

05

## Электроосаждение наночастиц никеля на поверхность многостенных углеродных нанотрубок

© Ю.И. Головин, Д.Ю. Головин, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров,  
В.М. Васюков

НОЦ „Нанотехнологии и наноматериалы“ Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина  
E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

Поступило в Редакцию 13 октября 2010 г.

Исследован процесс зарождения и роста никелевых наночастиц на поверхности многослойных углеродных нанотрубок при гальванохимическом осаждении никеля. Выявлены зависимости морфологии, размера и расстояния между наночастицами никеля от времени осаждения при плотностях тока 5 и 0.5 A/dm<sup>2</sup>.

Хорошо известно, что реакционная, химическая, биологическая, бактерицидная, каталитическая и другие способности наночастиц металлов зависят не только от элементного состава, но и от их формы, размеров и структуры. Субмикро- и наноразмерные частицы металлов находят широкое применение в различных областях науки и техники. В частности, наночастицы Ni используют в качестве катализатора для селективного синтеза различных веществ (углеродных нанотрубок, гидрирования цитраля, каталитического крекинга метана и т.д.) [1–4], увеличения емкости топливных ячеек для хранения водорода [5,6], аккумуляторов [7], суперконденсаторов [7], биосенсоров [8] и др. Ni обладает относительно высокой каталитической активностью и низкой ценой по сравнению с другими металлическими катализаторами (например, драгоценными металлами).

В этой связи актуальной проблемой является получение наночастиц Ni одинаковой структуры с узким распределением по размерам и макрооднородным распределением по объему. Ее пытаются решить несколькими способами: стабилизацией наноразмерных частиц в процессе получения путем введения в реакционную среду разного рода поверхностных пассиваторов, диспергированием образовавшихся

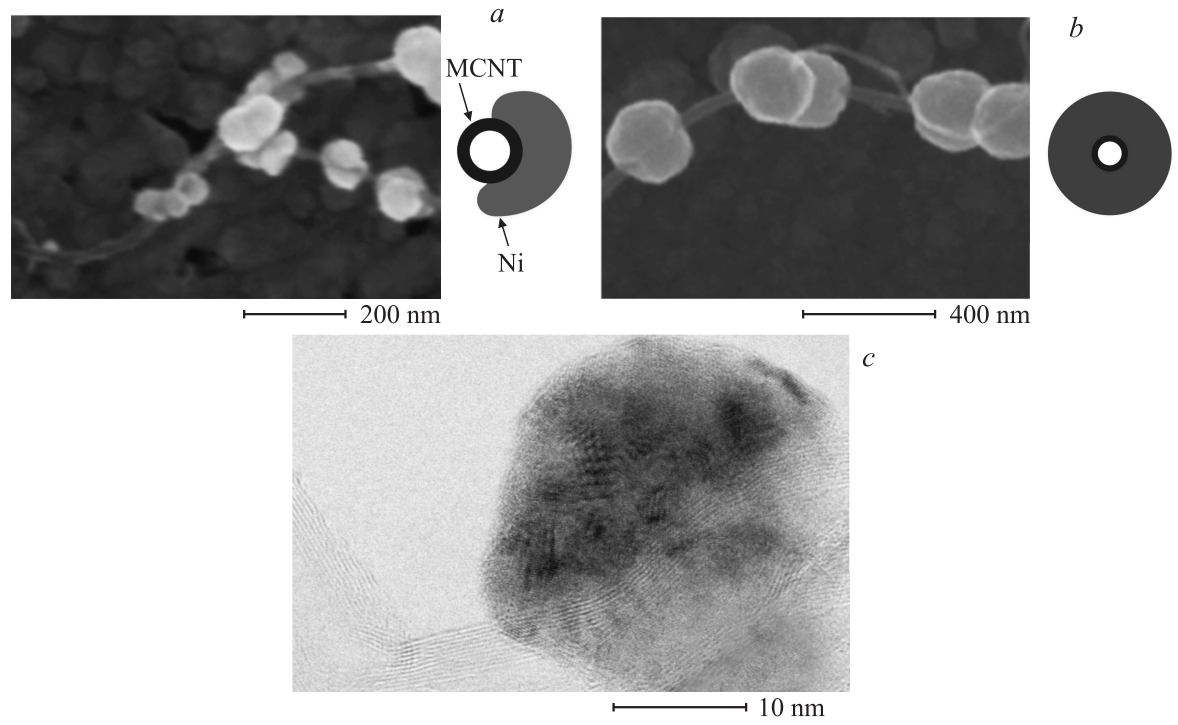
при синтезе конгломератов [1,9], расположением наночастиц металла на субстрате [6–8, 10]. Первый путь связан с усложнением состава реагентов и загрязнением наночастиц вводимыми стабилизаторами. Возможности второго не позволяют измельчать частицы до размеров меньше  $\sim 10\text{--}20\text{ nm}$ , и со временем возможна вторичная агломерация, а третий ограничен возможностями матрицы.

Выдающиеся свойства нанотрубок — высокая удельная поверхность, механическая прочность, химическая и термическая стабильность — делают их идеальными „лесами“ для размещения, хранения и использования наночастиц Ni. В то же время никель может расширить спектр функциональных свойств углеродных нанотрубок, придав им необходимые магнитные, биомедицинские и каталитические свойства. В частности, Ni может быть хорошим катализатором для синтеза новых нанотрубок с диаметром, зависящим от размера наночастиц.

В этой связи цель работы заключалась в изучении закономерностей зарождения и роста наночастиц никеля на поверхности углеродных нанотрубок в процессе электрохимического осаждения.

Наночастицы получали методом гальванохимического осаждения никеля из электролита Уотса ( $\text{NiSO}_4$  — 70 vol.%,  $\text{NiCl}_2$  — 20 vol.% и  $\text{HNO}_3$  — 10 vol.%). Среднее значение плотности тока  $j$ , приходящееся на единицу поверхности подложки, составляло 5 и 0.5 A/dm<sup>2</sup>. В работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), зарегистрированные под торговой маркой „Таунит“ и производимые в ООО „Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения“. Они имели длину 5–10  $\mu\text{m}$  и диаметр  $D \sim 10\text{--}30\text{ nm}$ . Уровень кислотности электролита  $\text{pH} = 4.26 \pm 0.02$  измеряли с помощью прибора pH-2005 фирмы Selecta. Исследование микроструктуры, морфологии и размеров никелевых наночастиц, а также самих МУНТ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа NEON 40 фирмы Carl Zeiss (Германия).

На полированную и обезжиренную в 80%-ном растворе NaOH поверхность медного катода наносили водную суспензию нанотрубок (0.1 g/l). МУНТ диспергировали в воде, находящейся в пробирке объемом 50 ml, с помощью ультразвуковой обработки на установке мощностью 780 W при частоте колебаний 22 kHz в течение 10 min. После высыхания воды на поверхности катода оставались МУНТ, на которые впоследствии гальванохимически наносили никель.



**Рис. 1.** SEM-изображения (слева) и схемы поперечного сечения наночастиц, иллюстрирующие кинетику процесса осаждения Ni на МУНТ. *a* — 5 с; *b* — 15 с; *c* — ПЭМ-изображение наночастицы на поверхности МУНТ; время осаждения 5 с,  $j = 5 \text{ A/dm}^2$ .

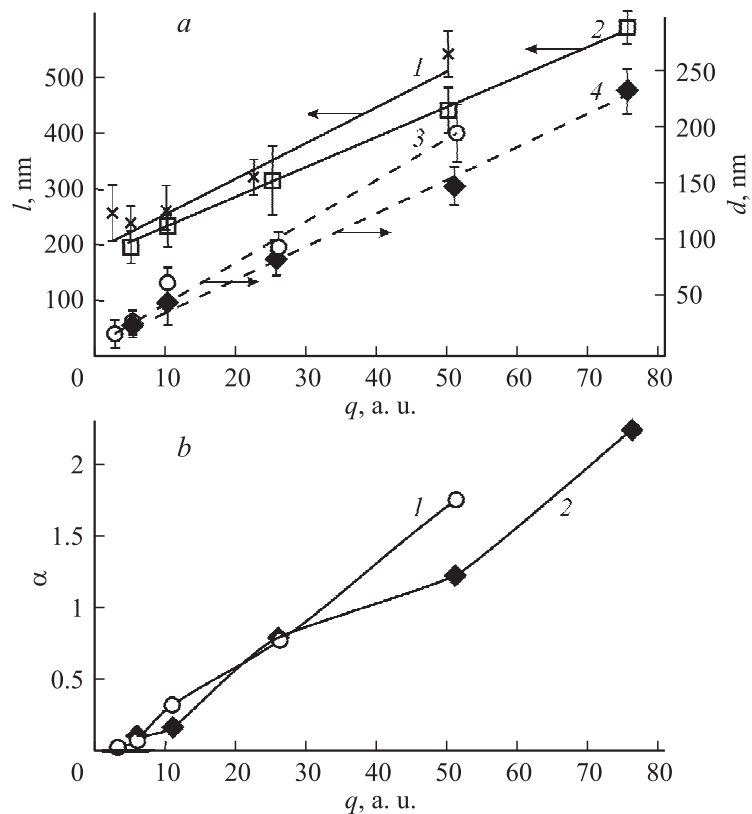
Размер частиц определяли по электронно-микроскопическим изображениям с помощью программы „Структура 5.0“ компании Видеотест, Россия.

Из рис. 1 видно, что никель не гомогенно покрывает МУНТ, а высаживается в виде частиц приблизительно равноосной формы (рис. 1, *a*). В [8,10] показано, что энергетически выгодными центрами зарождения наночастиц являются особенности поверхности МУНТ (различные дефекты поверхности и концы нанотрубки). В процессе роста никелевые частицы „охватывают“ МУНТ, образуя систему бусинок, нанизанных на трубки (рис. 1, *b*). По мере увеличения диаметра  $d$  наночастицы Ni смыкаются, полностью покрывая МУНТ слоем никеля. Данные просвечивающей электронной микроскопии выявили поликристаллическую структуру бусинок (рис. 1, *c*).

Таким образом, с помощью метода гальванохимического осаждения можно получить структуру, состоящую из никелевых наночастиц с узким распределением по размерам, расположенных на каркасе из углеродных нанотрубок. Объемный массив МУНТ способен равномерно пространственно распределить и хранить наночастицы Ni, оставаясь высокопрозрачным для потока жидкости или газа (т.е не создавая большого гидродинамического сопротивления, в отличие от скомпактированных порошков).

В результате анализа зависимости расстояния  $l$  между никелевыми частицами от протекающего заряда  $q$  было найдено  $l_0 \sim 200$  nm (рис. 2, *a*), которое разделяет зародыши друг от друга в начале осаждения. По мере осаждения Ni величина  $l$  растет, а количество наночастиц на МУНТ уменьшается (рис. 2, *a*). Этот факт указывает на то, что более мелкие частицы растворяются, и Ni перераспределяется на более крупные из них, которые образуют вокруг себя зоны с пониженной вероятностью нуклеации („зоны экранирования“) [11]. Поэтому можно предположить, что главную роль при образовании сферических наночастиц Ni играют диффузионные процессы и перераспределение линий электрического тока вокруг МУНТ с растущими на них бусинками.

На сегодняшний день себестоимость МУНТ остается достаточно высокой. Поэтому для того чтобы использовать их в качестве каркаса для частиц катализатора, следует выяснить оптимальное соотношение их площадей поверхности. На рис. 2, *b* построены зависимости отношения общей площади поверхности частиц катализатора к площади поверхности МУНТ  $\alpha$  от протекшего заряда в процессе электрохимического



**Рис. 2.** Зависимости диаметра  $d$  наночастиц Ni и расстояния между ними  $l$  от величины протекшего заряда  $q$  (a) ( $1, 3 - j = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $2, 4 - j = 0.5 \text{ A/dm}^2$ ) и  $\alpha(q)$  ( $1 - j = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $2 - j = 0.5 \text{ A/dm}^2$ ) (b).

осаждения. Экспериментальные результаты показывают, что площадь наночастиц Ni катализатора может превышать площадь нанотрубок в 2 и более раз, делает оправданным выбор МУНТ в качестве матрицы для пространственного размещения наночастиц Ni. Поэтому система частиц, прочно закрепленных на каркасе из МУНТ, будет способна расширить спектр практического применения углеродных нанотрубок, например в качестве фильтров, биоактивных и композиционных материалов, нанопроводов, квантовых точек и т.д.

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

НИР проведена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., а также при поддержке аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2009–2010 гг.) на 2010 г., рег. № 2.1.1/2643.

## Список литературы

- [1] *Bushan B.* Handboob of Nanotechnology. Berlin: Springer-Verlag, 2010. 1950 p.
- [2] *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2008. 496 с.
- [3] *Tang Y., Yang D., Qin F., Hu J., Wang Ch., Xu H.* // *Solid State Chemistry.* 2009. V. 182. N 8. P. 2279–2284.
- [4] *Ismael González, Juan Carlos De Jesus, Caribay Urbina de Navarro, Miguel Garcia* // *Catalysis Today.* 2010. V. 149. N 3–4. P. 352–357.
- [5] *Chih-Yao Chen, Kuan-Yu Lin, Wen-Ta Tsai, Jeng-Kuei Chang, Chuan-Ming Tseng* // *International J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. N 11. P. 5490–5497.
- [6] *Kuan-Yu Lin, Wen-Ta Tsai, Jeng-Kuei Chang* // *International J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. N 14. P. 7555–7562.
- [7] *Yong Liu, Wei Jiang, Le Xu, Xiwen Yang, Fengsheng Li* // *Materials Letters.* 2009. V. 63. N 28. P. 2526–2528.
- [8] *Bittencourt C., Felten A., Ghijsen J., Pireaux J.J., Drube W., Erni R., Van G. Tendeloo* // *Chemical Physics Letters.* 2007. V. 436. N 4–6. P. 368–372.
- [9] *Захаров Ю.А., Колмыков Р.П.* // *Ползуновский вестник.* 2008. № 3. С. 137–140.
- [10] *Arai Susumu, Endo Morinobu, Kaneko Norio* // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 641–644.
- [11] *Лукомский Ю.Я., Гамбург Д.Ю.* Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Издательский дом „Интеллект“, 2008. 424 с.