## \_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ \_\_\_\_ И НАНОМАТЕРИАЛОВ \_\_\_\_

УДК 541.138/546.56-121:539.2

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА МОРФОЛОГИЮ, СТРУКТУРУ И СОСТАВ Ni-НАНОТРУБОК

© 2019 г. Д. Б. Боргеков<sup>а,b</sup>, М. В. Здоровец<sup>а,b,c</sup>, А. Л. Козловский<sup>а,b</sup>, М. Д. Кутузов<sup>d</sup>, Е. Е. Шумская<sup>d,\*</sup>, Е. Ю. Канюков<sup>d</sup>

<sup>а</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008Б Астана, Казахстан <sup>b</sup>Институт ядерной физики, 050032 Алматы, Казахстан

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>*d</sup>*Национальная академия наук Беларуси, НПЦ по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь</sup>

\*e-mail: lunka7@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2018 г.

Исследовано поведение синтезированных методом электрохимического осаждения в поры полимерных ионно-трековых мембран Ni-нанотрубок длиной 12 мкм и диаметром 400 нм под воздействием сред с различной кислотностью. Показано, что при длительном воздействии кислых сред происходит деградация стенок Ni-нанотрубок, связанная с появлением оксидов, количество которых увеличивается с повышением кислотности среды. Установлено, что наличие большого количества оксидов никеля (II) и (III) приводит к тому, что стенки нанотрубок становятся хрупкими и частично разрушаются. Активное протекание окислительных процессов в кислых средах обусловливает необходимость предварительного нанесения покрытий при применении никелевых нанотрубок в устройствах, работающих в присутствии агрессивных сред.

*Ключевые слова:* наноструктуры, шаблонный синтез, никелевые нанотрубки, деградация **DOI:** 10.1134/S0044453718120063

В настоящее время проявляется большой интерес к созданию новых приборов и устройств на базе одномерных наноструктур, таких как нанопроволоки и нанотрубки [1-3]. Например, авторами [4] предлагается методика создания датчика лавления на основании гибкой пленки с металлическими нанопроволоками, а в работе [5] – концепция реализации дисплеев и тачскринов. Также предлагается гибкий полимерный электролитный топливный элемент с использованием высокоэластичных токоприемников для перколяционной сети металлических нанопроволок [6], носимые датчики магнитного поля [7], биосенсоры [8, 9] и др. Несмотря на большое количество работ, нацеленных на использование 1D-наноструктур, сведения о применении металлических нанотрубок носят отрывочный характер. Тем не менее, нанотрубки в сравнении с нанопроволоками имеют достаточно существенные потенциальные преимущества для использования в устройствах гибкой электроники. Наличие полого канала внутри нанотрубок дает возможность реализации элементов, в которых одна трубка вставляется внутрь другой, либо же полый канал трубки заполняется чувствительным к внешним воздействиям материалом. Это предоставляет возможность реализации в отдельной поре ионно-трековой мембраны таких наноустройств как конденсатор или высокочувствительный датчик. При конструировании магниточувствительных структур отсутствие у нанотрубки магнитного сердечника будет обеспечивать предсказуемое распределение магнитного поля и однородные поля коммутации.

Еще один недостаточно исследованный вопрос – безопасность использования устройств, содержащих наноструктурные элементы, особенно, в случае применения таких устройств в непосредственном контакте с человеком. Известно, что даже не токсичные по составу наноструктуры могут вызвать окислительный стресс [10], высвобождение медиаторов воспаления, и способствовать возникновению заболеваний легких и других системных эффектов [11]. Реализация токсичности наноматериалов обеспечивается следующими свойствами: физическое сродство к биологическим структурам, например, посредством электростатического или гидрофобного взаимодействия; каталитические свойства, с активацией окислительно-восстановительных реакций, например, индукция молекул кислорода и воды с образованием активных форм кислорода; распад наноструктур с образованием токсичных соединений и др. Соответственно для практического



**Рис. 1.** СЭМ-изображение массива никелевых нанотрубок после удаления полимерного шаблона. На вставке к рисунку приведен увеличенный фрагмент сколотой нанотрубки.

применения наноструктур важно понимать, какие процессы будут происходить при их взаимодействии с различными средами. В связи с этим в данной работе исследованы процессы деградации никелевых нанотрубок в средах с различным показателем рН при различном времени выдерживания. С учетом токсичности оксидов никеля проводится всестороннее изучение морфологии, состава и структурных особенностей нанотрубок после выдержки в средах с кислотностью, близкой к реализуемой в биологических средах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве шаблонов для синтеза никелевых нанотрубок использовали трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с толщиной 12 мкм, диаметром пор 400 нм и их плотностью  $4 \times 10^7$  cm<sup>-2</sup>. Особенности получения и контроля параметров ПЭТФ мембран рассмотрены нами в работах [12, 13]. Осаждение металла в поры ПЭТФ мембран осуществляли при напылении золотого катода на тыльную (не взаимодействующую при осаждении с электролитом) поверхность шаблона. Золотая пленка формировала внутри поры кольцевой электрод, который предопределял форму реализуемых наноструктур. Чтобы при росте внутри наноструктуры формировался полый канал. процесс проводился при достаточно высоком потенциале (U = 1.75 B). Это, с одной стороны, за счет высокой плотности тока обеспечивало ускоренную диффузию ионов металла в поры, а с другой – увеличивало газовыделение в центральной части поры. Оба параллельно протекающих процесса способствовали восстановлению металла возле стенок пор.

Электрохимическое осаждение проводили при комнатной температуре с использованием электролита: NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (100 г/л), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (45 г/л), С<sub>6</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>6</sub> (1.5 г/л). Структурные особенности исследовали с помошью методов сканирующей (СЭМ. электронной микроскопии Hitachi ТМ3030), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, Bruker XFlash MIN SVE) и рентгеноструктурного анализа (PCA, Bruker D8 ADVANCE). Контроль внутреннего диаметра пор и оценку толщины стенок проводили методами газопроницаемости (Sartocheck® 3 Plus 16290). Контроль реакционной способности никелевых наноструктур проводили в водных растворах соляной кислоты со значениями рН от 1 (сильнокислая среда) до 7 (нейтральная среда). Наноструктуры выдерживали в растворах до 20 дней.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом электрохимического осаждения в порах ионно-трековых ПЭТФ-шаблонов получены никелевые нанотрубки с диаметром 400 нм и длиной 12 мкм, соответствующие размерам пор шаблонов. Характерные СЭМ-изображения полученных нанотрубок приведены на рис. 1 (ПЭТФ-шаблон удален химическим способом). Подробно процесс осаждения и влияние параметров синтеза на морфологические особенности нанотрубок рассмотрены нами в работе [14].

С учетом недостаточного разрешения СЭМизображений определение внутренних диаметров нанотрубок, находящихся в порах ПЭТФ шаблона, проводили манометрическим методом определения газопроницаемости [12]. Показано, что внутренние диаметры никелевых составляют  $160 \pm 20$  нм, что соответствует толщине стенок около 120 нм. Определение элементного состава методом ЭДА показало, что полученные образцы на 100% состоят из никеля без каких-либо примесей.

Одна из важнейших характеристик ферромагнитных наноструктур – реакционная способность и скорость окисления в средах с различным значением рН. Динамика изменения морфологии, состава и структуры анализируемых нанотрубок приведена на рис. 2. Из СЭМ-изображений (рис. 2а) видно, что во всех водных растворах с течением времени происходят изменения поверхности нанотрубок, при этом наибольшая деградация стенок наблюдается в кислых средах (рН 1). Уже на пятый день содержание кислорода составляет ~10% (рис. 2б). На десятый день на поверхности происходит образование аморфных областей, и содержание кислорода возрастает до 18%. Через 20 дней в структуре нанотрубок содержится уже 36% атомарного кислорода, и наблюдается частичное разрушение стенок. В растворах



**Рис. 2.** Характеристики нанотрубок в зависимости от продолжительности выдерживания в растворах с различной кислотностью: а  $-C \Theta M$ -изображения (размеры одинаковы для всех С $\Theta M$ -изображений); б - зависимость процентного содержания кислорода в составе нанотрубок на основе результатов  $\Theta ДA$ ; в -PCA-спектры никелевых нанотрубок при различном времени выдерживания в растворе с рH 1: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 20 суток.

с рН 5 и 7 деградация поверхности происходит медленней: на пятый день содержание поверхностного кислорода не превышает 5 и 3% на 10-й день – 9 и 6%, а на 20-й – 17 и 9% соответственно.

С учетом того, что деградация металла происходит быстрее в растворах с высокой кислотностью, для РСА-исследований структурных изменений были выбраны образцы, выдержанные при рН 1 (рис. 2в). Как показывает анализ данных РСА, нанотрубки имеют предпочтительное направление роста (111), что также подтверждается большим отношением пиков (111) и (200). При углах дифракции  $2\theta < 35^\circ$  и  $2\theta = 53^\circ$  были обнаружены пики, типичные для пленки ПЭТФ. В приведенном спектре наблюдаются уширенные пики, что характерно для дифракции на наноразмерных объектах. Анализ рентгеновских спектров показывает, что нанотрубки имеют структуру гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) с параметром  $a = 3.5160 \pm 0.0009$  Å. При увеличении времени выдерживания происходит существенное изменение структуры с увеличением параметра кристаллической решетки *а* до 3.5511 Å. В образцах, выдержанных в кислом растворе 5 дней, наблюдается уменьшение интенсивности основных пиков (111) и (200) с одновременным их уширением, при этом появления новых пиков на РСА-спектре не наблюдается. Однако, с учетом данных ЭДА (рис. 2б), свидетельствующих о наличии в структуре нанотрубок кислорода, можно сделать вывод, что образуются точечные дефекты и наноразмерные включения, не регистрируемые в РСА-спектрах. Увеличение времени выдерживания до 10-ти дней приводит не только к уменьшению интенсивности основных пиков (111) и

(200), но и к появлению пиков при  $2\theta = 43.3^{\circ}$  и 62.8°, соответствующих образованию новой фазы – NiO. Для образцов, выдержанных в растворе с рH 1 в течение 20 дней интенсивность пиков NiO увеличивается, что соответствует результатам ЭДА и свидетельствует об увеличении количества оксидной фазы. Также на PCA-спектрах регистрируется появление фазы Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 39.3^{\circ}$ ). При сравнении этих данных с СЭМ-изображениями (рис. 2a) можно сделать вывод, что образование оксидных фаз и последующее их вымывание приводят к деградации стенок никелевых нанотрубок вплоть до их разрушения.

Таким образом, из анализа данных СЭМ, ЭДА и РСА можно сделать вывод, что долгосрочное пребывание никелевых нанотрубок в кислых средах вызывает коррозию стенок, вплоть до их частичного разрушения. Учитывая, что долгосрочное пребывание никелевых наноструктур в кислых средах вызывает необратимые изменения в структуре стенок с образованием токсичных оксидов никеля (II) и (III), для практического применения поверхность нанотрубок должна быть покрыта устойчивым к биодеградации материалом (например, золото, полимер, силан), для чего могут быть использованы методики, описанные в работах [15, 16].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимического осаждения в порах ионно-трековых ПЭТФ-мембран получены никелевые нанотрубки с диаметром 400 нм и длиной 12 мкм и толщиной стенок около 120 нм. С помощью методов СЭМ, ЭДА и РСА исследо-

вано поведение их под воздействием сред с различной кислотностью. Показано, что во всех модельных растворах с рН от 1 до 7 при длительном выдерживании нанотрубок происходят изменения их морфологии, состава и структуры, при этом скорость деградации стенок повышается с увеличением кислотности среды. Основные изменения связаны с увеличением количества кислорола в составе нанотрубок. Повышение содержания кислорода сначала вызывает образование точечных дефектов и наноразмерных оксидных включений в структуре нанотрубок, которые при увеличении времени взаимодействия с кислой средой увеличиваются в размерах. Наличие большого количества оксидов никеля (II) и (III) вызывает хрупкость и частичное разрушение стенок нанотрубки. Активное протекание деградационных процессов никелевых нанотрубок в сильно кислых средах (значительное количество оксидов наблюдается уже на 5-й день) показывают, что для применения никелевых нанотрубок в устройствах, работающих в непосредственном контакте с человеком, необходимо нанесение защищаюших поверхность покрытий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safi M., Yan M., Guedeau-Boudeville M.-A., Conjeaud H. et al. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 7. P. 5354.

- 2. Vivas L.G., Ivanov Y.P., Trabada D.G. et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. № 10. P. 105703.
- 3. Martin C.R. // Sci. 1994. V. 266. № 12. P. 1961.
- 4. *Wang J. Jiu J., Nogi M. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 7. P. 2926.
- 5. *Jiu J., Suganuma K.* // IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol. 2016. V. 6. № 12. P. 1733.
- 6. *Chang I., Park T., Lee J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 30. P. 8541.
- 7. *Melzer M., Mönch J. I., Makarov D. et al.* // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 7. P. 1274.
- 8. Cohen-Karni T., Timko B.P., Weiss L.E. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2009. V. 106. № 18. P. 7309.
- 9. Patolsky F., Zheng, G., Lieber C.M. // Anal. Chem. 2006. V. 78. № 13. P. 4260.
- 10. *Khanna P., Ong C., Bay B.H. Baeg G.H.* // Nanomater. 2015. P. 1163.
- Huo L., Chen R., Zhao L. et al. // Biomaterials. 2015. V. 61. P. 307.
- Kaniukov E.Y., Shumskaya E.E., Yakimchuk D.V. et al. // J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.). 2017. V. 52. № 2. P. 155.
- 13. Kozlovskiy A., Borgekov K., Zdorovets M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Phys. Ser. 2017. V. 1. P. 45.
- Kozlovskiy A.L., Shlimas D.I., Shumskaya E.E. et al. // Physics of Metals and Metallography. 2017. V. 118. № 2. P. 174.
- 15. Kozlovskiy A.L., Korolko I.V., Kalkabay G. et al. // J. Nanomater. 2017. V. 2017. P. 1.
- Torati S.R., Reddy V., Yoon S.S., Kim C.G. // Int. J. Nanomedicine. 2015. V. 10. P. 645.