



УДК 546.3-126:544.2

Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов

Соцкая Н.В., Долгих О.В., Кашкаров В.М.,
Леньшин А.С., Котлярова Е.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Макаров С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

Аннотация

Изучена возможность применения коллоидных наночастиц меди, никеля и кобальта для модифицирования поверхности пористого кремния и электроосажденных никелевых покрытий, а также коллоидных частиц серебра для модифицирования поверхности серебросодержащих полимерных композитов. Показано, что сорбция коллоидных наночастиц металлов может приводить к изменению морфологии, электронного строения и фазового состава модифицируемой поверхности, а также каталитических, электрических и оптических свойств данных объектов.

Ключевые слова: наночастицы, пористый кремний, композит, морфология поверхности, никелевые покрытия, каталитические свойства.

The possibility of application of copper, nickel and cobalt colloidal nanoparticles for the modification of porous silicon and electrodeposited nickel coatings as well as silver colloidal particles for the modification of silver-containing polymer composites was investigated. It was shown that sorption of colloidal metal nanoparticles could change the morphology, electronic structure and phase composition of modified surface together with catalytic, electrical and optical properties of given objects.

Key words: nanoparticles, porous silicon, composite, surface morphology, nickel coatings, catalytic properties.

Введение

Сегодня одним из приоритетных направлений развития науки и технологии является создание наноматериалов, обладающих уникальными физическими, электрохимическими, каталитическими свойствами [1, 2], что открывает широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов, сенсорных систем, препаратов с высокой биологической активностью. Несомненный интерес представляют коллоидные частицы металлов наноструктурных размеров, обладающие особыми свойствами, отличными как от свойств изолированных атомов, так и от массивного металла. Высокая стабильность таких частиц позволяет

использовать их в качестве добавок в различные растворы и для модифицирования поверхностей с целью придания им новых свойств [3, 4].

В настоящей работе изучалась возможность применения коллоидных наночастиц меди, никеля и кобальта для модифицирования поверхности пористого кремния и электроосажденных никелевых покрытий, а также коллоидных частиц серебра для модифицирования поверхности серебросодержащих полимерных композитов.

Эксперимент

Коллоидные растворы металлов готовили методом химической конденсации [4]. Частицы дисперсной металлической фазы получали восстановлением ионов металла диоксидом тиомочевины в среде вода – изопропанол (10 об. %). Для стабилизации получаемых дисперсий в раствор вводили добавки желатина (до 3 об. %).

Образцы пористого кремния получали из пластин монокристаллического кремния марки КЭФ 0.2 с ориентацией (100) по методике [5]. Пористость полученных образцов составляла порядка 70 %. После травления образцы пористого кремния промывали в дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте для удаления из пор остатков электролита. Все образцы до осаждения металлов показывали яркую фотолюминесценцию в оранжевой области при воздействии на них импульсным лазером с длиной волны 337 нм. Подготовленные образцы погружали в коллоидные растворы металлов и выдерживали 7 суток. После этого их промывали водой и высушивали. Травление и сорбционную обработку пластин проводили в условиях слабой освещенности при комнатной температуре. Размер пор и толщину пористого слоя оценивали по изображениям, полученным методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV. После сорбционной обработки образцы пористого кремния видимой фотолюминесценции не проявляли.

Для определения электронного строения и фазового состава слоев исходного пористого кремния (ПК) и образцов с осажденными металлами использовали метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, которая была выполнена на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 при возбуждении электронным пучком (1.5 кэВ, 2 мА, вакуум $2\text{-}4\cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст). Глубина анализа составляла 25 нм [6]. В процессе съемки спектров образцы охлаждались проточной водой. Энергетическое уширение при получении указанных спектров составляло не более 0.2 эВ. Полученные рентгеновские эмиссионные спектры обрабатывали с помощью специальной компьютерной программы [7].

Все полученные образцы перед исследованиями подвергали выдержке в атмосфере в течение 5 недель. Специальную дополнительную обработку образцов при этом не проводили.

Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и двухкоординатным лабораторным самописцем ПДА-1. В качестве рабочего использовали Ni-электрод ($s = 0.45\text{см}^2$), вспомогательного – платину большой площади, электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Никелевые покрытия наносили на подготовленный рабочий электрод из раствора, содержащего (моль/л): $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0.08$; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} - 0.20$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.66$ (рН 5.5) – базовый

электролит. Легирование осуществляли, добавляя к базовому электролиту растворы наночастиц Ni, Cu, Co в объемном соотношении 1:50 или 1:100. Для оценки каталитических свойств покрытия Ni(X) получали в потенциодинамическом режиме изменением потенциала от бестокового значения до -1.1 В ($v = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с). Для изучения состава пленок, их структуры и морфологии покрытия осаждали в гальваностатическом режиме ($i = 5$ мА/см², $\phi = 20$ мин). Структуру покрытий определяли методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3 (CuK_α-излучение, 35 кВ, 20 мА). Микрофотографии поверхности получали методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV. Для количественного описания структуры и кристаллографической ориентации осадков вычисляли относительный текстурный коэффициент (RTC) [8]: Размер зерна кристаллитов находили по уширению дифракционных пиков согласно уравнению Шерера.

Для оценки каталитической активности покрытий была выбрана реакция анодного окисления гипофосфит-иона. Испытуемые образцы подвергали анодной поляризации в 0.25 М растворе NaH₂PO₂ от бестокового потенциала $E_{Ni(X)}$ на +1.2 В в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки $v = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с. Мерой скорости исследуемой реакции служила величина плотности тока анодного максимума i_p [9].

Серебросодержащие полимерные композиты получали на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100. Синтез заключался в чередовании операций ионного обмена в 6%-ном растворе AgNO₃ с последующим полным восстановлением гидразином [10]. Полученные образцы погружали в коллоидные растворы металлов и выдерживали сутки. После этого их промывали обескислороженной водой, в которой и хранили до испытаний. Электрокаталитическую активность образцов также оценивали при помощи реакции анодного окисления гипофосфит-иона с использованием пастового графитового электрода с одним зерном композита на установке [11]. Площадь графитовой подложки $s = 0.038$ см².

Результаты и их обсуждение

1. Пористый кремний. На рис. 1 приведены фотографии скола образцов пористого кремния с сорбированными наночастицами металлов. Для сравнения здесь же показан скол исходного образца пористого кремния. Анализ полученных изображений показывает, что при включении никеля морфология пор (их преимущественная ориентация в направлении перпендикулярном поверхности (100) исходного кристаллического кремния) сохраняется, тогда как при внедрении кобальта и меди происходит заметное искажение формы пор и образование больших полостей внутри верхней части пористого слоя. В образце с осажденным кобальтом наблюдаются более крупные включения этого металла по сравнению с образцом, в который осаждали медь. В нижней части пористого слоя морфология пор остается практически такой же, как и в исходном пористом кремнии; поверхность пор хорошо декорируется металлическими частицами.

Обратимся к анализу рентгеновских эмиссионных Si L_{2,3} спектров полученных образцов (рис. 2). Спектры образцов пористого кремния заметно отличаются как от спектра монокристаллического кремния, так и от оксида SiO₂. На всех трех спектрах наблюдаются три основных максимума, а их относительная интенсивность различается незначительно.

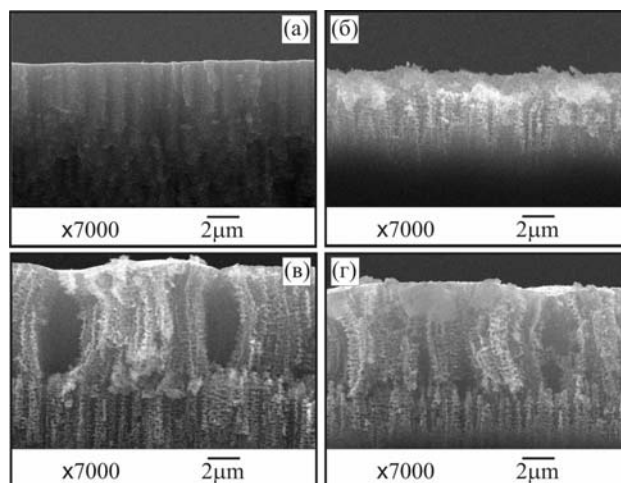


Рис. 1. SEM-фотографии скола пористого кремния с включением наночастиц: (а) – исходный кремний; (б) – Si(Ni); (в) – Si(Co); (г) – Si(Cu).

Относительная интенсивность боковых максимумов в исследованных образцах выше, чем в монокристаллическом кремнии. В то же время ширина валентной полосы и ее энергетическое положение практически не изменяются по сравнению с Si и SiO₂.

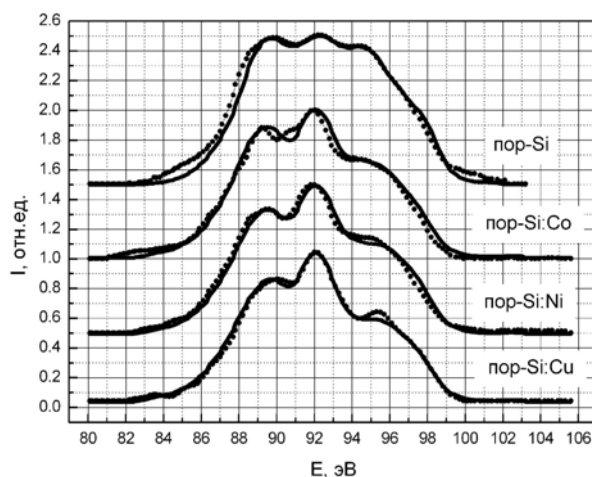


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3} спектры пористого слоя исходного образца и образцов с включениями Co, Ni, Cu

Для определения возможных изменений в составе при формировании пористого слоя на поверхности кремния и последующем осаждении Co, Ni, Cu была использована программа «фазового» анализа образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам [7]. Принцип работы данной программы основан на построении модельного эмиссионного спектра из спектров эталонных веществ, имеющих в библиотеке, и сравнении модельного спектра с экспериментальным спектром. При этом программа позволяет минимизировать разницу между модельным и экспериментальным спектром, варьируя вклад эталонных спектров в модельный. Результаты анализа состава с использованием указанной программы представлены в табл. 1. Сопоставление спектров показывает, что основной компонент в поверхностном слое исходного пористого кремния является кристаллический кремний, как упорядоченный, так и разупорядоченный, а также оксид кремния типа SiO_x, и аморфный кремний.

Таблица 1. “Фазовый” состав образцов исходного пористого кремния и образцов с включениями наночастиц Co, Ni, Cu.

Образец	“Фазы”, %							погр., %
	nc-Si	SiO _x	SiO ₂	Si _{lc}	б-Si:H	NiSi	CoSi	
Si	19	8	13	5	35	–	–	5
Si(Co)	75	13	5	7	–	–	–	7
Si(Ni)	80	8	–	–	12	–	–	4
Si(Cu)	80	–	7	13	–	–	–	5

При осаждении любого из металлов (Co, Ni и Cu) происходит частичное упорядочение кремния, на что указывает увеличение содержания фазы кристаллического кремния. Кажущееся противоречие с данными растровой электронной микроскопии объясняется тем, что рентгеновские эмиссионные спектры отражают локальную парциальную плотность состояний и потому они чувствительны к атомному окружению в пределах 2-3 координационных сфер (т.е. около 1-2 нм), тогда как в растровой микроскопии морфология пористого слоя представлена в более крупном масштабе (несколько мкм).

Также следует отметить уменьшение содержания фазы окисленного кремния при осаждении никеля при одновременном уменьшении содержания аморфного кремния. Возможно, это связано с частичным разрушением поверхностного слоя (рис.1), способствующим достаточно глубокому проникновению малоразмерных агрегатов атомов никеля в более геометрически упорядоченный глубокий пористый слой. Медь обладает самым высоким коэффициентом диффузии в кремний и поэтому она наиболее вероятно, образует крупные кластеры, которые имеют относительно малые границы раздела с поверхностью пор. Несмотря на достаточно высокую склонность к окислению у меди, она в меньшей степени взаимодействует с атомами кислорода на поверхности пор в пористом кремнии. Кобальт, как и при электрохимическом осаждении [5], формирует частицы разных размеров (от нескольких десятков нм до нескольких мкм) в пористом слое и меньше диффундирует внутрь столбиков кремния по сравнению с никелем и тем более медью. В то же время он может окисляться с образованием «промежуточных» оксидов (Co_xO_y) и в результате частично отбирать при этом атомы кислорода с поверхности пор, что приводит к снижению содержания фазы SiO₂ в пористом слое.

2. Металлополимерный композит (серебро – КУ-23)ⁱ. Фотографии поверхности композита дисперсное серебро-макропористый сульфокатионообменник КУ-23 15/100 до и после сорбционной обработки наночастицами серебра показаны на рис. 3. Заметна существенная реконструкция поверхности: форма агрегатов серебра меняется от сферической до нечетко выраженной пентагональной, а размер уменьшается.

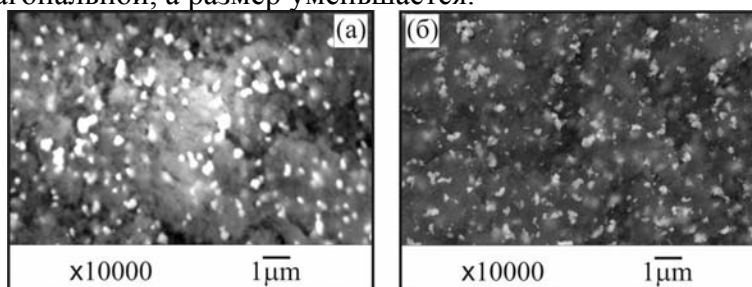


Рис. 3. SEM-фотографии поверхности серебросодержащего электроноинообменника исходного (а) и модифицированного наночастицами серебра (б)

Вольтамперные кривые, полученные с использованием пастового графитового электрода с одним зерном композита в растворе гипофосфита натрия, представлены на рис. 4. Как и в предыдущем случае, модификация серебросодержащего композита наночастицами приводит к увеличению поляризации процесса: бестоковый потенциал смещается в катодном, а потенциал пика – в анодном направлении. Плотность тока пика при этом увеличивается более чем в 3 раза.

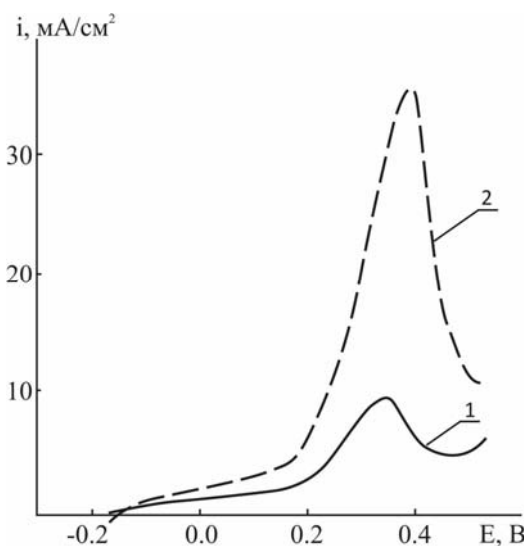


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые окисления гипофосфит-иона на электроде с одним зерном композита, исходном (1) и модифицированном серебром (2).

3. Никелевые покрытия. SEM-фотографии поверхности никелевых покрытий, модифицированных наночастицами металлов, показаны на рис. 5. Хотя проведенный энергодисперсионный анализ и не показал существенного изменения состава покрытий, морфология поверхности все же меняется: в присутствии наночастиц кобальта сферолиты становятся более выраженными (рис. 5б), тогда как наночастицы никеля (рис. 5б) и особенно меди (рис. 5з) способствуют измельчению наблюдаемых агрегатов.

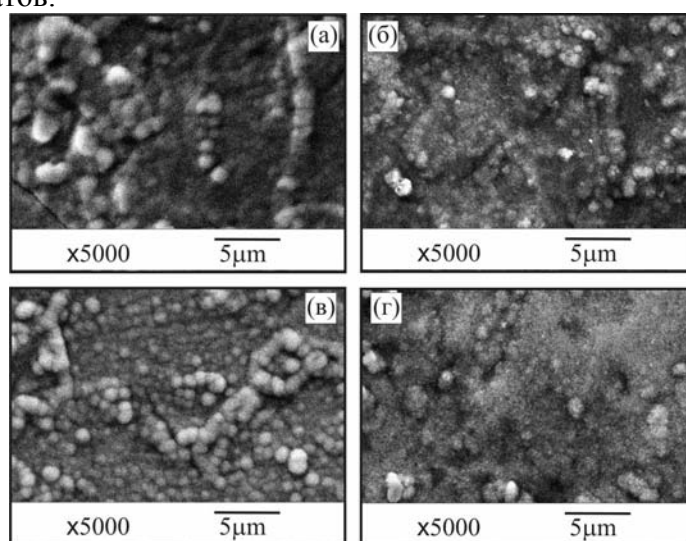


Рис. 5. SEM-фотографии поверхности электроосажденных покрытий различной природы: (а) – Ni; (б) – Ni(Ni); (в) – Ni(Co); (г) – Ni(Cu).

На рис. 6 приведены фрагменты дифрактограмм исследуемых покрытий, из которых следует, что все они имеют преимущественную текстуру $\langle 200 \rangle$, при этом относительный коэффициент текстуры RTC_{200} снижается в ряду:

$$Ni > Ni(Ni) > Ni(Co) > Ni(Cu).$$

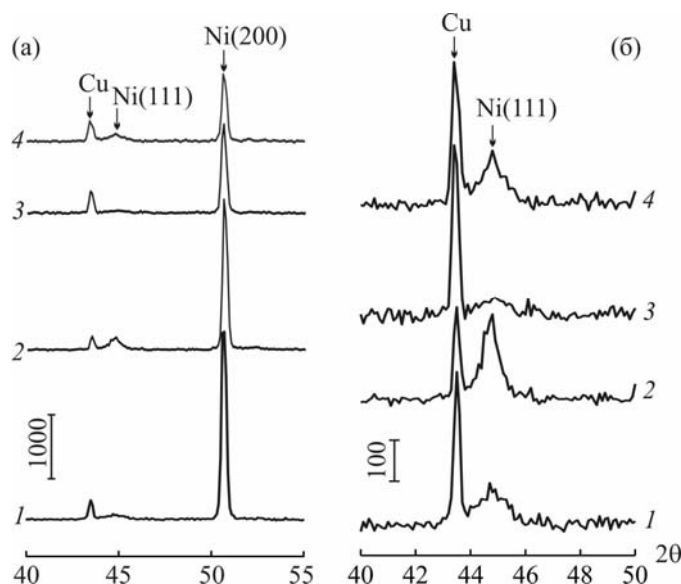


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм электроосажденных покрытий различной природы: 1 – Ni; 2 – Ni(Ni); 3 – Ni(Co); 4 – Ni(Cu) в области углов $2\theta = 40-55^\circ$ – (а) и $2\theta = 40-50^\circ$ – (б).

Расчеты по уравнению Шерера показывают, что наблюдаемые на микрофотографиях сферолиты представляют собой агрегаты более мелких частиц размером 28...35 нм, при этом в противоположность размерам сферолитов максимальный размер зерна обеспечивают наночастицы Ni, а минимальный – кобальта (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика структуры покрытий Ni(X)

Покрытие	$d_{Ni(111)}$, нм	$d_{Ni(200)}$, нм	RTC_{200} , %
Ni	8.0	28.4	96.8
Ni(Ni)	10.9	34.7	93.5
Ni(Co)	6.8	28.4	87.8
Ni(Cu)	10.1	29.3	72.8

Каталитические свойства модифицированных никелевых покрытий оценивали по скорости реализации на них анодного окисления гипофосфит-иона. Анодные вольтамперограммы, полученные в растворе NaH_2PO_2 , показаны на рис. 7.

Имеющийся на них максимум относится к процессу окисления гипофосфит-иона [9]. Анализируемыми параметрами являлись бестоковый потенциал $E_{Ni(X)}$, потенциал пика E_p и ток пика i_p . Полученные значения этих величин занесены в табл. 3. Было установлено, что введение в покрытие наночастиц заметно изменяет данные параметры. Так, бестоковый потенциал покрытий Ni(X) смещается в область более отрицательных потенциалов по сравнению с исходным никелевым покрытием. Это смещение наиболее ярко выражено для покрытий Ni(Ni). Меняется также и потенциал пика: он смещается в положительном направлении на 30 .. 200 мВ по сравнению с исходным никелевым покрытием. Из анализа рис. 7 и табл. 3 также

следует, что модифицирование Ni-покрытия наночастицами металлов приводит к изменению максимальной скорости реакции: данная характеристика увеличивается для покрытий Ni(Co) и особенно Ni(Cu) и снижается для покрытий Ni(Ni). Интересен тот факт, что при уменьшении концентрации наночастиц в базовом электролите в 2 раза наблюдается иной эффект: i_p возрастает для Ni(Ni)- и Ni(Co)-покрытий и уменьшается для покрытий Ni(Cu). Поскольку коллоидные растворы металлов получали по одной методике, то можно предположить, что они имеют одинаковое строение мицелл, а выявленные эффекты обусловлены различной природой наночастиц металлов.

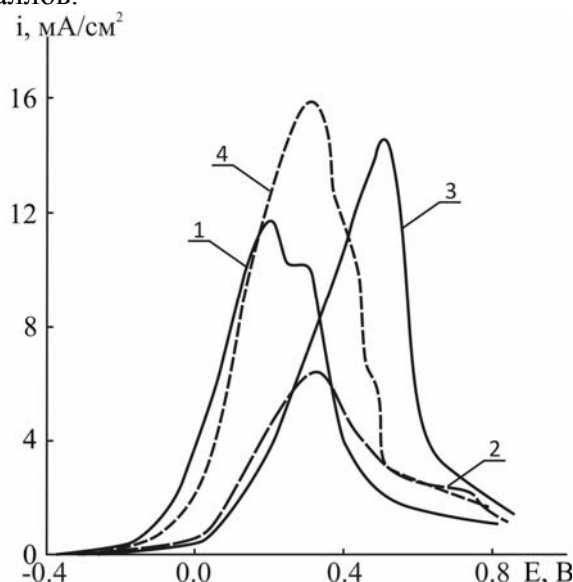


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые окисления гипофосфит-иона на Ni-покрытии (1) и покрытиях Ni(X) (2-4), осажденных на первом цикле из базового электролита с содержанием наночастиц 1:50; X = Ni (2); Co (3); Cu (4).

Таблица 3. Влияние наночастиц на параметры анодных поляризационных кривых, полученных на покрытиях Ni(X) в растворе гипофосфита натрия

	Покрывтие											
	$E_{Ni(X)}$, В				E_p , В				i_p , mA/cm			
	Ni	Ni(Ni)	Ni(Co)	Ni(Cu)	Ni	Ni(Ni)	Ni(Co)	Ni(Cu)	Ni	Ni(Ni)	Ni(Co)	Ni(Cu)
1:50	-0.52	0.62	0.57	0.52	-0.02	0.12	0.29	0.14	10.0	7.9	14.7	17.1
1:100	-0.53	-0.51	-0.53	-0.53	-0.02	0.18	0.13	0.14	10.0	13.5	13.5	9.5

Заключение

Показано, что легирование электроосажденных покрытий наночастицами изменяет их каталитические свойства, которые зависят от природы металла. Сорбционная обработка металлполимерного композита и пористого кремния приводит к существенной реконструкции поверхности, влекущей за собой

изменение каталитических, электрических и оптических свойств. Использование современных методик модификации поверхности полупроводниковых полимерных структур наночастицами металлов перспективно для создания композитных материалов с принципиально новыми характеристиками и приборов нанoeлектроники.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 09-03-00554-а).

Список литературы

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд А.С. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2002. 672 с.
3. Егорова Е.М., Ревина А.А. и др. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. №5. С. 332-338.
4. Терская И.Н., Сальников Д.С., Макаров С.В., Яровая О.В., Лилин С.А. Химический синтез стабильных наноразмерных водно-органических дисперсий меди // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. №5. С. 503-505.
5. Кашкаров В.М., Леншин А.С., Попов А.Е., Агапов Б.Л., Турищев С.Ю. Состав и строение нанопористого кремния с гальванически осажденными Fe и Co // Изв. РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. №4. С. 484-490.
6. Zimina A.V., Shulakov A.S., Eisebitt S., Eberhardt W. Dept-Resolved Soft X-Ray Emission Spectroscopy of Si-Based Materials 469 // Surface Rew. And Lett. 2002. V. 9. №1. P. 461 – 464.
7. Мануковский Э.Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Воронеж. ВГУ. 1999.
8. Павлотоу Э.А., Спиреллис Н. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов // Электрохимия. 2008. Т. 44. №6. С. 802-811.
9. Соцкая Н.В., Долгих О.В., Рябинина Е.И. Влияние состава никелевых сплавов на их каталитическую активность в реакции анодного окисления гипофосфита // Электрохимия. 2005. Т. 41. №8. С. 972-980.
10. Пешков С.В., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Крысанов В.А., Кравченко Т.А. Стабилизация нанодисперсного серебра в сульфокатионообменнике // Журн. физической химии. 2008. Т. 42. №8. С. 1493-1500.
11. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. Электроосаждение меди в ионообменник // Электрохимия. 2006. Т. 42. №6. С. 725-733.

Соцкая Надежда Васильевна - к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета ВорГУ; Воронеж, Университетская пл., 1; тел. (4732) 208-538

Долгих Ольга Валериевна - ассистент кафедры физической химии химического факультета ВорГУ, Воронеж

Sotskaya Nadezhda V. - Cand.Chem.Sci., docent of the branch of the physical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. - assistant of the branch of the physical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh,

Кашкаров Владимир Михайлович - доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур ВорГУ, Воронеж

Леньшин Александр Сергеевич - аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур ВорГУ, Воронеж

Котлярова Екатерина Александровна - магистр кафедры физической химии химического факультета ВорГУ, Воронеж

Макаров Сергей Васильевич - д.х.н., профессор, зав. кафедрой технологии пищевых продуктов и биотехнологии Иван. гос. хим-технол. ун-та, Иваново

Kashkarov Vladimir M. - docent of the branch of the Physics of a solid body and nanostructures, Voronezh State University, Voronezh

Lenshin Aleksandr S. - post-graduate student of the branch of the physics of a solid body and nanostructures, Voronezh State University, Voronezh

Kotlyarova Ekaterina A. - master of the branch of the physical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Makarov Sergey V. - doctor of Chemistry, professor, the head of the branch of the Technology of foodstuff and biotechnology, Ivanovo State Chemical Technological University, Ivanovo