

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТРУБКИ

УДК 548.25

СЕРЕБРЯНЫЕ КОРОНАЧАСТИЦЫ, АРМИРОВАННЫЕ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2024 г. В. А. Вагапов¹, О. А. Василенко², А. В. Голубев¹, О. В. Демичева^{1,3,*}, Н. А. Карапузова¹

¹Российский новый университет, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Научно-производственное предприятие “Центр нанотехнологий”, Москва, Россия

*E-mail: cnt@dealtom.ru

Поступила в редакцию 15.07.2023 г.

После доработки 21.01.2024 г.

Принята к публикации 21.01.2024 г.

Изучены типы металлокомпозитных частиц, образованных в результате химического серебрения диспергированных в растворе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) марки “ДЕАЛТОМ”. Методом адсорбции получено серебряное поликристаллическое покрытие поверхности МУНТ. Выявлено их новое свойство — слияние полученных таким образом посеребренных нанотрубок в короначастицы и способность к агрегации в различные макроструктуры. Исследования структуры металлизированных МУНТ на сканирующем электронном микроскопе показали следующие типы металлизации: пластинчатые кристаллы серебра (0.1–3 мкм) на малочисленных и одиночных активных центрах поверхности МУНТ; серебряный поликристаллический слой на поверхности МУНТ; поликристаллическое покрытие каждой МУНТ в клубке нанотрубок с последующим слиянием в единую серебряную короначастицу (1–10 мкм); гибридные частицы — пластинчатые кристаллы на поликристаллической серебряной поверхности короначастицы; слияние двух и более короначастиц в цепные 1D- и ковровые 2D-макроструктуры. Синтезированные гибридные частицы с наноразветвленной остроконечной морфологией являются перспективными для применения в спектроскопии поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света (surface-enhanced Raman scattering-SERS) для определения ультрамалых концентраций веществ и анализа биообъектов.

DOI: 10.56304/S1992722324601447

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывают полимерные, керамические, металлические, углеродные и другие композиционные материалы, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ) с целью изменения механических, химических, тепловых, электрических и других свойств [1]. Для равномерного распределения УНТ в композитной матрице, образования прочных связей, формирования требуемых структур и заданных свойств УНТ подвергают ковалентной и невалентной функционализации различными допантами [2]. Ковалентная функционализация заключается в образовании химических связей, невалентная — в физической адсорбции на поверхности углеродного материала [3]. Одним из важных направлений функционализации углеродных наноматериалов является ковалентная и невалентная металлизация УНТ атомами и частицами различных металлов — Cu, Al, Ni, Ti, Au, Pt и др. [4–7]. Металлизированные УНТ представляют интерес для порошковой металлургии, для создания специализированных покрытий, в том

числе гальванических [8], для металлокерамики и металлополимерных композитов.

Особый интерес вызывают способы и результаты серебрения УНТ [9–12]. УНТ обладают квантовым баллистическим механизмом электро- и теплопроводности, т.е. способны переносить и электроны, и фононы без рассеяния. Отдельные УНТ (в пересчете на удельные параметры) обладают схожей с серебром удельной объемной электропроводностью до 10^8 См/м, а по теплопроводности (>3000 Вт К⁻¹ м⁻¹) значительно превышают теплопроводность серебра [13]. Кроме того, известно, что в явлениях переноса многослойной углеродной нанотрубки (МУНТ) участвуют все слои при наличии надежного теплового и электрического контакта между ними. Композит на основе Ag-МУНТ способен обеспечить такой контакт. Таким образом, добавление к чистому серебру незначительной доли УНТ ($<1\%$) повышает микротвердость, увеличивает тепло- и электропроводность металлокомпозита благодаря исключительным свойствам УНТ [14]. Электрические свойства композита сильно зави-

сят от его структуры, равномерности распределения УНТ в серебряной матрице и качества межфазной границы, которые, в свою очередь, зависят от концентрации и метода диспергирования. Так, при повышении концентрации УНТ возможно постепенное снижение электропроводности композита, которое наблюдалось в [14] при использовании порошкового метода искрового плазменного спекания при объемных концентрациях УНТ более 5% в серебряной матрице. Наночастицы серебра на подложке МУНТ показывают высокую стабильность и каталитическую активность, могут служить в качестве катализатора химических процессов. УНТ сами по себе химически инертны, тем не менее они, как и наночастицы серебра, обладают противовирусными и бактерицидными свойствами. Более того, нанокompозит на основе Ag-МУНТ показал антибактериальную активность выше, чем у эталонного коллоидного серебра [10]. Способность частиц Ag-МУНТ ингибировать действие широкого спектра микроорганизмов открывает возможности для эффективного обеззараживания питьевой воды, а также для медицинского применения в борьбе с распространением инфекционных заболеваний [9, 10].

Токсичность химически инертных УНТ определяется их способностью проникать через естественные барьеры организма и накапливаться в тканях. Важную роль здесь играют геометрия, степень агрегации, функционализация, присутствие примесей различных металлов (Co, Ni, Fe и редкоземельных элементов), графита и аморфного углерода, которые образуются в процессе производства [15], а также адсорбированных в процессе эксплуатации вредных веществ. С этой точки зрения композит Ag-МУНТ несет меньшую опасность при условии соблюдения допустимых концентраций (безопасная доза серебра 0.001 мг/кг), поскольку размеры МУНТ по диаметру и длине значительно больше, чем, например, размеры однослойных УНТ, что затрудняет их проникновение через барьеры, и сорбирующие центры МУНТ уже заняты серебром, что снижает адсорбцию вредных веществ.

Большой интерес вызывают коллоидные растворы и пленочные структуры композитных наночастиц Ag-МУНТ с разветвленной морфологией как перспективные материалы для применения в качестве подложек в спектроскопии поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света (surface-enhanced Raman scattering-SERS) для определения ультрамалых концентраций лекарственных препаратов, наркотических и токсичных веществ в составе смесей, анализа состава биологических жидкостей, ДНК и др. [16].

УНТ представляют собой протяженные графеноподобные кристаллы полый цилиндрической

структуры диаметром от 2 до 100 нм. В отличие от двумерной структуры графена кристаллическая структура металлов и полуметаллов является трехмерной. Рост трехмерного кристалла на поверхности малого радиуса кривизны непременно ведет к внутренним напряжениям, возникновению дефектов и образованию поликристаллических структур, как показано в [17].

Многообразие УНТ велико, в зависимости от способа и технологических параметров синтеза получают УНТ различного строения, а значит, и свойств (механических, химических, тепловых, электрических и пр.). Для популярного метода термокatalитического синтеза УНТ вследствие термодинамических флуктуаций, девиаций частиц катализатора, неоднородности реакционной зоны и прочих случайных факторов нанотрубки даже одной производственной партии имеют существенные различия в рамках статистически распределенного ансамбля — размер, хиральность, число слоев и пр. Тем более, нанотрубки разных марок, таких как МУНТ “GRAPHIST-RENGTH” (ARKEMA, worldwide group), МУНТ “NC7000” (Nanocyl, worldwide group), одностенные УНТ “TUBALL” (OCSiAl, worldwide group), МУНТ “ДЕАЛТОМ” (НПП “Центр нанотехнологий”, Россия), МУНТ “ТАУНИТ” (ООО “НаноТехЦентр”, Россия) и прочие, значительно различаются свойствами и предпочтительными сферами применения [18–22]. Таким образом, результаты проводимых исследований могут быть достоверны только для нанотрубок, схожих (в пределах статистического отклонения) по всей совокупности параметров.

Целью исследования является получение серебряного поликристаллического покрытия поверхности МУНТ марки “ДЕАЛТОМ” методом адсорбции для:

- модификации поверхностных, электрических и теплопроводных свойств МУНТ и дальнейшего распределения наночастиц в объеме различных композитных материалов или на их поверхности;

- получения серебряных нано- и микрочастиц заданной морфологии на прочной подложке МУНТ.

МЕТОДЫ

В основе использованного метода металлизации лежит принцип осаждения атомарного серебра из раствора на активные центры поверхности МУНТ с образованием зародышей кристаллов и их дальнейшего роста. В работе использовали МУНТ марки “ДЕАЛТОМ” — статистически распределенный ансамбль графеновых нанотрубок с открытыми концами, синтезированные термокаталитическим паровым осаждением [21].

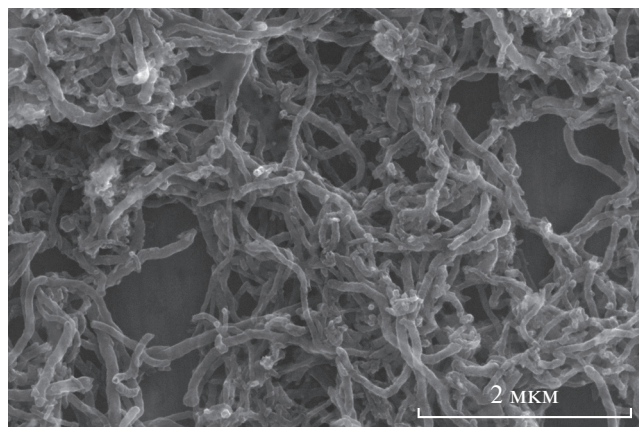


Рис. 1. СЭМ-изображение исходных МУНТ марки “ДЕАЛТОМ”.

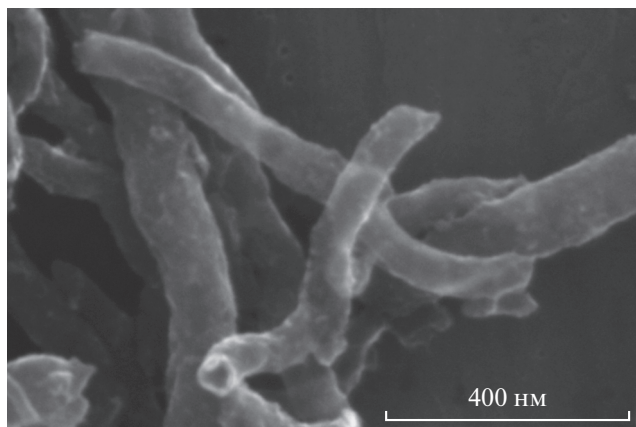


Рис. 2. СЭМ-изображение дефектов поверхности МУНТ.

На первом этапе исследования был получен коллоидный раствор отдельных нанотрубок и агрегатов МУНТ низшего порядка, для чего исходный порошок трудноразделимых агломератов диспергировали в дистиллированной воде ультразвуковым методом, затем проводили фракционную сепарацию — коллоидный раствор после двух часов отстаивания отбирали из середины сосуда для исключения осадка (агрегатов высших порядков) и пены. Концентрацию МУНТ в растворе определяли по остаточному принципу — исключением массы осадка из массы исходной навески. Измерение показало концентрацию МУНТ в воде ~ 1 мг/л.

Контрольный образец диспергированных МУНТ готовили путем осаждения на центрифуге и сушки. С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Thermo Scientific™ Quattro ESEM (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с детектором вторичных электронов получили изображение контрольного образца (рис. 1). Светлые области на рис. 1 соответствуют остатку Ni-катализатора (до 3,5 мас. % [21]). Внешний слой МУНТ “ДЕАЛТОМ” содержит большое количество дефектов — активных центров поверхности, способствующих поверхностному взаимодействию МУНТ с другими частицами. Наибольшее количество дефектов содержат открытые концы нанотрубок (рис. 2).

На втором этапе проводили металлизацию МУНТ по традиционной технологии серебряной фотографии. Для этого к коллоидному раствору последовательно добавляли: лимонную кислоту (80 г/л), метол (20 г/л), нитрат серебра (AgNO_3 /МУНТ массовое соотношение — 10 : 1). Процесс проводили при комнатной температуре в течение 1 ч при постоянном перемешивании.

На третьем этапе металлизированные частицы многократно промывали водой в такой последо-

вательности: осаждение частиц из раствора на центрифуге, отделение осадка от жидкой фазы, перемешивание осадка с дистиллированной водой. Промытый осадок высушивали на горизонтальной подложке без кипения.

На четвертом этапе исследования получили серию СЭМ-изображений подготовленных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении образцов были обнаружены следующие структуры: пластинчатые кристаллы серебра с характерным размером 0,1–3 мкм (рис. 3, 4) на малочисленных и одиночных активных центрах поверхности МУНТ; серебряный поликристаллический слой на поверхности МУНТ (рис. 5б); поликристаллическое покрытие каждой МУНТ в клубке нанотрубок с последующим слиянием в единую серебряную короначастицу характерного размера 1–10 мкм (рис. 6); гибридные частицы — пластинчатые кристаллы серебра на центрах серебряной поликристаллической поверхности короначастицы (рис. 7); слияние двух и более короначастиц (рис. 8) в цилиндрические макроцепочки (рис. 9) и двумерные ковровые макроструктуры.

Фаза пластинчатого серебра, подобная монокристаллам самородного и электролизного серебра, могла быть получена в ходе свободного роста из одиночных активных центров МУНТ, иметь ненадежные малочисленные связи с материнской нанотрубкой. Помимо этих связей наблюдается поверхностное взаимодействие кристаллов пластинчатого серебра с другими нанотрубками (рис. 4).

Сравнительный анализ СЭМ-изображений МУНТ, исходных (рис. 5а) и покрытых нанослоем серебра (рис. 5б), показал: контуры металли-

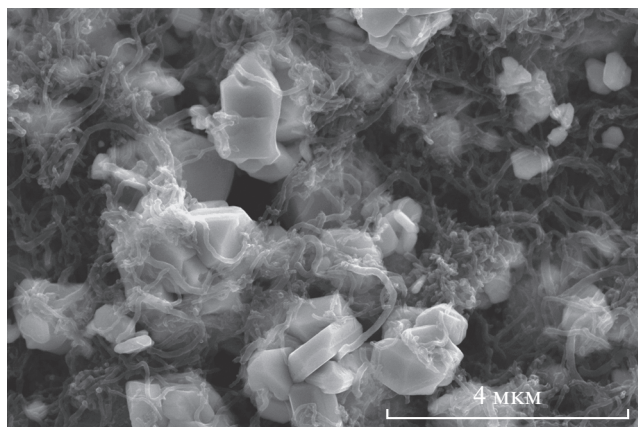


Рис. 3. СЭМ-изображение пластинчатых кристаллов серебра на поверхности МУНТ.

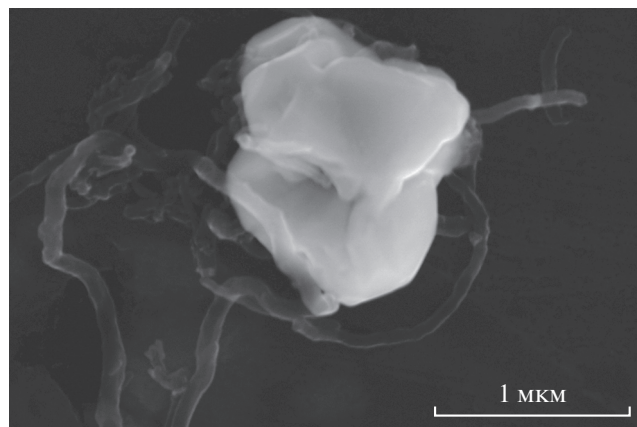


Рис. 4. СЭМ-изображение взаимодействия фаз МУНТ и пластинчатого серебра.

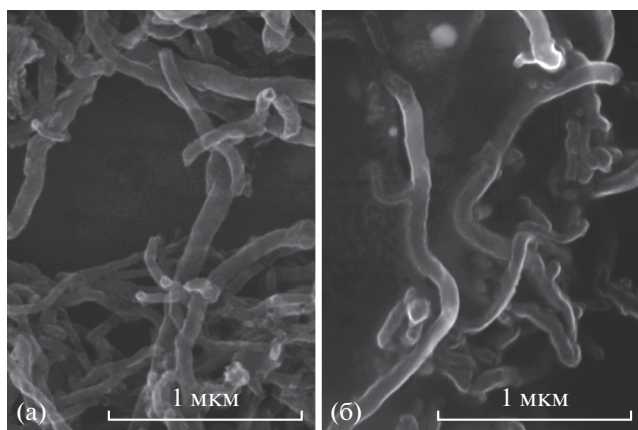


Рис. 5. Сравнение СЭМ-изображений МУНТ: а — исходных, б — покрытых серебром.

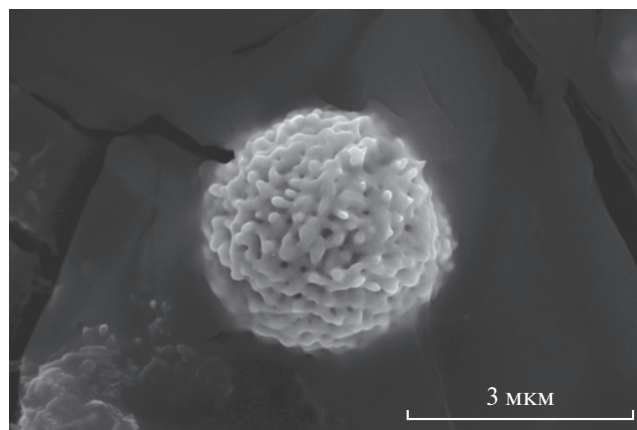


Рис. 6. СЭМ-изображение серебряной короначастицы, армированной МУНТ.

зированных нанотрубок более яркие и более плавные; металлизированные нанотрубки менее прозрачные; изменение контуров и прозрачности нанотрубки после металлизации наблюдается по всей ее длине с некоторой долей неравномерности, возможно, объяснимой расстоянием до объекта. Следовательно, поверхность малого радиуса кривизны металлизированной УНТ покрыта слоем поликристаллического серебра.

Кроме того, обнаружена фаза сферических серебряных короначастиц, армированных МУНТ “ДЕАЛТОМ”. Концы покрытых поликристаллическим серебром нанотрубок выступали, образуя наноструктурированную развитую поверхность частицы наподобие короны. Можно предположить следующий механизм образования короначастицы. В начальной фазе процесса происходит конденсация атомов серебра на всех центрах поверхности нанотрубки, преимущественно на ее активных концах, что приводит в итоге к гантелеобразной форме металлизированной нанотрубки.

Посеребренные нанотрубки в растворе получают электрический заряд, соответствующий своему электрохимическому потенциалу. Известно, что статический заряд тонкого цилиндрического проводящего отрезка распределяется практически равномерно по всей длине, за исключением его концов, где образуются зоны резкого повышения плотности заряда. Задачи по распределению электрического заряда на поверхности проводника решаются с помощью уравнений Пуассона и Лапласа для электростатического потенциала или приближенным методом Хоу исходя из того, что поверхность проводника эквипотенциальна. Решения этих уравнений зависят от геометрии проводника — отношения длины к диаметру и формы концов. Так, например, заряд на концах гантелеобразного проводника скапливается в большем количестве, чем на концах цилиндрического отрезка при тех же условиях, поскольку сферический край большего диаметра обладает большей площадью и электрической емкостью. Во второй

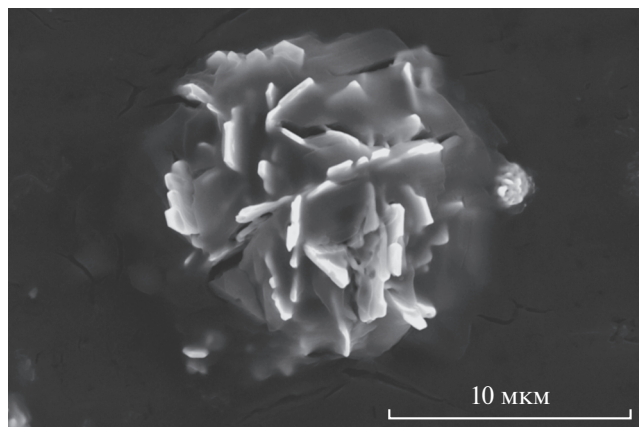


Рис. 7. СЭМ-изображение гибридной короначастицы.

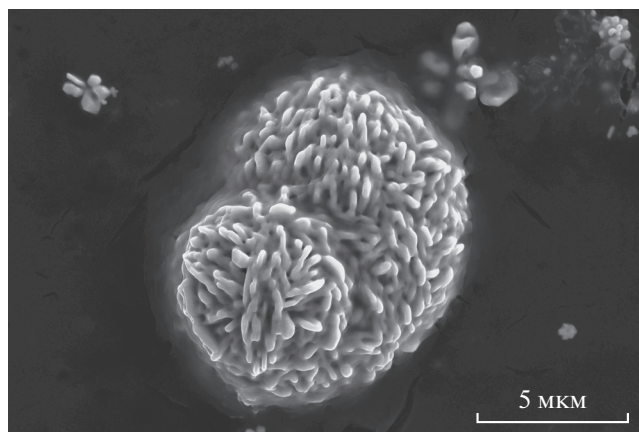


Рис. 8. СЭМ-изображение агломерата серебряных короначастиц.

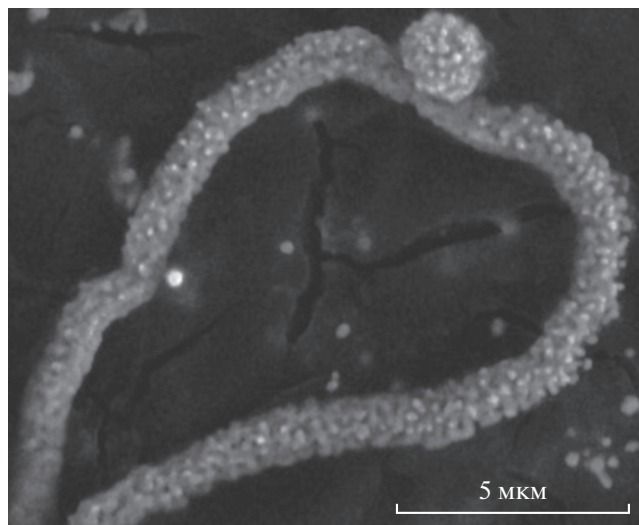


Рис. 9. СЭМ-изображение макроцепочки серебряных короначастиц.

фазе процесса под действием дисперсионных сил (индуцированных и мгновенных диполей) металлизированные нанотрубки агломерируют. При этом одноименно заряженные свободные концы трубок пытаются занять равноудаленное положение относительно других концов агломерата, что приводит к образованию сферической частицы. Исходные УНТ также обладают высокой способностью к агломерации, но в отличие от металлизированных имеют иной электрохимический потенциал и значительно меньшую способность скапливать заряд на концах по причине коронарных разрядов на острых краях. Поэтому агломераты исходных МУНТ имеют хаотичную структуру. Третья фаза процесса — рост поликристаллического покрытия агломерата. В четвертой фазе возможен рост отдельных монокристаллов серебра на центрах поверхности поликристаллической короначастицы.

Еще одним важным результатом исследования стала обнаруженная способность серебряных короначастиц к срастанию между собой с образованием одномерных (цилиндрических макроцепочек), двумерных (ковровых) и, возможно, трехмерных макроструктур. В [14] описан факт увеличения предела прочности при растяжении композита Ag-УНТ (221 МПа) более чем в 2 раза, чем у образцов из чистого серебра. Для серебряных короначастиц количественные измерения прочности не проводили, но качественный эксперимент (отделение в процессе пробоподготовки присохших к алюминиевой подложке образцов) показал, что серебряные короначастицы и серебряные макроструктуры разрушены не были (рис. 6–9). На иных (не представленных в работе) СЭМ-изображениях короначастиц и макроструктур наблюдалась частичная пластическая деформация с образованием плоских площадок со стороны, прилегавшей к алюминиевой подложке. Таким образом, можно полагать, что серебряные макроструктуры, армированные МУНТ, стабильны и обладают пластичностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные серебряные частицы, армированные МУНТ “ДЕАЛТОМ”, представляют интерес для задач по обеззараживанию воздуха и воды, могут быть использованы как в промышленных установках, так и в средствах индивидуальной защиты. Отметим, что исходные МУНТ “ДЕАЛТОМ” обладают пониженной токсичностью ввиду отсутствия примесей других форм углерода [21] и потребности в очистке кислотами, щелочами и растворителями. Микроразмер короначастиц и их способность к образованию стабильных микроразмерных структур позволят эффективно применять простые механические фильтры, препятствующие случайному проникновению отно-

сительно безвредных частиц внутрь человека. Вместе с тем наноразвитая поверхность композитных частиц (поверхность с большой удельной площадью) определяет эффективность их противовирусных и бактерицидных свойств. Кроме того, по тем же причинам серебряные короначастицы удобно использовать в качестве стойких и эффективных катализаторов химических процессов.

Синтезированные гибридные частицы с наноразветвленной остроконечной морфологией являются перспективными для применения в спектроскопии поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света (surface-enhanced Raman scattering-SERS) для определения ультрамалых концентраций веществ и анализа биообъектов.

Чистое серебро обладает самой высокой среди металлов электро- и теплопроводностью, но является очень мягким металлом, поэтому используется, как правило, в виде сплавов. Небольшая доля примесей других металлов повышает твердость серебра, но резко ухудшает электрические и тепловые свойства. Графеновые нанотрубки обладают очень высокими твердостью и прочностью, электро- и теплопроводностью. Синергия композитных частиц Ag-МУНТ может дать интересный результат и подлежит изучению. Полученные короначастицы Ag-МУНТ могут быть использованы как для распределения в объеме композитной матрицы с целью улучшения ее свойств (для технологий порошковой металлургии, для металлополимерных материалов и пр.), так и для поверхностной модификации изделий — получение микротвердых электро- и теплопроводных покрытий (для задач размыкающих и скользящих электрических контактов, трибопар и трибоуплотнений, прочих применений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митряева Н.С. // Влияние совместной системы немодифицированных многостенных нанотрубок и технического углерода на физико-механические и электрофизические свойства резины на основе синтетического цис-изопренового каучука. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. ФГБОУ ВО "Омский государственный технический университет", Омск, 2020. 128 с.
2. Щегольков А.В., Буракова Е.А., Дьякова Т.П. и др. // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 7. С. 74.
3. Polyakov M.S., Ivanova V.N., Basova T.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 504. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144276>
4. Zhang L., Chao Y., Yang K. et al. // Front. Chem. 2022. V. 9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.782307>
5. Борознин С.В. // Изв. Юго-Западного гос. университета. Сер. Техника и технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 130.
6. Kaimal R., Periyathambi S., Aljafari B., Sambandam A. // Analyst. 2022. V. 147 (17). P. 3894.
7. Rajendran S.H., Jung D.H., Sang J.W., Jung J.P. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 3. P. 529.
8. Насрауи М. // Наноиндустрия. ТГТУ. 2021. Т. 14. № 3—4. С. 206.
9. Adawiya J.H., Amin D.T., Duha S.A., Mohammad M.R. // Conf. "Technologies and materials for renewable energy, environment and sustainability", TMREES. 2016. P. 1758.
10. Hamouda H.I., Abdel-Ghaffar H.M., Mahmoud M.H.H. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105034>
11. Hoyos-Palacio L.M., Cuesta Castro D.P., Ortiz-Trujillo I.C. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. № 6. P. 5893.
12. Солдатов А.Г., Латушко С.И., Шулицкий Б.Г. и др. // XIII Междунар. науч. конф. "Молодежь в науке-2016". Минск. 2016. С. 354.
13. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. № 3. С. 225. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200903a.0225>
14. Jia D., Ma J., Gan X. et al. // Materials. 2019. V. 12 (2). <https://doi.org/10.3390/ma12121949>
15. Большакова О.И., Слободина А.Д., Саранцева С.В. // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 148. <https://doi.org/10.56304/S1992722322020054>
16. Lin L., Bi X., Gu Y. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 191101. <https://doi.org/10.1063/5.0047578>
17. Morata A., Merce P., Gadea I G. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 4759. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07208-8>
18. Arkema worldwide group. <https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/product-range/incubator/graphistrength/>
19. Nanocyl SA worldwide group (Belgium Headquarters). <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/>
20. OCSiAl worldwide group. <https://tuball.com/>
21. НПП "Центр нанотехнологий". <http://deal-tom.ru/content/options>
22. ООО "НаноТехЦентр". <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>