukrainian).

O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
17, General Naumov Str.,  
UA-03164 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. TEM images of NP NiCo (a), NiCo@GNP (b), NiCo@SiO<sub>2</sub> (c), NiCo@NMLCNT (d), NiCo@OMLCNT (e).

<sup>2</sup> Fig. 2. The diffraction pattern of the NiCo (a, 1), NiCo@GNP (a, 2), NiCo@SiO<sub>2</sub> (a, 3), NiCo@NMLCNT (b, 1), NiCo@OMLCNT (b, 2) samples.

<sup>3</sup> Fig. 3. DTA (1) and TG (2) of the NiCo@GNP (a), NiCo@SiO<sub>2</sub> (b) composites.

<sup>4</sup> Fig. 4. DTA (a) and TG (b) of the NiCo@NMLCNT (1), NiCo@OMLCNT (2) composites.

<sup>5</sup> TABLE. Electrophysical characteristics of nanocomposites.

<sup>6</sup> Fig. 5. The relative resistance of composites as function of time: NiCo@GNP (1 i 2) and GNP (3) in saturated vapours of ethanol at  $T = 293$  K.

<sup>7</sup> Fig. 6. The logarithm of the conductivity of composites at frequency of 1 kHz (a), of real ( $\epsilon'$ ) component dielectric constant at frequency of 10 kHz (b), of real ( $\epsilon'$ ) and imaginary ( $\epsilon''$ ) components of dielectric constant at frequency of 9 GHz (c) for PCTFE-NiCo@OMLCNT composites as functions of the bulk content of filler.