

05;12

Формирование упорядоченных композиционных структур типа „нанопроволоки металла/ неорганическая соль“

© В.П. Новиков, А.Н. Стецик, С.Р. Недень

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников
АН Беларуси, Минск
E-mail: novikov@ifftp.bas-net.by

Поступило в Редакцию 30 октября 2006 г.

Обнаружено явление, сопровождающее электролиз солей, состоящее в том, что при определенных условиях электролиза (составе электролита и плотности тока) происходит образование упорядоченного композита, представляющего собой кристалл соли, „проросший“ металлическими нано- или микропроводами. Это явление может быть положено в основу технологии синтеза массивов ориентированных и упорядоченных нанопроволок.

PACS: 82.45.Qr, 61.46.Df, 61.82.Rx, 81.07.-b

Нанопроволока является одним из ключевых объектов нанотехнологии. Имеются сообщения об использовании нанопроволок в качестве компонента композиционных материалов, а также для создания матриц эмиттеров электронов, катализаторов, электродов для биофизических исследований [1].

В связи с перспективой применения нанопроволок в технологии, в настоящее время ведется интенсивный поиск методов синтеза нанопроволок и структур на их основе. Наибольшее распространение в синтезе нанопроволок получили методы, основанные на использовании вспомогательных структур (шаблонов или темплатов), пространственно ограничивающих область синтеза и тем самым задающих толщину металлических проволок [1]. В роли шаблонов могут выступать цилиндрические мицеллы поверхностно-активных веществ (так называемые „мягкие шаблоны“). Диаметр нанопроволок в этом случае определяется внутренним диаметром цилиндрического канала мицеллы [2]. В ка-

честве „жесткого“ шаблона используется пористый оксид алюминия, созданный на металле путем его электрохимического окисления (анодирования) [1], а также полимерные пленки с нанопорами, созданными методом ионного травления [3]. Синтез проволок в этом случае состоит в „заращивании“ пор шаблона металлом методом электролиза. Для последующего использования нанопроволок шаблон удаляется при помощи селективного травления последнего. Метод получения нанопроволок с использованием шаблонов обеспечивает воспроизводимость геометрических и физических характеристик объектов. Однако этот метод сложен и мало пригоден для получения больших количеств.

В ряде работ сообщается о синтезе нанопроволок методом химического или электрохимического восстановления без использования шаблонов. Однако в этих случаях морфология и толщина проволок имели большой разброс. А массивы проволок не были ориентированы, не фиксированы в пространстве и не капсулированы. Дальнейшее их использование осложнено химической деградацией и требует сложных технологических операций по ориентировке, фиксации и защите от коррозии.

Цель данной работы состояла в опробовании обнаруженного нами явления, сопровождающего электролиз солей, для создания упорядоченных массивов нанопроволок. Явление заключается в том, что при определенных условиях электролиза (составе электролита и плотности тока) происходит образование упорядоченного композита, представляющего собой кристалл соли, „проросший“ металлическими нано- или микропроводами.

Для получения композиционных структур типа „нанопроволока меди/соль“ использовались электролиты, составы которых варьировались в следующих пределах: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 30–60 г/л; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 70–250 г/л. Плотность тока на катоде при проведении электролиза варьировалась в пределах от 10 до 100 мА/см².

В тех случаях, когда состав электролита и плотность тока на аноде находились в приведенных выше пределах, осадок состоял из крупных (2–7 мм) сросшихся кристаллов бордового цвета. Исследование методом сканирующей электронной фотографии, а также методом микропробного анализа показало, что кристаллы являются упорядоченными композиционными структурами, состоящими из нано- (микро-) проволок меди толщиной 50–100 нм, равномерно распределенных в матрице пирофосфата одновалентной меди. Микро- (нано-) проволоки меди в

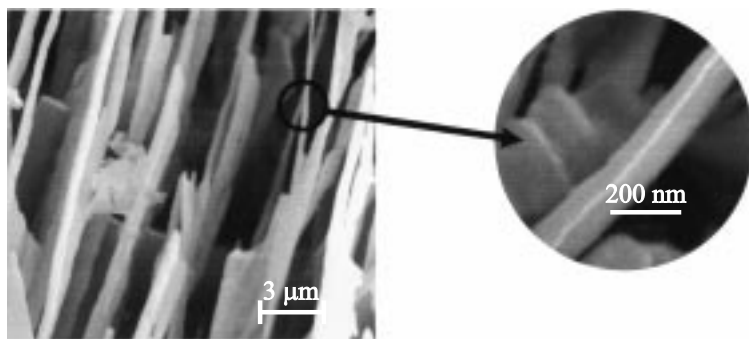


Рис. 1. Микрофотография композита с частично удаленной солевой матрицей. На вынесенном фрагменте микрофотографии представлена единичная проволока с выраженной огранкой.

этом композите параллельны друг другу и ориентированы относительно граней кристаллов соли под определенными углами. Проволоки меди имели выраженную огранку и не обнаруживали межкристаллитных границ. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что нанопроволоки меди являются монокристаллическими объектами. Расстояние между проволоками составляло 50–1000 нм. Диаметр проволок в композите зависел от режима электролиза, в частности, он монотонно уменьшался с увеличением плотности тока на катоде. Пирофосфат одновалентной меди, составляющий матрицу композита, легко растворялся в воде, что позволяло отделить металлические волокна от шаблона.

Микрофотография массива волокон, полученная на образце с частично удаленной растворением солевой матрицей, показана на рис. 1. Варьирование режимов электролиза показало, что рост упорядоченного композита происходит при параметрах, лежащих между областью роста осадка соли и областью формирования медных дендритов. Основные варианты протекания электролиза на катоде в зависимости от условий электролиза иллюстрируются на рис. 2.

В таблице представлены результаты электролиза, полученные при разных концентрациях компонент соли. Плотность тока для приведенных в таблице примеров составляла 50 мА/см².

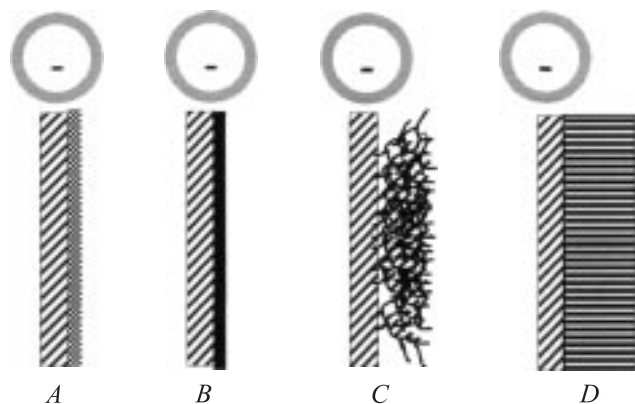
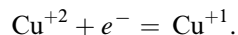


Рис. 2. Основные варианты протекания электролиза на катоде в зависимости от условий электролиза: *A* — электроосаждение кристаллов соли на катоде при высокой концентрации компонентов электролита. Процесс останавливается вследствие высокого сопротивления осадка. *B* — осаждение компактного металла при низких плотностях тока и средних значениях концентрации электролита. *C* — образование дендритов металла при высоких плотностях тока и низкой концентрации электролита. *D* — образование композиционной структуры при высоких плотностях тока и высокой концентрации электролита. Рост покрытия неограничен.

Из представленных в таблице данных следует, что нанопроволоки меди образуются только в том случае, когда условия осаждения находятся в определенных пределах. В тех случаях, когда плотность тока меньше 10 mA/cm^2 , образуется компактный осадок меди при всех составах электролита. При плотностях тока более 100 mA/cm^2 формируются дендриты меди.

Необычным в обнаруженном нами электрохимическом процессе является параллельное протекание на катоде двух восстановительных электрохимических реакций:

1. Восстановление ионов по схеме:

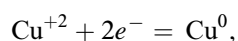


Эта реакция инициирует образование солевой компоненты композита, поскольку соли одновалентной меди меньше растворимы в воде, чем двухвалентной, в результате чего на катоде достигается пресыщение.

Результаты электролиза, полученные при разных концентрациях компонентов электролита. Плотность тока в экспериментах составляла 50 мА/см²

Номер эксперимента	Состав электролита, г/л		Описание электролитического осадка
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	
1	60	250	Упорядоченные нанопроволоки меди в солевой матрице
2	30	120	То же
3	20	70	Дендриты меди
4	20	300	Низкий выход проволок меди, большая фракция соли в осадке
5	50	60	Компактный осадок меди
6	80	120	То же

2. Реакция восстановления меди до металла:



обеспечивающая формирование металлических нанопроволок.

Оба приведенных процесса протекают согласованно и с одинаковой линейной скоростью роста обеих компонент. Образование пространственного порядка в данной композиции может быть объяснено минимизацией суммы межфазной энергии упругих напряжений в растущей композиции и поверхностной энергии структуры. Механизм упорядочивания для этого случая подобен механизму упорядочивания фаз при распаде твердых растворов [4]. В пользу этой точки зрения свидетельствует тот факт, что введение в состав электролита поверхностно-активных веществ, имеющих сильное сродство к меди (цитилипиридиния хлорид), приводит к заметному уменьшению толщины медных нанопроволок в композите.

Таким образом, обнаруженное явление представляет собой пример процесса самоорганизации, сочетающего в себе, по-видимому, черты диссипативной самоорганизации и консервативной самоорганизации [5].

Обнаруженное явление может быть использовано для получения больших количеств нанопроволоки меди и некоторых других металлов. Метод позволяет получить нанопроволоки практически неограниченной длины, поскольку растущий композит обладает хорошей проводимостью

при любых толщинах слоя (в наших экспериментах длина проволок меди превышала 10 mm).

Следует отметить, что обнаруженное явление может быть достаточно общим в электролизе. В частности, аналогичный эффект обнаружен нами при электролизе солей железа в неводных растворителях.

Список литературы

- [1] *Schwarzacher W., Kasyutich O.I., Evans P.R., Darbyshire M.G., Yi Ge, Fedosyuk V.M.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 198–199. N 1. P. 185–190.
- [2] *Cuiying Wang, Maohui Chen, Guangming Zhu, Zugeng Lin A.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 243. P. 362–364.
- [3] *Laurence Daugenet-de Pra, Etienne Ferain, Roger Legras* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. V. 196. N 1–2. P. 81–88.
- [4] *Dobretsov V.Yu.* et al. // Europhys. Lett. 1995. V. 31. P. 417–422.
- [5] *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731–763.