

08

Морфология и кинетика роста наночастиц Ni на поверхности многостенных углеродных нанотрубок при гальваностатическом электроосаждении

© Ю.И. Головин, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов

Наноцентр Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина,
392000 Тамбов, Россия
e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступило в Редакцию 14 июня 2012 г. В окончательной редакции 13 декабря 2012 г.)

Методом гальваностатического электроосаждения получены наночастицы Ni на поверхности многостенных углеродных нанотрубок. Исследована кинетика роста и морфология наночастиц Ni при плотностях тока j в диапазоне от 0.01 до 5 A/dm².

Введение

Металлические наночастицы (НЧ) находят все более широкое применение в различных областях науки, техники и производства. В большинстве приложений, связанных с взаимодействием наночастиц с обтекающими их газами или жидкостями, необходимо обеспечить высокую концентрацию и макрооднородность распределения НЧ в объеме, их хорошую закрепленность в матрице и вместе с тем — низкое гидравлическое сопротивление омывающему потоку. В последние годы появилось большое количество работ, направленных на получение различными методами НЧ Ni на каркасе из углеродных нанотрубок [1–13]. Такой композиционный материал применяют в качестве катализаторов (синтез углеродных наноструктур [1], гидрирование цитраля [2], каталитический крекинг метана [3]) элементов водородных топливных ячеек [3,4], магнитных носителей информации [5–10], биосенсоров [11,12] и др.

Выдающиеся свойства нанотрубок — высокая удельная поверхность, механическая прочность, химическая и термическая стабильность — делают их идеальными „лесами“ для размещения, хранения и использования НЧ различного назначения. С другой стороны, модифицирование углеродных нанотрубок различными наночастицами может расширить спектр функциональных свойств самих трубок, придав им необходимые магнитные, сорбционные биомедицинские и каталитические свойства. При этом важно иметь возможность регулировать морфологию, размеры и расстояние между частицами в матрице.

Для многих приложений необходимы НЧ с заданной формой, размерами и узким распределением относительно среднего значения [14,15]. Существует несколько путей решения этой задачи:

1) стабилизация наноразмерных частиц в процессе получения путем введения в реакционную среду разного рода поверхностных пассиваторов [16,17],

2) диспергирование образовавшихся при синтезе агломератов [18,19],

3) выращивание наночастиц металла на субстрате [14,20,21].

Первый путь связан с усложнением состава реагентов и загрязнением наночастиц вводимыми стабилизаторами. Возможности второго не позволяют измельчать НЧ до размеров меньше $\sim 10\text{--}20\text{ nm}$, и со временем возможна вторичная агломерация, а третий ограничен возможностями темплата носителя.

Преодолеть все вышеперечисленные трудности, связанные с синтезом НЧ Ni, возможно, используя метод электрохимического осаждения на многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ). Он позволяет осуществить синтез значительного количества наночастиц с варьируемым в широком диапазоне средним размером и прогнозируемой формы [22,23]. Однако закономерности роста НЧ на МУНТ при малых плотностях тока ($j < 0.1\text{ A/dm}^2$) изучены недостаточно.

В этой связи цель работы заключалась в изучении закономерностей формирования, роста и морфологии НЧ Ni на поверхности многостенных углеродных нанотрубок в процессе электрохимического осаждения в широком диапазоне плотностей тока (0.01–5 A/dm²).

1. Методика эксперимента

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были синтезированы методом каталитического пиролиза природного газа на Ni/Mg-катализаторе при атмосферном давлении и температуре 620°C в ООО „НаноТехЦентр“ в Тамбове. Они имели диаметр $d \approx 20\text{--}50\text{ nm}$ и длину $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ (рис. 1).

НЧ Ni синтезировали методом электрохимического осаждения из электролита Уотса (NiSO₄ — 70% об., NiCl₂ — 20% об. и HBO₃ — 10% об.) при плотностях тока $j = 0.01, 0.1, 0.5$ и 5 A/dm^2 в гальваностатическом режиме ($j = \text{const}$). По сравнению с потенциостатическим режимом ($U = \text{const}$) он позволяет лучше контролировать морфологию и размеры наночастиц, а также расстояние между ними вследствие прогрессивного уменьшения плотности тока и, следовательно, скорости

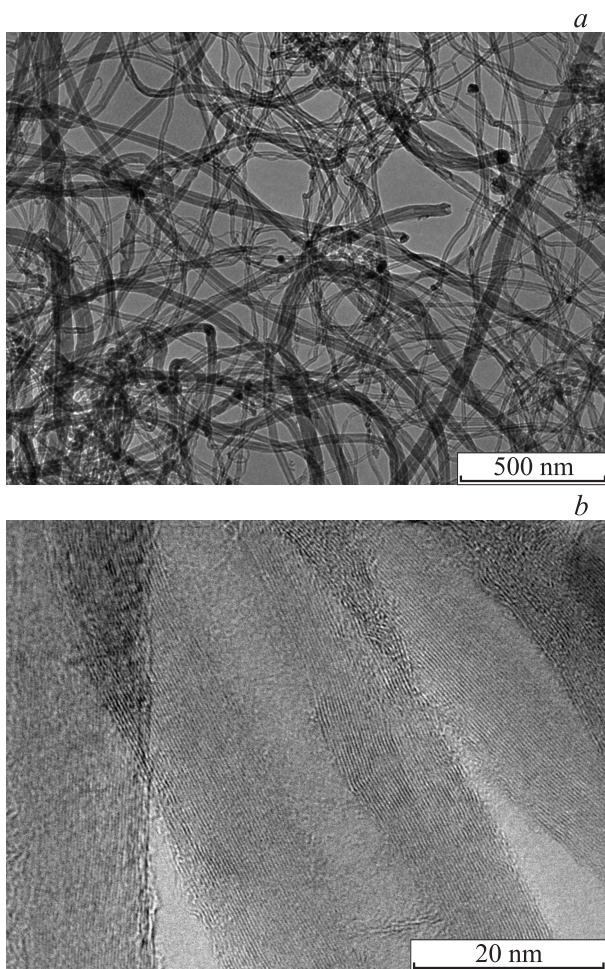


Рис. 1. ПЭМ-изображения МУНТ.

осаждения по мере увеличения диаметра формирующихся НЧ.

Кислотность электролита, измеренная прибором рН-2005 фирмы Selecta, составляла 4.26 ± 0.02 рН. Скорость роста наночастиц варьировали изменением плотности тока. Катод состоял из запрессованных в проводящую подложку МУНТ. Исследование микроструктуры, морфологии и размеров НЧ, а также самих МУНТ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) NEON 40 фирмы Carl Zeiss (Германия) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100F фирмы JEOL. Размер НЧ определяли по электронно-микроскопическим изображениям с помощью программного комплекса „Структура 5.0“ компании Видеотест, Россия.

2. Результаты и их обсуждение

Наиболее важными факторами, влияющими на концентрацию, размеры и морфологию формирующихся НЧ, являются скорость нуклеации (возникновения но-

вых зародышей) с учетом ограниченного числа активных центров на субстрате, ее тип (мгновенная или прогрессирующая нуклеация), скорость диффузии Ni по поверхности МУНТ и НЧ, степень перекрытия диффузионных зон и возникновение зон исключения зарождения, возможность смыкания растущих НЧ.

Для проверки степени влияния этих факторов на процесс электроосаждения Ni на МУНТ было проведено несколько серий экспериментов, результаты которых приведены на рис. 2. Видно, что на начальных стадиях осаждения никель покрывает МУНТ не гомогенно, а высаживается локализованно в виде частиц приблизительно равноосной формы (рис. 2, *a*). В [5,9,13] показано, что энергетически выгодными центрами зарождения наночастиц являются особенности поверхности МУНТ (различные дефекты поверхности и концы нанотрубки). Поэтому частицы Ni зарождаются на таких особенностях и в процессе роста постепенно „охватывают“ МУНТ, образуя систему бусинок, нанизанных на трубки (рис. 2, *b-e*). По мере роста протекшего заряда средний диаметр d НЧ увеличивается, пока они, наконец, не смыкаются, формируя сплошное покрытие (рис. 2, *f*).

Таким образом, при не слишком большом протекшем заряде способ позволяет синтезировать дистанцированные друг от друга НЧ диаметром от единиц до сотен нанометров, нанизанные на прочный каркас из нанотрубок (рис. 3, *a*). Пример распределения по размерам НЧ приведен на рис. 3, *b*.

Диаметр НЧ во многих случаях является критической величиной из-за размерных эффектов в их физико-химических свойствах. Например, массивные образцы Ni обладают ферромагнитными свойствами, а при $d \leq 40$ nm НЧ Ni становятся суперпарамагнитными [14,15,24]. При каталитическом синтезе углеродных наноструктур методом пиролиза углеродосодержащего газа их размер и морфология зависят от величины d наночастиц катализатора [6] и т.д. Широкий диапазон размеров частиц, которые можно синтезировать методом гальваностатического осаждения, делает систему НЧ на МУНТ весьма удобной и универсальной для практических приложений. Будучи высокопрозрачной для потока жидкости или газа она не создает большого гидродинамического сопротивления.

В дальнейшем было проанализировано изменение концентрации с образующихся НЧ Ni и их среднего размера d от протекшего заряда q в широком диапазоне плотностей тока j (рис. 4, 5). При $j = 0.01$ и 0.1 A/dm² происходило постепенное (за время эксперимента) увеличение концентрации НЧ на поверхности МУНТ (рис. 4, кривая 1, 2). Это свидетельствует о прогрессирующей нуклеации, т.е. возникновении новых НЧ с постоянной скоростью. Увеличение плотности тока до $j \geq 0.5$ A/dm² вызвало появление большого числа зародышей НЧ на начальной стадии осаждения с концентрацией $c \approx 100 \mu\text{m}^{-2}$ и последующее плавное уменьшение c в процессе их роста (рис. 4, кри-

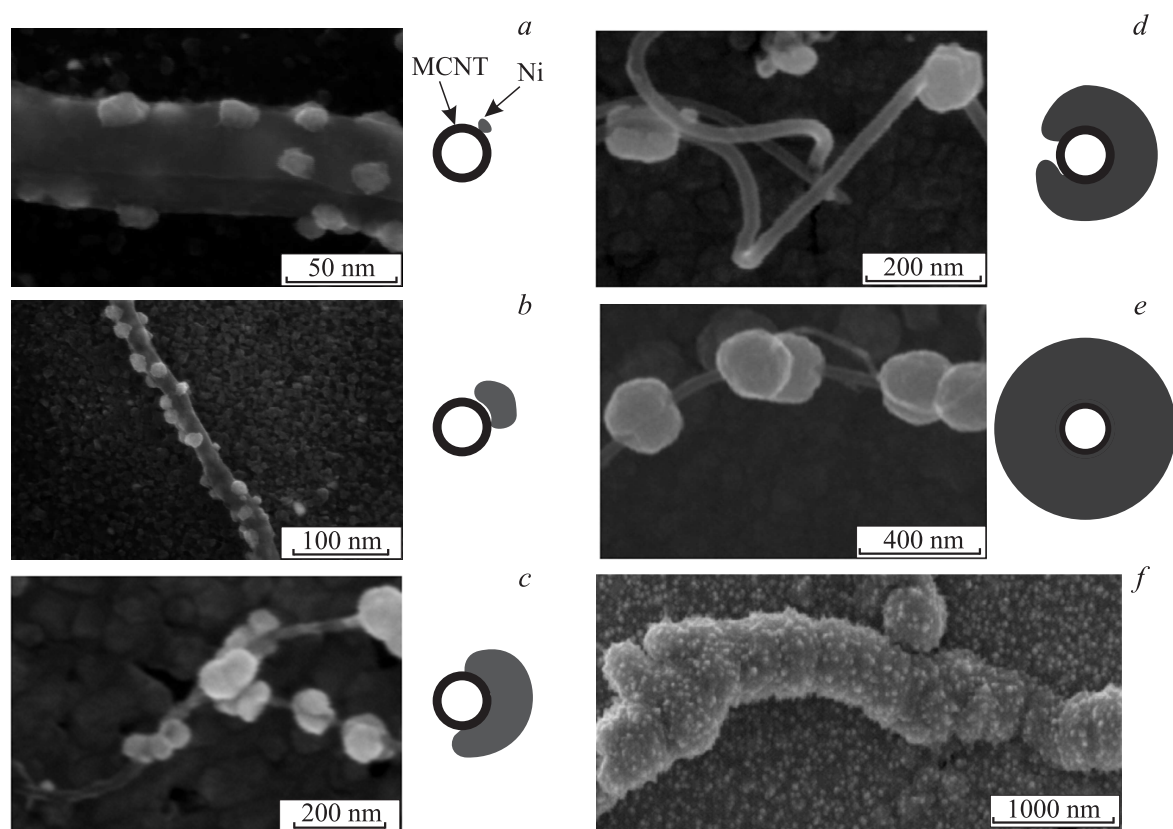


Рис. 2. СЭМ-изображения (слева) и схемы поперечного сечения наночастиц, иллюстрирующие кинетику процесса осаждения Ni на МУНТ при $j = 5 \text{ A/dm}^2$ и варьируемом времени осаждения: $a - 1$, $b - 2$, $c - 5$, $d - 10$, $e - 15$, $f - 50$ с.

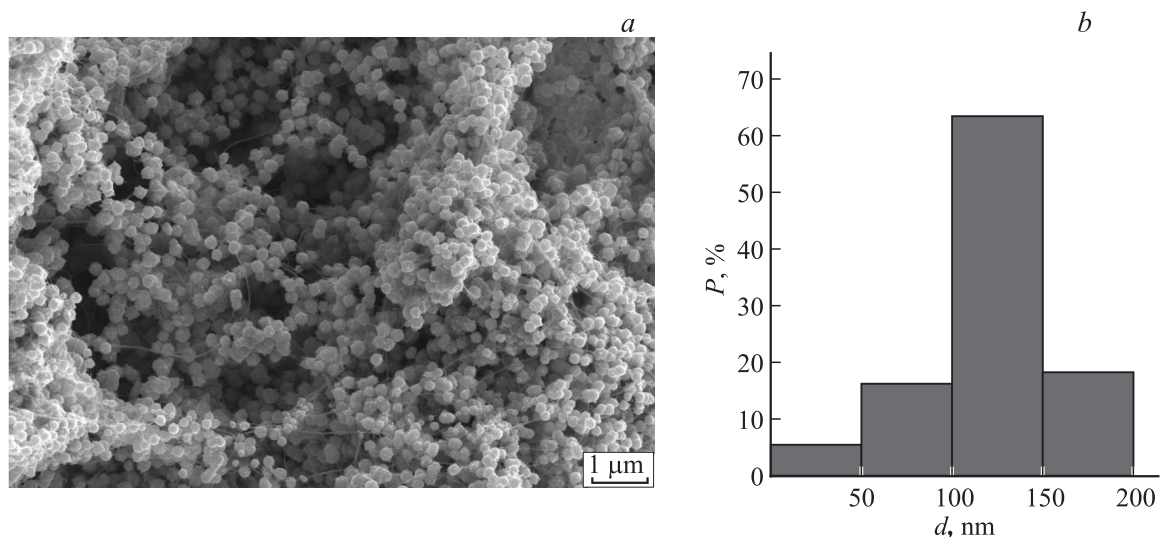


Рис. 3. Ансамбль никелевых наночастиц на каркасе из углеродных нанотрубок ($j = 5 \text{ A/dm}^2$, 5 с). a — СЭМ-изображения, b — гистограмма распределения никелевых частиц по размерам. По оси ординат отложена величина приведенного содержания наночастиц данного размера в образце $P = (n/n_0)100\%$, где n — число наночастиц, имеющих размеры из указанного интервала величины d , $n_0 = 1448$ — общее число измеренных наночастиц.

вая 3, 4). Следовательно, самые маленькие НЧ растворялись и Ni перераспределялся предположительно за счет диффузионных процессов на более крупные

частицы, которые образовывали вокруг себя зоны с пониженной вероятностью нуклеации и роста бусинок.

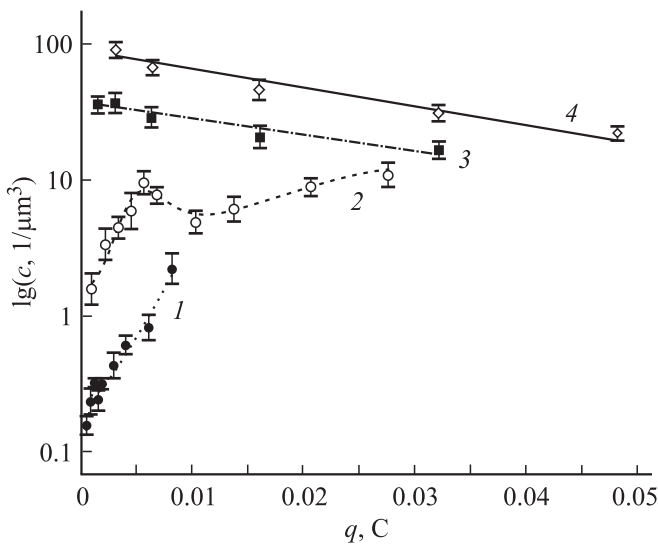


Рис. 4. Зависимости концентрации c частиц Ni на поверхности нанотрубок от величины протекшего заряда q при разных значениях j , A/dm²: 1 — 0.01, 2 — 0.1, 3 — 0.5, 4 — 5.

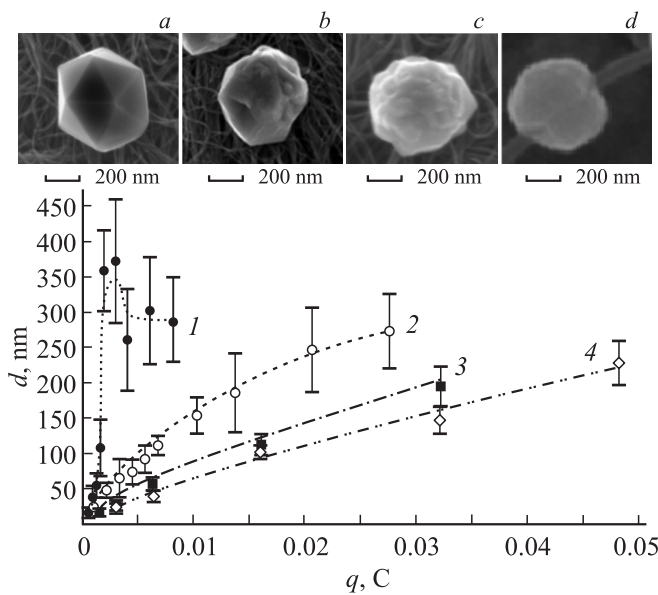


Рис. 5. Зависимости диаметра d наночастиц Ni от величины протекшего заряда q при разных значениях j , и СЭМ-изображения НЧ Ni (вставки сверху). a — $j = 0.01$, b — 0.1, c — 0.5, d — 5 A/dm². Линии 1–4 — теоретические кривые, построенные по соотношению (2), с учетом экспериментальных данных рис. 3.

Разницу в количестве растущих НЧ при $j = 0.01$ и $j = 5$ A/dm² (рис. 4, кривая 1 и 4) можно объяснить с помощью термодинамических моделей роста Ni на МУНТ. Так, авторами [5,9,13] был проделан расчет в выигрыше энергии системы при осаждении атомов на различных дефектах МУНТ. При малых j центрами кристаллизации являются только наиболее энергетически предпочтительные дефекты нанотрубки. С ростом j

число зародышей увеличивается в результате активации большего числа дефектов, на которых может начаться кристаллизация. Этот механизм нуклеации объясняет низкую концентрацию НЧ на начальном этапе осаждения при $j = 0.01$ A/dm².

Теоретическую зависимость $d(q)$, описывающую кинетику роста НЧ, в первом приближении можно получить, используя закон Фарадея:

$$m = qm_a/zF, \tag{1}$$

где m — масса осаждаемого металла, q — суммарное количество протекшего электричества, m_a — атомная масса металла, z — валентность иона, F — число Фарадея. Учитывая сфероидную форму частиц и их концентрацию, из (1) легко получить следующее выражение для d [22,23]:

$$d = \sqrt[3]{d_0^3 + \frac{6qm_a}{\pi\rho zF cS}}, \tag{2}$$

где d_0 — диаметр критического зародыша, ρ — плотность металла, c — концентрация частиц, S — площадь катода.

Формула (2) в совокупности с экспериментальными данными о концентрации НЧ Ni на поверхности МУНТ дает возможность построить теоретические зависимости $d(q)$ (рис. 5, кривые 1–4). Хорошая корреляция экспериментальных точек и расчетных кривых позволяет сделать вывод о том, что основными параметрами, влияющими на размер растущей НЧ, являются их мгновенная концентрация и плотность тока.

Вариация плотности тока при осаждении приводит не только к изменению механизма нуклеации и кинетики роста, но и морфологии НЧ (рис. 5, a – d). Так, при плотности тока $j = 5$ A/dm² форма НЧ близка к сфероидной (рис. 5, d), а при $j = 0.01$ A/dm² на НЧ появляются грани (рис. 5, a), среди которых довольно часто встречаются пентагональные. Авторы работ [23,25] эти изменения в морфологии объясняют с помощью теории фазовых переходов и процессов тепло- и массообмена в НЧ. Кроме того, в [23] выведены зависимости температуры НЧ для протенциостатического и гальваностатического режимов осаждения. В частности, для последнего выражение для температуры НЧ T в процессе роста имеет вид [23]

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \exp\left(-\frac{Ax^2}{2j}\right) \int_1^x \left(\frac{B}{y} + \frac{D}{y^2}\right) \exp\left(\frac{Ay^2}{2j}\right) dy, \tag{3}$$

где T_0 — начальная температура НЧ, $x = R/R_0$, R_0 — радиус критического зародыша, R — радиус НЧ, A — коэффициент, характеризующий процесс теплообмена в НЧ, B и D — коэффициенты, связанные с процессом энерговыделения при кристаллизации и при формировании поверхности НЧ соответственно.

Выражение (3) позволяет оценить отношение температур НЧ при $j = 0.01$ и 5 A/dm². Температура НЧ при $j = 5$ A/dm² оказывается в 4 раза больше, чем при

$j = 0.01 \text{ A/dm}^2$. Возможно, при $j = 5 \text{ A/dm}^2$ НЧ Ni находятся в жидкой фазе или расплавленном состоянии. После отключения тока они кристаллизуются, заключая внутри себя МУНТ (рис. 2). При $j = 0.01 \text{ A/dm}^2$ температура НЧ далека от точки плавления и они растут, не охватывая МУНТ, согласно традиционной теории электроосаждения [22]. Более того, экспериментальные данные по морфологии НЧ Ni, осажденных на МУНТ при увеличении j (рис. 5), качественно согласуются с результатами моделирования поверхности НЧ Au [26] при повышении температуры.

В работе [27] обоснованы другие возможные причины изменения формы наночастиц. Существенными факторами, влияющими на морфологию НЧ Ni, является температура отжига и наличие в них примесей. Так, НЧ Ni, обладающие „чистой“ поверхностью (без растворенных примесей и сегрегаций атомов подложки на поверхности НЧ), в результате отжига принимают ограниченную форму [27]. НЧ Ni, которые были частично окислены или имели атомы железа на своей поверхности, обладали большей поверхностной энергией по сравнению с „чистыми“ и после отжига принимали форму, близкую к сферической [27]. Возможно, в нашем случае изменение морфологии происходит из-за соосаждения примесей на поверхность НЧ при больших плотностях тока (так как промышленный электролит Уотса содержит примеси). При малых j примеси не встраиваются в кристаллическую решетку НЧ и соответственно не искажают ее.

Заключение

Электроосаждение НЧ металла на пространственную матрицу из МУНТ способствует их равномерному макрораспределению, исключению агломерации и межчастичного взаимодействия. Варьирование параметров гальваностатического осаждения позволяет получать НЧ с заданной морфологией, распределением НЧ по размеру и расстоянием между ними. Благодаря этому наноконпозиционная система из НЧ металла, прочно закрепленных на каркасе из МУНТ, может найти широкий спектр практического применения, например, в качестве катализаторов, фильтров, биоактивных и композиционных материалов.

Авторы благодарят проф. Ткачева А.Г. и Литовка Ю.В. за предоставление нанотрубок и электролита Уотса.

НИР проведена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 г.

Список литературы

- [1] Tang Y., Yang D., Qin F., Hu J., Wang Ch., Xu H. // J. Sol. Stat. Chemistry. 2009. Vol. 182. N 8. P. 2279–2284.
- [2] Gonzalez A., de Jesus J.C., de Navarro C.U., Garcia M. // Catalysis Today. 2010. Vol. 149. P. 352–357.
- [3] Chen C., Lin K., Tsai W., Chang J., Tseng C. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 5490–5497.
- [4] Lin K., Tsai W., Chang J. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 7555–7562.
- [5] Tamburri E., Guglielmotti V., Scatena E., Orlanducci S., Terranova M.L. // J. Nanopart. Res. 2009. Vol. 136. N 11. P. 1311–1319.
- [6] Cheng J., Zhang X., Ye Y. // J. Sol. Stat. Chemistry. 2006. Vol. 179. P. 91–95.
- [7] Hoon Byeon J., Hwang J. // Surface & Coating Technology. 2008. Vol. 203. P. 357–363.
- [8] Liu Y., Jiang W., Xu L., Yang X., Li F. // Materials Lett. 2009. Vol. 63. P. 2526–2528.
- [9] Bittencourt C., Felten A., Ghijsen J., Pireaux J.J., Drube W., Erni R., Van Tendeloo G. // Chem. Phys. Lett. 2007. Vol. 436. P. 368–372.
- [10] Осипова И.В., Внукова Н.Г., Глуценко Г.А., Крылов А.С., Томашевич Е.В., Жарков С.М., Чурилов Г.Н. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 9. С. 1857–1859.
- [11] Wang S., Xie F., Hu R. // Sensors and Actuators B. 2007. Vol. 123. P. 495–500.
- [12] Yang M., Yang Y., Qu F., Lu Y., Shen G., Yu R. // Analytica Chimica Acta. 2006. Vol. 571. P. 211–217.
- [13] Arai S., Endo M., Kaneko N. // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 641–644.
- [14] Bushan B. Handbook of Nanotechnology. Berlin: Springer-Verlag, 2010. 1950 p.
- [15] Головин Ю.И. Основы нанотехнологии. М.: Машиностроение, 2012. 653 с.
- [16] Duan H., Kuang M., Wang D., Kurth D., Möhwald H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 1717–1720.
- [17] Horozov T.S., Binks B.P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. Vol. 45. P. 773–776.
- [18] Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A., Mchedlov–Petrosyan N.O., Samokhina S.O., Matveevskaya N.A. // Functional Materials. 2006. Vol. 13. N 4. P. 662–668.
- [19] Vasilchenko S.Yu., Volkova A.I., Ryabova A.V., Loschenov V.B., Konov V.I., Mamedov A.A., Kuzmin S.G., Lukyanets E.A. // J. Biophotonics. 2010. Vol. 3. N 5–6. P. 336–346.
- [20] Haghi A.K., Zaikov G.E. Nanofiber research: advance in theory and practice. NY: Nova Science Publishers, Inc., 2011. 186 p.
- [21] Головин Ю.И., Головин Д.Ю., Шуклинов А.В., Столяров Р.А., Васюков В.М. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 6. С. 21–26.
- [22] Лукомский Ю.Я., Гамбург Д.Ю. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издательский дом „Интеллект“, 2008. 424 с.
- [23] Викарчук А.А., Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Тольятти: ТГУ, 2006. 206 с.
- [24] Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
- [25] Ясников И.С. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 23. С. 55–60.
- [26] Wang Y., Teitel S., Dellago C. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. P. 1–16.
- [27] Meltzman H., Chatain D., Avizemer D., Besmann T.M., Kaplan W.D. // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. P. 3473–3483.