

УДК 546.56:544.6.018.47-039.6

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОТРУБОК МЕДИ ИЗ НИТРАТНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2019 г. А. А. Машенцева<sup>a,\*</sup>, А. Л. Козловский<sup>a,b</sup>, М. В. Здоровец<sup>a-c</sup>

<sup>a</sup> Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,  
ул. Ибрагимова 1, Алматы, 050000 Казахстан  
\*e-mail: mashentseva.a@gmail.com

<sup>b</sup> Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, г. Нур-Султан, Казахстан

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

Поступило в Редакцию 15 ноября 2018 г.

После доработки 17 января 2019 г.

Принято к печати 22 января 2019 г.

Проведено сравнительное исследование кристаллической структуры упорядоченных массивов наноструктур меди, полученных методом электрохимического синтеза в полимерных темплатах из растворов нитратных и сульфатных электролитов. Изучено изменение фазового состава, параметров кристаллической решетки, степени кристалличности и размеров кристаллитов в зависимости от состава электролита и условий синтеза. Введение этанола в состав как сульфатного, так и нитратного электролита в количестве 10 г/л в качестве поверхностно-активного вещества позволяет получать монокомпонентные нанотрубки меди с высокой степенью кристалличности.

**Ключевые слова:** электрохимический темплатный синтез, трековые мембраны, нанотрубки меди, кристаллическая структура

**DOI:** 10.1134/S0044460X19050184

На протяжении нескольких последних лет пристальное внимание исследователей обращено к наноразмерным материалам на основе меди и ее соединений. Упорядоченные массивы нанотрубок и нанопроволок меди – перспективные материалы с широким спектром применения как в радиационном материаловедении [1, 2] и наносенсорике [3], так и в катализе [4, 5] и медицине [6].

Метод электрохимического осаждения широко используется в темплатном синтезе металлических наноструктур меди и позволяет получать упорядоченные массивы моно- или поликомпонентных металлических нанотрубок или нанопроволок с высокой степенью кристалличности [7–9]. В большинстве работ по темплатному электрохимическому синтезу монокомпонентных наноструктур меди используются кислотные сульфатные электролиты на основе  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с добавлением серной [10–12] или борной [8,13] кислоты. В доступных литературных данных

отсутствуют систематизированные сведения об использовании нитратных электролитов для темплатного электрохимического синтеза наноструктур меди. Между тем, нитратные электролиты по сравнению с электролитами на основе сульфата меди более производительны и позволяют получать мелкокристаллические эластичные медные покрытия [14, 15]. Кроме того, в нитратных электролитах предельные токи осаждения меди в 2–5 раз больше, чем в сульфатных при том же значении pH и концентрации ионов меди, что связано с миграционным массопереносом ионов меди, скорость которого для 2–1 зарядного электролита в 1.5 раза выше, чем для бинарного [16].

Не исключено, что эффективное использование нитратных электролитов для получения медных покрытий и наноструктур ограничивается протеканием на границе катод–раствор одновременно с электроосаждением меди многостадийного

**Таблица 1.** Условия синтеза нанотрубок и структурные параметры исследуемых композитных мембран<sup>a</sup>

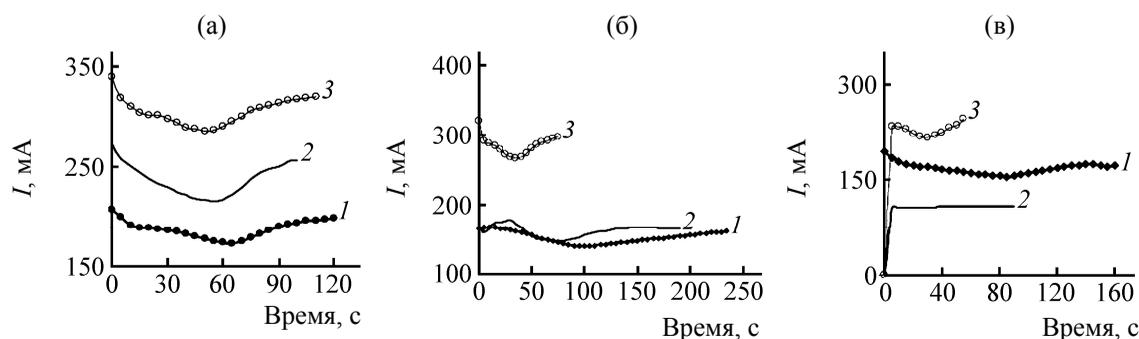
№	Условия синтеза нанотрубок			Параметры мембран		
	Состав раствора электролита	$U$ , В	$T$ , с	$d$ , нм	$h$ , нм	$L$ , нм
1	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (238 г/л), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (21 г/л) [10]	1.00	350	223.4	88.3	56.1±16.3
		1.25	245	179.6	110.2	56.2±16.3
		1.50	205	159.8	120.1	56.1±16.3
2	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (238 г/л), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (21 г/л), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10 г/л)	1.00	355	Поры закрыты		64.5±21.5
		1.25	255			64.6±21.5
		1.50	100			64.6±2.15
3	0.125 М. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.25 М. HNO <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10 г/л)	1.00	160	246.2	76.93	64.7±21.5
		1.25	90	Поры закрыты		64.7±21.5
		1.50	55	Поры закрыты		59.0±22.4
4	0.125 М. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.25 М. HNO <sub>3</sub> [16]	1.00	120	276.0	62.0	46.2±7.8
		1.25	100	224.6	87.7	44.6±6.5
		1.50	110	189.1	105.5	39.6± 7.4
5	0.125 М. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.12 М. HNO <sub>3</sub> 0.25 М. NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH [17]	1.00	235	110.0	145.8	59.1±22.4
		1.25	190	98.8	150.6	59.2±22.4
		1.50	75	Поры закрыты		59.1±22.4

<sup>a</sup>  $T$  – время осаждения, мин;  $U$  – потенциал осаждения;  $L$  – размер кристаллитов меди нм;  $d$  – внутренний диаметр нанотрубок, нм;  $h$  – толщина стенок нанотрубок, нм (согласно данным манометрического метода).

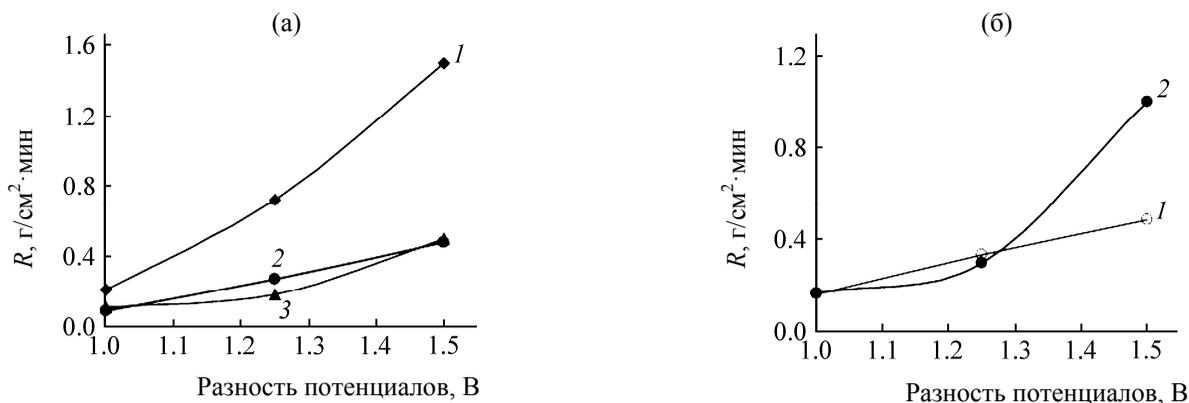
восстановления нитрат-ионов с образованием различных побочных соединений [17]. Данная проблема решается введением в раствор электролита различных комплексообразующих добавок, адсорбирующихся на межфазной границе и вытесняющих нитрат-ионы из двойного электрического слоя, а также связывающих ионы Cu<sup>2+</sup> в более прочные комплексы, чем нитратные. Проведенные ранее исследования осаждения медных покрытий из нитратных электролитов [14, 16, 17] высоко информативны, однако представ-

ляется важным проведение сравнительного анализа кристаллической структуры нанотрубок меди, полученных из сульфатных и нитратных электролитов, а также изучение влияния добавок этанола и комплексообразователя глицина на кристаллическую структуру синтезируемых нанотрубок меди.

В табл. 1 приводятся структурные параметры нанотрубок меди, полученных при электрохимическом осаждении медного покрытия из



**Рис. 1.** Хроноамперограммы осаждения меди из нитратных электролитов при разности потенциалов 1.0 (1), -1.25 (2) и -1.5 В (3). (а) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, (б) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> + Gly, (в) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub>.



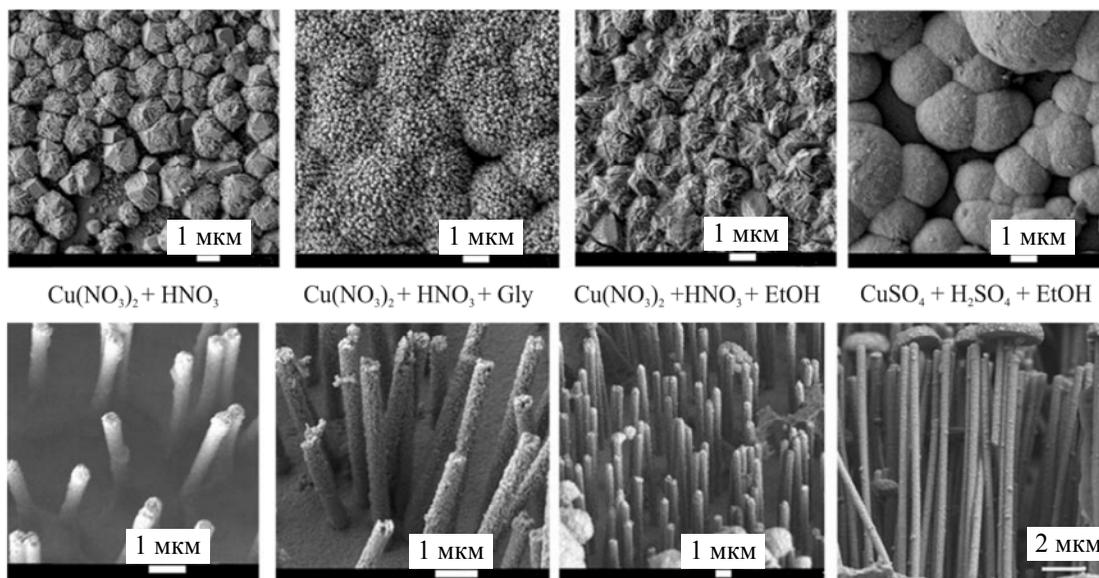
**Рис. 2.** Изменение скорости осаждения меди в каналы трековых мембран из полиэтилентерефталата в зависимости от условий синтеза из нитратных (а) и сульфатных (б) электролитов. (а) 1 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{Gly}$ , 2 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ , 3 –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{EtOH}$ ; (б) 1 –  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{EtOH}$ .

сульфатных и нитратных электролитов. Выбор таких параметров, как разность потенциалов и состав сульфатного электролита, был обоснован ранее полученными нами результатами [10]. Состав нитратного электролита был выбран на основании результатов исследований, представленных в работе [16], концентрация глицина выбрана с учетом данных работы [17].

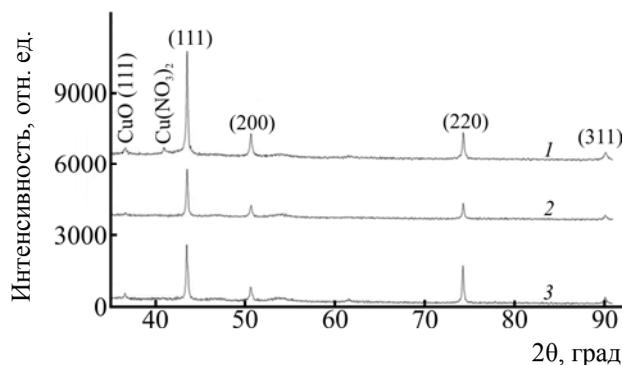
Электрохимическое осаждение проводили в потенциостатическом режиме, осаждение меди в порах темплата контролировали методом хроноамперометрии (рис. 1). Принято выделять 4 последовательные стадии заполнения пор темплата [18], формирование полых металлических нано-

трубок протекает в 3 стадии; более продолжительное осаждение (4-я стадия) завершается формированием на поверхности темплата массивного слоя осаждаемого металла, в результате чего поровое пространство композитной мембраны становится неактивным. В нашем эксперименте продолжительность синтеза соответствовала стадии заполнения темплата, длина нанотрубок меди во всех экспериментах составляла 12 мкм.

Анализ представленных на рис. 1 хроноамперограмм (осаждение меди из нитратных электролитов) показал, что с увеличением разности потенциалов в процессе синтеза продолжительность первой и второй стадии электро-



**Рис. 3.** Электронные изображения поверхности композитных мембран и массивов нанотрубок меди, полученных при электрохимическом осаждении из различных электролитов.



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы нанотрубок меди, осажденных из нитратного электролита  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$  при разности потенциалов 1.0 (1), -1.25 (2) и -1.5 В (3).

химического темплатного синтеза уменьшается. Все хроноамперограммы качественно имеют одинаковый вид: резкое падение тока осаждения  $I$  при малых временах осаждения сменяется выходом  $I$  на плато, после чего наблюдается постепенное увеличение тока до его выхода на насыщение.

Для количественной оценки влияния разности потенциалов на электрохимическое осаждение нанотрубок меди нами рассчитана скорость осаждения  $R$ , рассчитываемая как изменение массы  $1 \text{ см}^2$  образца в единицу времени (рис. 2). Повышение разности потенциалов для всех исследуемых электролитов до 1.5 В сопровождается значительным повышением скорости осаждения меди. В результате, как это видно из структурных данных нанотрубок меди, при указанном значении разности потенциалов нанотрубки оказались закрытыми, а на поверхности мембран формируются глобулы меди, и поровое пространство мембраны становится неактивным (рис. 3).

**Таблица 2.** Изменение фазового состава (%) нанотрубок меди в зависимости от состава электролита и разности потенциалов

Электролит <sup>a</sup>	1.0 В		1.25 В		1.5 В		
	CuO	Cu	CuO	Cu	CuO	Cu	$\text{Cu}_3\text{N}_2$
1	–	100.0	–	100.0	–	100.0	
2	–	100.0	–	100.0		100.0	
3		100.0		100.0	–	100.0	
4	17.8	82.2		100.0	7.2	90.5	2.3
5	6.3	93.7	20.4	79.6	5.7	94.3	

<sup>a</sup> Здесь и далее номер электролита соответствует номеру электролита в табл. 1.

Согласно данным растровой электронной микроскопии, нанотрубки меди, полученные из нитратных электролитов с добавлением глицина, получаются неоднородными и пористыми. Высокая однородность нанотрубок меди была достигнута при введении в раствор электролита добавки этанола.

Кристаллическую структуру нанотрубок меди комплексно исследовали методом рентгеновской дифрактометрии. Все синтезированные образцы имеют кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку. На дифрактограммах (рис. 4) зафиксированы пики (111), (200), (220) и (311), характерные для кристаллической меди  $\text{Cu}^0$ ; для образцов, полученных из растворов электролитов № 4 и 5, наблюдается примесная фаза CuO.

Анализируя ширину и площадь дифракционных максимумов, можно оценить вклад различных дефектов в изменение свойств материала. Уширение ширины дифракционных максимумов может быть обусловлено микронапряжениями в структуре, которые связаны с накоплением дислокаций, а также с дроблением кристаллитов, связанным с кристаллизацией. Анализ угловой зависимости физического уширения позволяет оценить влияние обоих факторов. Для оценки влияния был применен метод Вильямсона–Холла, в основе которого лежат соотношения (1)–(3).

$$\beta^2 = W_{\text{size}}^2 + W_{\text{strain}}^2, \quad (1)$$

$$W_{\text{size}}^2 = \left( \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta} \right)^2, \quad (2)$$

$$W_{\text{strain}}^2 = (4 \cdot \varepsilon \cdot \text{tg}\theta)^2. \quad (3)$$

Здесь  $\beta$  – физическое уширение дифракционного максимума,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского

**Таблица 3.** Изменение степени кристалличности и параметра  $a$  кристаллической решетки нанотрубок меди, полученных из различных электролитов

Электролит	Степень кристалличности, %			Параметр $a$ кристаллической решетки, Å					
	1.0 В	1.25 В	1.5 В	1.0 В		1.25 В		1.5 В	
				Cu	CuO	Cu	CuO	Cu	CuO
1	89.7	91.2	92.1	3.604		3.604		3.600	
2	81.3	73.9	77.8	3.607		3.599		3.607	
3	78.7	57.3	70.7	3.596		3.590		3.595	
4	73.2	74.3	73.7	3.602	4.248	3.599		3.598	4.243
5	76.2	68.9	73.5	3.592	4.231	3.584	4.213	3.592	4.229

излучения ( $1.54 \text{ \AA}$ ),  $D$  – размер кристаллитов,  $\theta$  – брегговский угол дифракции,  $\varepsilon$  – величина микронапряжений в решетке.

Согласно полученным данным, основной вклад в уширение и изменение формы дифракционных линий вносят микронапряжения, возникающие при кристаллизации [19]. На основании полученных дифрактограмм методом Ритвельда [20] определен фазовый состав исследуемого образца (табл. 2). Определение объемной доли вклада различных фаз проводили с помощью уравнения (4).

$$V_{\text{adm}} = \frac{IR_{\text{phase}}}{I_{\text{adm}} + IR_{\text{phase}}} \quad (4)$$

Здесь  $I_{\text{phase}}$  – средняя интегральная интенсивность основной фазы дифракционной линии,  $I_{\text{adm}}$  – средняя интегральная интенсивность дополнительной фазы,  $R$  – структурный коэффициент, равный 1.45.

На основании полученных дифрактограмм рассчитаны такие кристаллографические характеристики, как параметр  $a$  кристаллической решетки и средний размер кристаллитов. Расчет параметра  $a$  проводили с использованием экстраполяционной функции Нельсона–Тейлора путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ( $\theta = 90^\circ$ ).

Изменение полной ширины на половине высоты максимума (FWHM) основных дифракционных линий на рентгенограммах свидетельствует об изменении степени кристалличности синтезированных образцов. При аппроксимации линий на дифрактограмме необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта была определена ширина зарегистрированных линий на половине

высоты, которая позволила охарактеризовать совершенство кристаллической структуры и оценить степень кристалличности. Результаты изменения параметров кристаллической решетки и степени кристалличности исследуемых нанотрубок меди представлены в табл. 3. Как видно из представленных данных, присутствие оксидных фаз в образце приводит к резкому снижению плотности наноструктур и, следовательно, к изменению количества дефектов и искажений в структуре.

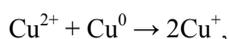
Изменение степени кристалличности обусловлено аморфными включениями и оксидными фазами, а также плотностью дислокаций и размером кристаллитов, которые формируются в процессе синтеза. Изменение интенсивности и формы дифракционных пиков может быть обусловлено несовершенством кристаллической структуры, а также дефектами, сформировавшимися при синтезе нанотрубок. Дефекты первого рода в структуре (точечные дефекты, дислокационные петли, частицы новой фазы) приводят к смещению дифракционных максимумов, но не влияют на уширение дифракционных линий. Дефекты второго рода (дислокации, скопление дефектов) вызывают уширение дифракционных линий. Отсутствие в структуре оксидных соединений резко повышает степень кристалличности наноструктур.

Как видно из представленных выше данных, введение различных добавок в состав электролита оказывает значительное влияние на структуру нанотрубок меди, синтезируемых из сульфатных и нитратных электролитов. Осаждение меди из раствора электролита, содержащего нитрат меди и азотную кислоту (электролит № 5), при разности

потенциалов 1.0 В сопровождается формированием оксидной фазы CuO. Доля фазы оксида меди ~17% также наблюдается при синтезе из нитратного электролита с добавлением глицина. Катодное восстановление ионов меди из нитратного электролита возможно при малой поляризации катода, ионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются на катодной поверхности с образованием ионов  $\text{Cu}^+$ .



При контакте металлической меди с водным раствором нитрата меди происходит электрохимическая реакция [16], которая ускоряется имеющимися в растворе электролита нитрат-ионами и растворенным кислородом.



За счет затрудненной диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  от катодной поверхности происходит их накопление в прикатодном пространстве. Окисляясь нитрат-ионами, они образуют оксидные фазы. При добавлении этанола возрастает вязкость водно-спиртового электролита и, как следствие, вероятность уменьшения коэффициента диффузии ионов меди [21]. Кроме того, при достаточной концентрации этанола в растворе поверхность электрода блокируется молекулами органического растворителя, что препятствует протеканию интенсивного окисления и образованию дополнительных оксидных фаз в структуре нанотрубок меди.

Таким образом, при получении нанотрубок меди методом электрохимического темплатного синтеза использование нитратных электролитов осаждение меди в том числе и с добавлением глицина в качестве комплексообразователя сопровождается формированием оксидных фаз. Введение в раствор как сульфатного, так и нитратного электролита этанола в количестве 10 г/л в качестве поверхностно-активного вещества позволяет получать монокомпонентные нанотрубки меди с высокой степенью кристалличности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный темплат изготавливали из трековых мембран из полиэтилентерефталата толщиной 12 мкм с плотностью пор  $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  и диаметром

$400 \pm 10$  нм. Экспериментальные условия электрохимического осаждения и состав электролитов приведены в табл. 1. Непосредственно перед осаждением для создания проводящей поверхности, одну из сторон каждого образца напыляли 10 нм слоем золота. Далее это покрытие использовали в качестве рабочего электрода (катода). Рост нанотрубок меди контролировали методом хроноамперометрии при помощи мультиметра Agilent 34410A. Во избежание самопроизвольного окисления композитов на основе нанотрубок меди кислородом воздуха после осаждения все образцы хранили в инертной атмосфере аргона.

Исследование морфологических характеристик полученных нанотрубок меди проводили с использованием растрового электронного микроскопа Jeol 7500-F. Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu-анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке в диапазоне углов  $2\theta = 30-90^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ . Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект AP05130797).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta R., Kumar R., Chauhan R.P., Chakarvarti S.K. // Vacuum. 2018. Vol. 148. P. 239. doi 10.1016/j.vacuum.2017.11.031
2. Rana P., Chauhan R.P. // J. Phys. (B). 2014. Vol. 451. P. 26. doi 10.1016/j.physb.2014.06.015
3. Stortini A.M., Moretto L.M., Mardegan A., Ongaro M., Ugo P. // Sensors Actuators (B). 2015. Vol. 207. P.186. doi 10.1016/j.snb.2014.09.109
4. Yeszhanov A.B., Mashentseva A.A., Korolkov I.V., Gorin Y.G., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. // Chem. Pap. 2018. Vol. 72. P. 3189. doi 10.1007/s11696-018-0539-y
5. Mashentseva A.A., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5. P. 065041. doi 10.1088/2053-1591/aacb5f

6. Nam V., Lee D. // *Nanomaterials*. 2016. Vol. 6. N 3. P. 47. doi 10.3390/nano6030047
7. Serbun P., Jordan F., Navitski A., Müller G., Alder I., Toimil-Molares M.E., Trautmann C. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 58. P. 10402. doi 10.1051/epjap/2012110473
8. Gao T., Meng G., Wang Y., Sun S., Zhang L. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2002. Vol. 14. P. 355. doi 10.1088/0953-8984/14/3/306
9. Liu Y., Goebel J., Yin Y. // *Chem Soc Rev*. 2013. Vol. 42. P. 2610. doi 10.1039/C2CS35369E
10. Kaniukov E., Kozlovsky A., Shlimas D., Yakimchuk D., Zdorovets M., Kadyrzhanov K. // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 110. P. 012013. doi 10.1088/1757-899X/110/1/012013
11. Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2010. Vol. 1. P.359. doi 10.1134/S2075113310040179
12. Duan J., Liu J., Mo D. // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 365605. doi 10.1088/0957-4484/21/36/365605
13. Xue S., Wang Z. // *Surf. Rev. Lett.* 2006. Vol. 13. P. 759. doi 10.1142/S0218625X06008815
14. Селиванов В.Н., Головкин Е.Е., Тарапурина Е.В. // *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион*. 2008. № 1. С. 80.
15. Mercado G.V.G., González C.J., Oliva M.I., Brunetti V., Eimer G.A. // *Proc. Mater. Sci.* 2015. Vol. 8. P.635. doi 10.1016/j.mspro.2015.04.119
16. Правда А. А., Лукашук Т. С., Ларин В. И. // *Вестн. Харьковск. нац. унив. Химия*. 2013. Т. 22. С. 201.
17. Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. // *Укр. хим. ж.* 2009. Т. 75. С. 101.
18. Thandavan T.M.K., Gani S.M.A., Wong C.S., Nor R.M. // *J. Nondestruct. Eval.* 2015. Vol. 34. P. 14. doi 10.1007/s10921-015-0286-8
19. Pola-Albores F., Paraguay-Delgado F., Antúnez-Flores W., Amézaga-Madrid P. // *J. Nanomater.* 2011. Vol. 2011. P. 1. doi 10.1155/2011/643126
20. Кузьмин С.М., Чуловская С.А. Парфенюк В.И. // *Электронная обработка материалов*. 2010. Т. 65. С. 65.

## Electrochemical Template Synthesis of Copper Nanotubes from Nitrate And Sulfate Electrolytes

A. A. Mashentseva<sup>a, \*</sup>, A. L. Kozlovsky<sup>a,b</sup>, and M. V. Zdorovets<sup>a-c</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, ul. Ibragimova 1, Almaty, 050000 Kazakhstan*  
\*e-mail: mashentseva.a@gmail.com

<sup>b</sup> *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*

<sup>c</sup> *Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Received November 15, 2018; revised January 17, 2019; accepted January 22, 2019

A comparative study of the crystal structure of copper nanostructures obtained by the electrochemical synthesis method in polymer templates from solutions of nitrate and sulfate electrolytes was made. The change in the phase composition, the lattice parameters, the crystallinity degree, and the crystallite size depending on the electrolyte composition and synthesis conditions was studied. The introduction of ethanol in the composition of both sulfate and nitrate electrolyte in the amount of 10 g/L as a surfactant allows to obtain single-component copper nanotubes with a high crystallinity degree.

**Keywords:** electrochemical template synthesis, track-etched membranes, copper nanotubes, crystal structure