

08

## **Структуры на основе графитизированных нанотрубок с общим электродом в матрице пористого анодного оксида алюминия для задачи формирования переключаемых электрическим полем мембран**

© М.М. Симунин<sup>3,5</sup>, С.В. Хартов<sup>1,5</sup>, А.В. Шиверский<sup>2,5</sup>,  
В.Я. Зырянов<sup>1,4</sup>, Ю.В. Фадеев<sup>5</sup>, А.С. Воронин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Красноярский научный центр СО РАН

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград

<sup>4</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

<sup>5</sup> Институт вычислительного моделирования СО РАН

E-mail: michanel@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2015 г.

Синтезирована структура на основе пористого анодного оксида алюминия со сквозными порами, которая может представлять интерес для реализации переключаемых электрическим полем мембран. В порах структуры расположены проводящие тубулены, подключенные к общему входному электроду. Высказано предположение, что рост неоднородности электрического поля, связанный с указанной морфологией структуры, будет способствовать увеличению степени ионной селективности мембраны и расширению диапазона допустимой концентрации ионов в обрабатываемом растворе. Также высказано предположение о структуре синтезированных тубуленов с точки зрения задачи ослабления физической сорбции ионов на поверхности пор и роста потенциала восстановления водорода и кислорода относительно переключаемых полем мембран существующего уровня техники.

Среди существующих технологий разделения веществ особое место с точки зрения экономических перспектив занимают полупроницаемые мембраны с наноразмерными порами (наномембраны). К ряду таких

мембран относятся трековые мембраны, пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), ацетилцеллюлоза и другие. Данное направление получило значительное внимание исследователей [1–18]. В том числе относительно недавно был проведен ряд работ, направленных на исследование наномембран, селективность которых может варьироваться посредством определенного внешнего воздействия. В качестве указанного воздействия, позволяющего контролировать транспортные свойства мембраны, выступают такие параметры внешней среды, как рН [1–8], температура [9,10], световое воздействие [11,12], электрическое поле [13–15,19], ионная сила раствора [16,17]. Согласно работе [19], наномембраны, чувствительные к водородному показателю среды, представляют интерес прежде всего в силу актуальности задач био-сепарации аминокислот или компонент органических лекарственных веществ. В работе [19] был продемонстрирован синтез пленки гидrogenизированного аморфного углерода (алмазоподобная пленка — АПП) с использованием плазмоиндуцированного осаждения из газовой фазы в присутствии азота. Указанным образом был достигнут эффект легирования азотом АПП, с приданием ей полупроводниковой проводимости *n*-типа. Данное покрытие обеспечивало низкую сорбцию анионов, а также рекордно высокие потенциалы восстановления кислорода и водорода и соответственно широкое окно рабочих потенциалов. Мембраны данного типа имели достаточную толщину ( $10\ \mu\text{m}$ ) и продемонстрировали возможность электрического переключения транспортных свойств как для анионов, так и для катионов, а также возможность функционирования при высоких по модулю потенциалах (от  $-1.5\ \text{V}$  до  $+2.0\ \text{V}$ ), без влияния фактора восстановления водорода и кислорода.

Целью данной работы является улучшение функциональных свойств переключаемых электрическим полем полупроницаемых мембран. Для этого авторы использовали переход к *sp*<sup>2</sup>-структуре (графитовая аллотропная форма) углерода, составляющего проводящий слой, а также изменение геометрии проводящего слоя, с тем чтобы дополнительно повысить степень неоднородности электрического поля, концентрируемого у входа в пору. Экспериментальное определение особенностей транспорта через мембраны является предметом последующих исследований.

В качестве несущего слоя мембраны и одновременно темплата для синтеза проводящего слоя, как и в случае описанных выше работ, использовался слой ПАОА. Синтез ПАОА осуществлялся электрохими-

ческой обработкой алюминиевой фольги в водном растворе шавелевой кислоты (40 g/l). Процесс анодирования осуществлялся при комнатной температуре. Время получения слоя ПАОА толщиной 15  $\mu\text{m}$  с диаметром пор 50 nm составляло 80 min при плотности тока 10 mA/cm<sup>2</sup> в гальваностатическом режиме.

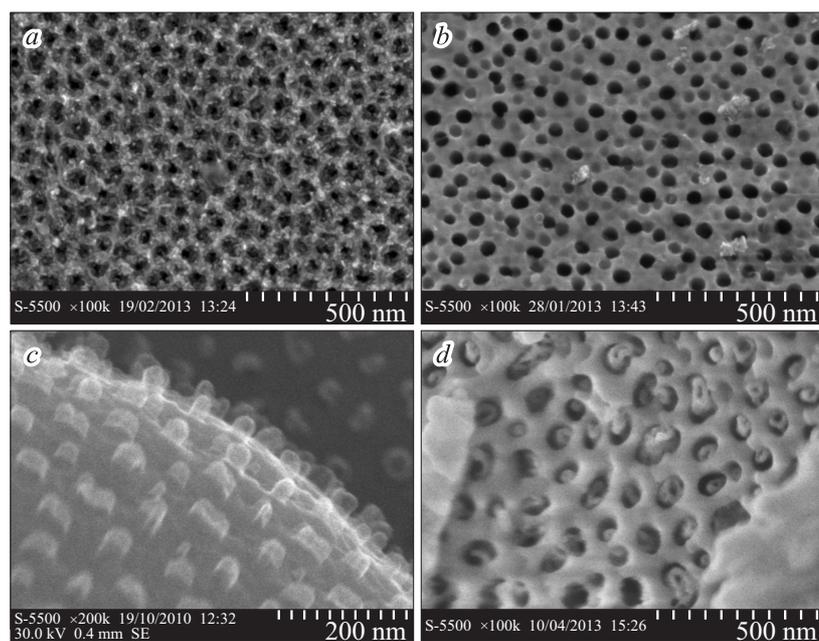
С целью создания на внутренней поверхности пор ПАОА проводящего слоя использовался процесс осаждения углерода из газовой фазы. В рамках данной операции в поры вводился катализатор на основе никеля, после чего осуществлялся синтез углеродных нанотрубок при температуре 600°C средствами установки CVDomna [20].

Для получения сквозной мембраны были последовательно удалены алюминиевый и барьерный слои. Удаление алюминиевого слоя производилось медным буфером соляной кислоты концентрацией 0.1 mol/l. Травление производилось до полного удаления алюминия. Удаление барьерного оксида осуществлялось травителем на основе хромового ангидрида (20 g/l) и ортофосфорной кислоты (35 ml/l).

В рамках проведения заключительного этапа синтеза сквозной мембраны — удаления сферообразных кончиков углеродных трубок, — была использована технология ионного травления. Поверхность мембраны подвергалась бомбардировке ионами кислорода ( $P = 10^{-2}$  Pa,  $U = 2$  kV). Материал трубок, в силу образования соединений CO и CO<sub>2</sub>, менее устойчив к ионному травлению, чем ПАОА, поэтому углеродные концы растравливались быстрее, чем разрушалась структура ПАОА. В результате была получена сквозная мембрана из ПАОА, поры которой содержат открытые с двух сторон проводящие трубки.

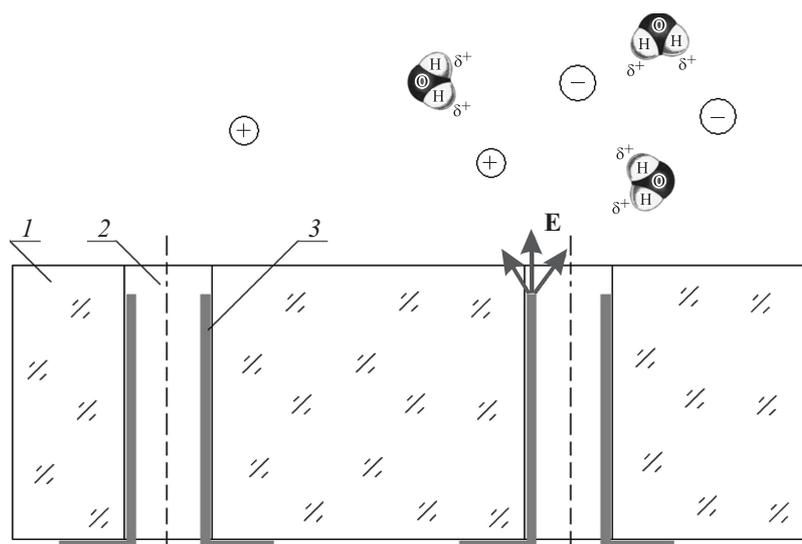
По результатам описанной выше совокупности операций были сформированы структуры, обладающие следующей морфологией.

На лицевой стороне ПАОА (см. рисунок, *a*) — сторона с открытым входом в поры (в отличие от „тыльной стороны“ ПАОА, под которой понимается сторона, обращенная к барьерному оксиду), формируется слой из графитизированного углерода и углеродных нанотрубок, который механически и электрически соединяет все углеродные трубки, расположенные в порах. Данный слой, таким образом, может выполнять функцию общего электрода. Переход расположенного по нормали к мембране трубки в планарный графитизированный слой приводит к некоторому сужению входа в пору, который тем не менее остается открытым, и характеризуется величиной входного отверстия около 10–20 nm.



**Рис. 1.** РЭМ-изображение ПАОА с углеродными нанотрубунами внутри: *a* — вход в поры после операции синтеза углеродных нанотрубуленов; *b* — планарный скол мембраны после операции синтеза углеродных нанотрубуленов; *c* — кончики трубуленов, закрытые шапочками, темплатно сформированными вблизи поверхности барьерного оксида. *d* — результат операции вскрытия шапочек углеродных трубуленов для различных величин времени воздействия пучком ионов.

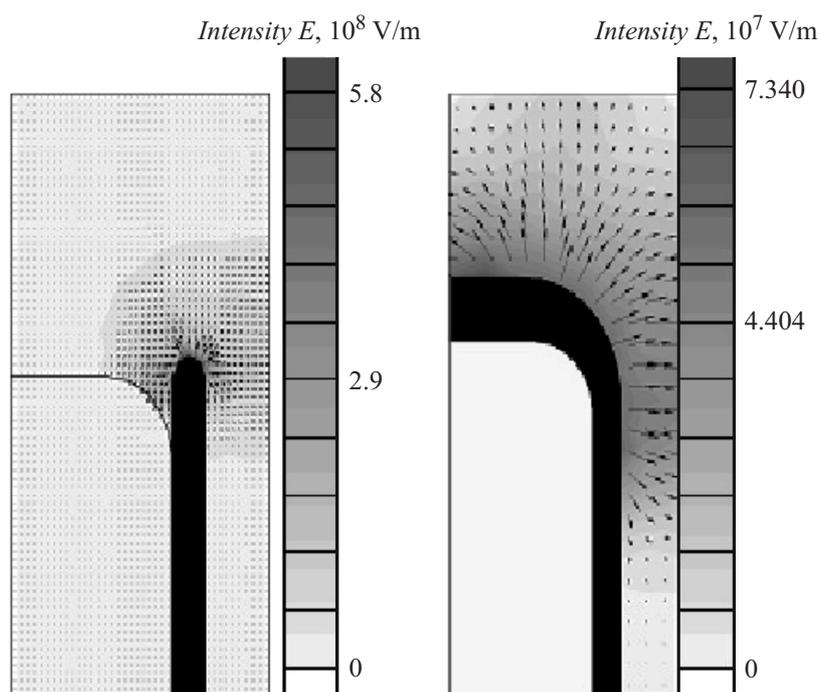
Исследование планарного скола мембраны показывает, что на остальной длине поры имеют поперечный размер около 40 nm (см. рисунок, *b*), что примерно соответствует поперечному размеру пор исходного ПАОА. С тыльной стороны ПАОА, которая освобождается после операций удаления алюминиевого слоя и барьерного оксида, оголяются кончики трубуленов. Данные кончики закрыты шапочками, темплатно сформированными вблизи поверхности барьерного оксида (см. рисунок, *c*). С целью получения сквозной мембраны шапочки



**Рис. 2.** Схематическое изображение поперечного сечения мембраны: 1 — матрица ПАОА; 2 — пора; 3 — пустотелый цилиндрический нанозлектрод, коаксиально расположенный в поре; одной стороной нанозлектроды выходят на поверхность мембраны, где осуществляется омический контакт; с другой стороны нанозлектроды терминируются в поре и их края выступают концентраторами электрического поля. Разделяемое вещество подается со стороны концентраторов поля (верхняя поверхность мембраны согласно рисунку).

углеродных тубуленов должны быть вскрыты, что и было сделано в рамках технологического процесса (см. рисунок, *d*).

Рассмотрим отличие морфологии получаемых структур от мембран на основе ПАОА, исследованных в ряде описанных выше работ [13,19,20]. В рассматриваемых в данной работе структурах проводящий слой покрывает не всю поверхность ПАОА, а сформирован в виде тубуленов, терминированных вблизи одной из поверхностей ПАОА (рис. 2). На данной поверхности торцы проводящих тубуленов разделены диэлектрическими зазорами. Это обеспечивает усиление концентрации электрического поля в области вблизи входа в пору при приложении к мембране электрического потенциала. На рис. 3 показан результат моделирования этого явления.



**Рис. 3.** Модель электрического поля у входа в пору. Напряжение, приложенное к тубулену, 1 V, среда с  $\epsilon = 1$ .

Увеличение степени неоднородности электрического поля приводит к росту величины напряженности в фокусе поля (эмиттерный эффект) и соответственно к росту кулоновских сил, действующих на ионы раствора в области непосредственной близости к входу в пору. Это затрудняет экранирование поля в указанных областях. В работе [19] отмечался эффект падения селективности мембран к ионам при достижении концентрацией ионов определенной величины. Такое поведение связывалось с уменьшением длины экранирования электрического поля до величин, недостаточных для блокирования транспорта ионов через пору. Можно предположить, что рост степени неоднородности электрического поля, достигаемый посредством перехода от однородно

покрытых мембран, к системе отдельных наноразмерных электродов, обеспечит расширение диапазона концентрации ионов раствора с сохранением селективности мембраны.

Синтезирована структура на основе ПАОА со сквозными порами, которая может представлять интерес для реализации переключаемых электрическим полем мембран. В порах структуры расположены проводящие тубулены, подключенные к общему входному электроду. Проводящие тубулены выполнены из графитизированного углерода, обладающего достаточно высокой удельной проводимостью ( $1.6 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ ). Для синтеза графитизированного углерода при низких температурах (от  $500^\circ\text{C}$ ) использован процесс осаждения из газовой фазы с применением оригинального катализатора, предварительно внедренного в поры. С одной стороны мембраны проводящие тубулены терминированы закрытыми шапочками, которые вскрывались посредством обработки в ионном пучке.

Тем самым достигалась структура с системой отдельных наноэлектродов, разделенных диэлектрическими зазорами. Высказано предположение, что рост неоднородности электрического поля, связанный с указанной морфологией структуры, будет способствовать увеличению степени ионной селективности мембраны и расширению диапазона допустимой концентрации ионов в обрабатываемом растворе. Исходя из гипотезы  $sp^2$ -аллотропной формы углерода, составляющего стенки тубуленов, сделано предположение о дальнейшем ослаблении физической сорбции ионов на поверхности пор, а также о росте потенциала восстановления водорода и кислорода относительно переключаемых полем мембран существующего уровня техники. Однако данный эффект должен сильно зависеть от способа упаковки графитовых слоев в стенках тубуленов, в связи с чем необходимо экспериментальное исследование закономерностей ионного транспорта через полученные мембраны. Такому исследованию будет посвящена отдельная работа. К одной из особенностей полученных структур следует отнести также эффект заужения выхода из поры с 40 до 10–15 нм, что может иметь существенное значение с точки зрения степени селективности мембраны и ее зависимости от концентрации раствора (фактор приближения диаметра поры к длине экранирования).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-10017).

## Список литературы

- [1] Liu Y., Zhao M., Bergbreiter D.E., Crooks R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 8720–8721.
- [2] Zhang H., Ito Y. // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 8336–8340.
- [3] Lee D., Nolte A.J., Kunz A.L., Rubner M.F., Cohen R.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 8521–8529.
- [4] Ito Y., Ochiai Y., Park Y.S., Imanishi Y. // *J. Am. Chem. Soc.* V. 119. P. 1619–1623.
- [5] Ito Y., Park Y.S., Imanishi Y. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 5376–5381.
- [6] Hollman A.M., Bhattacharyya D. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 5946–5952.
- [7] Chun K.Y., Stroeve P. // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 5271–5275.
- [8] Lee S.B., Martin C.R. // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3236–3244.
- [9] Park Y.S., Ito Y., Imanishi Y. // *Langmuir*. 1998. V. 14. P. 910–914.
- [10] Chu L.Y., Li Y., Zhu J.H., Chen W.M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 44. P. 2124–2127.
- [11] Liu N., Dunphy D.R., Atanassov P., Bunge S.D., Chen Z., Lopez G.P., Boyle T.J., Brinker C.J. // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 551–554.
- [12] Kumar S.K., Pennakalathil J., Kim T.H., Kim K., Park J.K., Hong J.D. // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 1767–1771.
- [13] Nishizawa M., Menon V.P., Martin C.R. // *Science*. 1995. V. 268. P. 700–702.
- [14] Bhaskar R.K., Sparer R.V., Himmelstein K.J. // *J. Membr. Sci.* 1985. V. 24. P. 83–96.
- [15] Lee S.B., Martin C.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 11850–11851.
- [16] Mika A.M., Childs R.F., Dickson J.M., McCarry B.E., Gagnon D.R. // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 108. P. 37–56.
- [17] Kontturi K., Mafe S., Manzanares J.A., Svarfvar B.L., Viinikka P. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 5740–5746.
- [18] Minagawa M., Tanioka A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 202. P. 149–154.
- [19] Honda K., Yoshimatsu M., Kuriyama K., Kuwabara R., Naragino H., Yoshinaga K., Kondo T., Fujishima A. // *Diamond & Related Materials*. 2011. V. 20. P. 1110–1120.
- [20] Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. // *Хим. технология*. 2007. Т. 8. № 2. С. 58–62.