

ТЕМПЛЕЙТНЫЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОСТРУКТУР

Н.А. Дуброва, А.М. Лидер, И.П. Чернов

Томский политехнический университет

E-mail: lider@tpu.ru

Используя методику химического синтеза, основанную на восстановлении ионов металла из раствора на внутренних стенках пор поликарбонатных трековых мембран, получены серебряные нанотрубки и наножгуты. Выявлены оптимальные условия металлизации поликарбонатных трековых мембран для получения однородных и регулярных нанотрубок.

Ключевые слова:

Металлические нанотрубки, полимерные мембраны, поликарбонат, наножгуты, металлизация, исследование морфологии.

Введение

Одним из новых и приоритетных направлений в химии и материаловедении является синтез наноматериалов. Особое внимание уделяется методикам получения металлических нанотрубок и нанопроволок.

Со времени своего открытия нанотрубки привлекают большой интерес благодаря своим уникальным свойствам: при небольшой массе они обладают высокой удельной поверхностью по сравнению со сплошным материалом. Кроме того, внутренняя поверхность трубчатых наночастиц, как правило, отличается существенно от внешней.

На сегодняшний день известно несколько методов синтеза, в основе которых лежит осаждение металлических частиц на пористую подложку. В качестве последней в большинстве случаев используют внутренние каналы пористых мембран (пористый оксид алюминия, пористый кремний или полимерные трековые мембраны) и реже – углеродные нанотрубки [1–4].

В статье приведена методика получения серебряных нанотрубок, состоящая в химическом осаждении частиц серебра на стенки поликарбонатных трековых мембран из специального раствора. За основу синтеза металлических нанотрубок на стенках пор поликарбонатных мембран была выбрана методика [5].

Выбор поликарбонатных трековых мембран в качестве подложки обусловлен простотой их изготовления. В отличие от других полимерных плёнок, в поликарбонате форма трековых пор более близка к цилиндрической, причем треки практически не сужаются по глубине плёнки. Это обусловлено тем, что рассматриваемый полимер характеризуется наиболее высокой избирательностью травления треков. Так же поликарбонат более подвержен разрушению в щелочных и кислотных средах, чем другие полимеры, что, несомненно, важно при разделении подложки и синтезированных нанотрубок.

Экспериментальная часть

Использовались поликарбонатные трековые мембраны (ПТМ) толщиной 10 мкм с диаметром пор 300...500 нм и плотностью 10^8 пор/см², получен-

ные облучением полимерных плёнок пучками высокоэнергетических ионов и последующим химическим травлением [6], предоставленные Объединённым институтом ядерных исследований г. Дубны.

Реакции химического восстановления металлов являются автокаталитическими, т. е. металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Но для начального периода восстановления металла необходимо нанести на покрываемую поверхность плёнки раствор, восстанавливающий металл (реализовать процесс сенсibilизации).

В предложенной методике в качестве сенсibilизатора использовался водный раствор состава [7]: олово двуххлористое SnCl₂ (ч) – 20...25 г/л; кислоты соляная HCl (хч) – 40...60 г/л. Температура раствора 22...25 °С.

Образцы поликарбонатных плёнок выдерживались в растворе 15 мин. После извлечения из раствора сенсibilизатора они промывались в холодной проточной воде. Это необходимо для гидролиза SnCl₂, обволакивающего поверхность плёнок, и образования труднорастворимых основных солей олова, прочно оседающих на поверхность.

После процесса сенсibilизации проводилось непосредственное серебрение методом погружения с использованием водных растворов: основного и раствора-восстановителя, при температурах 22...45 °С.

Состав основного раствора [6]: азотнокислое серебро AgNO₃ (ч) – 101,3 г/л; гидроксид аммония NH₄OH (ч) – 83,7 мл/л. Состав раствора-восстановителя: калий-натрий виннокислый KNaC₄O₆H₄ (ч) – 436,8 г/л; магний сернокислый MgSO₄ (хч) – 31,3 г/л.

Растворы готовили и хранили отдельно. Смешение растворов осуществлялось непосредственно перед металлизацией в равных пропорциях с добавлением 14 частей по объёму дистиллированной воды.

Через несколько минут после смешения компонентов раствор мутнеет, и катионы серебра начинают восстанавливаться до металла, который осаждался на поверхности и стенках пор поликарбонатной мембраны (реакция идёт во всём объеме ра-

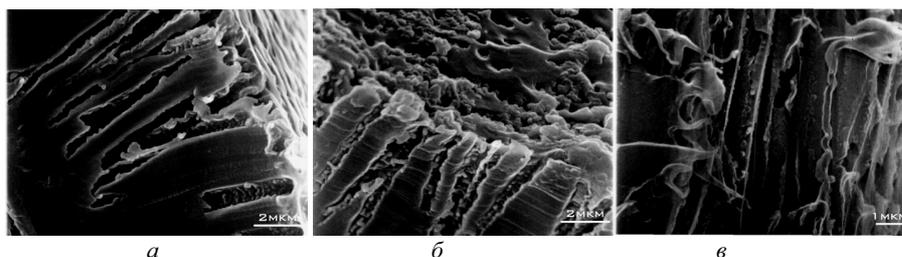


Рис. 1. Электронная микрофотография скола металлизированной ПТМ. Металлизация проводилась в течение: а) 3 ч при 22 °С; б) 48 ч при 22 °С; в) 1 ч при 35 °С

створа). Скорость восстановления серебра зависит от температуры раствора. Медленное протекание процесса восстановления благоприятно сказывается на качестве, плотности и адгезии металлического покрытия к мембране [5–9].

Основной задачей исследования являлось установление влияния времени и температуры металлизации на качество получаемых осадков. Диапазон временных интервалов составлял от 1 до 48 ч, диапазон температур – 22...45 °С.

Изучение морфологии полученных серебряных нанотрубок проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JEM-100CX II. Образцы перед просмотром покрывали слоем серебра толщиной 2...3 нм при помощи ионного распыления.

Морфология полученных структур может быть исследована лишь по сколам мембраны, подвергнутой химическому осаждению. Важное требование в технике приготовления сколов – это отсутствие деформации образца при препарировании. В противном случае скол (т. е. поверхность, по которой произошло разрушение образца) не отражает первоначальной структуры объекта.

Анализ опубликованных данных показал, что полимеры при охлаждении даже до температуры жидкого азота не становятся достаточно хрупкими, чтобы разрушаться без предшествующей деформации. Под действием приложенной силы находящийся в стеклообразном состоянии полимер претерпевает вынужденно эластическую деформацию, которая не исчезает после снятия нагрузки. Сделать полимер хрупким можно при помощи деструкции – радиационной, фотоокислительной или термоокислительной. При правильном выборе условий проведения реакции деструкции можно существенно изменить механические свойства полимера, не изменяя морфологии образца [10].

Нами использовался метод фотоокислительной деструкции. Полимеры относительно устойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения, однако при соответствующем выборе длины волны (310...320 нм) можно добиться удовлетворительных результатов по деструкции тонких (5...10 мкм) образцов [10, 11]. Металлизированные образцы поликарбонатной мембраны подвергались обработке УФ-излучением в течение 40 ч на воздухе, по 20 ч с каждой стороны для того, чтобы деструкция была

более равномерной по толщине, а в последующем разрезались при температуре 25 °С и относительной влажности 40 %. Обработка образцов ПТМ проводилась полихроматическим излучением ультрафиолетовой лампы УФО-Б, спектр которой находился в области 230...400 нм, а энергетическая освещенность в плоскости образца составляла 20 мВт/см².

Результаты и обсуждение

Успешный синтез металлических трубок внутри пор трековых мембран наблюдается при температурах выше 35 °С и времени металлизации не менее двух часов. На ранних стадиях металлизации частицы серебра осаждаются неравномерно по поверхности пор и не образуют однородных структур. Это хорошо видно из микрофотографий сколов полученных мембран, рис. 1.

В результате металлизации при 35 °С в течение 2 ч частицы серебра равномерно осаждаются на стенки пор мембраны, в результате образуются однородные по толщине трубчатые наноразмерные структуры. Толщина стенок полученных нанотрубок составляет 180 нм (рис. 2, а).

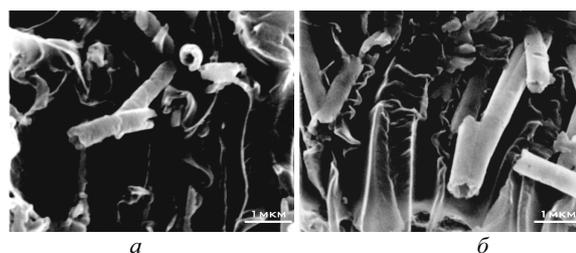


Рис. 2. Электронная микрофотография скола металлизированной ПТМ. Металлизация проводилась при 35 °С в течение: а) 2; б) 3 ч

В ходе процесса увеличивается толщина стенок трубчатых наноструктур. Так, при металлизации в тех же условиях в течение 3 ч толщина стенок нанотрубок составляет 190 нм (рис. 2, б). При длительном процессе металлизации – в течение 20 ч – при температуре 35 °С внутри пор трековой мембраны, диаметр которых более 500 нм, формируются трубки, а поры с диаметром меньше 500 нм полностью заполняются частицами серебра, в результате чего образуются наножгуты (рис. 3). Толщина стенок синтезированных нанотрубок в рассмотренном временном интервале для разных трубок составляет 130...280 нм.

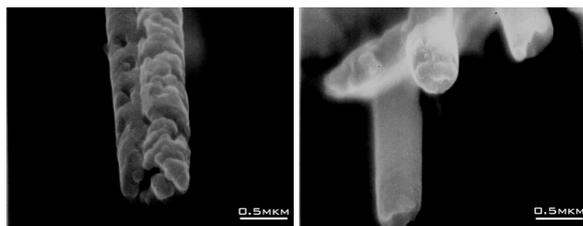


Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов металлизированной ПТМ

При повышении температуры раствора увеличивается скорость осаждения наночастиц на поверхность пор, но в то же время полученные наноструктуры обладают меньшей однородностью и регулярностью. Так, в результате металлизации при 45 °С за 3 ч произошло заполнение пор мембраны полностью, вследствие чего синтезировались лишь наноштупы (рис. 4).

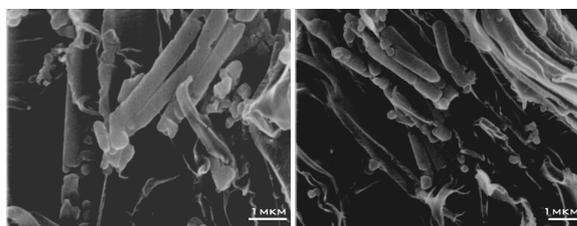


Рис. 4. Электронные микрофотографии сколов металлизированной ПТМ

В ходе исследований было обнаружено, что внешний диаметр некоторых нанотрубок достигал

720 нм (рис. 3), что, казалось бы, невозможно, т. к. диаметр пор металлируемой трековой мембраны не превышает 500 нм. Это может быть обусловлено перекрытием пор, вследствие чего в мембране обнаруживаются поры большего размера [6, 12]. В ходе исследований оцененный внешний диаметр полученных наноструктур составил 300...720 нм [13].

Заключение

Представлена методика получения серебряных нанотрубок, основанная на химическом автокаталитическом восстановлении серебра из раствора его соли на внутренних стенках пор поликарбонатных трековых мембран. Полученные металлические нанотрубки имели внешний диаметр 300...720 нм и толщину стенок 130...280 нм.

Для получения однородных и регулярных нанотрубок необходимо поддерживать постоянную температуру раствора металлизации в процессе осаждения – 35...40 °С при времени металлизации от 2 до 20 ч и размере пор мембраны 0,3...0,5 мкм. Длительное осаждение серебра приводит к образованию наностержней и наноштупов.

Полученные наноструктуры могут найти применение в микроэлектронике, катализе и системах водоочистки. Синтез трубчатых наноструктур на массивных металлических подложках делает возможным применение их в качестве пассивных охлаждающих устройств микрочипов [14]. Нанотрубчатые системы могут быть использованы в водородных накопителях энергии [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wei Wang, Nan Li, Xiaotian Li, Wangchang Geng, Shilun Qiu. Synthesis of metallic nanotube arrays in porous anodic aluminum oxide template through electroless deposition // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – № 10. – P. 1–7.
- Hermann A.M., Ramakrishnan P.A., Badri V., Mardilovich P., Landuyt W. Metal hydride batteries research using nanostructured additives // *Intern. J. Hydrogen Energy*. – 2001. – № 26. – P. 1295–1299.
- Lee W., Nielsch K., Gösele U., Wulphenekel W., Reiche M., Kirschner J. Metal nanotube membranes and their applications // *Appl. Phys.* – 2004. – V. 79. – № 4. – P. 32–33.
- Huang G.S., Xie Y., Wu X.L., Yang L.W., Shi Y., Siu G.G., Paul K. Chu. Formation mechanism of individual alumina nanotubes wrapping metal (Cu and Fe) nanowires // *J. Crystal Growth*. – 2006. – V. 289. – № 2. – P. 295–298.
- Demoustier-Champagne S., Delvaux M. Preparation of polymeric and metallic nanostructures using a template-based deposition method // *Mater. Sci. Eng.* – 2001. – № 15. – P. 169–171.
- Апель П.Ю., Блонская И.В., Орелович О.Л., Акименко С.Н., Сартовска Б., Дмитриев С.Н. Факторы, определяющие форму пор в трековых мембранах из поликарбоната // *Коллоидный журнал*. – 2004. – Т. 66. – № 6. – С. 1–8.
- Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. – Л.: Машиностроение, 1977. – 80 с.
- Ротрелк Б., Дитрих З., Тамхина И. Нанесение металлических покрытий на пластмассы. – М.: Химия, 1968. – 168 с.
- Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия благородными металлами: Справочник. – М.: Машиностроение, 1993. – 239 с.
- Орелович О.Л., Апель П.Ю. Приёмы препарирования образцов трековых мембран для растровой электронной микроскопии // *Лабораторная техника*. – 2001. – № 1. – С. 25–30.
- Нестерова Н.А. Подготовка сколов полимерных трековых мембран для исследования с помощью растровой электронной микроскопии // *Физика и химия высокоэнергетических систем: Сб. матер. III Всеросс. конф. молодых ученых*. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2007. – С. 345–348.
- Брок Т.Д. Мембранная фильтрация: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 462 с.
- Нестерова Н.А., Лидер А.М. Получение и исследование морфологии серебряных наноструктур // *Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина: Матер. 1-й Международ. научной конф.* – Минск: Белорус. наука, 2008. – С. 672.
- Пат. на ПМ 71500 РФ. МПК⁸ H05K 7/20. Радиатор / А.М. Лидер, Н.А. Нестерова. Заявл. 27.08.2007; Опубл. 10.03.2008, Бюл. № 7. – 5 с.: ил.

Поступила 02.02.2009 г.