



УДК 661.728.8+538.945

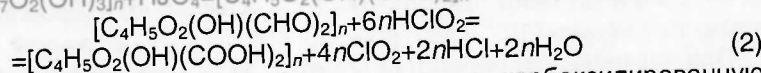
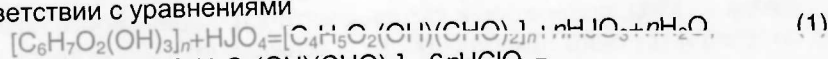
И.А. БАШМАКОВ, Л.В. ГОВОР, Л.В. СОЛОВЬЕВА, Ф.Н. КАПУЦКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР, ЛЕГИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

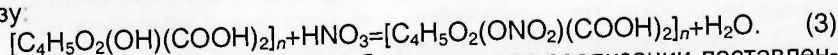
Honeycomb carbon network structures incorporated by cobalt and nickel magnetic nanoparticles have been received on the basis of carboxylated nitrocellulose precursor with hexagonal porous network pattern. The process of incorporating the cobalt and nickel nanoparticles in the carbon network has been characterized with the help of systematic measurement of the specific resistance in the temperature range from 4,2 to 295 K.

Полимерные пленки с монодисперсным размером пор, спонтанно организованных в периодические гексагональные упаковки, находят практическое применение в качестве каталитических и сенсорных композиций, сред, разделяющих молекулы в газах и биологически активных жидкостях, и шаблонов для нанесения других упорядоченных микроструктур. Благодаря кристаллической организации пор с типичным размером от 50 нм до 1,0 мкм, приближающимся к длинам световых волн, эти материалы представляют интерес для применения в фотонике и оптоэлектронике.

Цель работы состояла в получении полимерных микроскопических сеток с гексагональной симметрией ячеек и использовании их как предшественников синтеза углерода с морфологией пчелиных сот и равномерно распределенными в нем наноразмерными частицами металлов, которые имеют большой прикладной потенциал. В статье излагается относительно простой метод приготовления углеродных сетчатых структур с частицами кобальта и никеля. В качестве полимерного материала была использована карбоксилированная нитроцеллюлоза (КНЦ). КНЦ получали частичным окислением углеродных атомов C_2 и C_3 элементарного звена макромолекулы целлюлозы в соответствии с уравнениями



и последующим введением нитроэфирных групп в карбоксилированную целлюлозу:



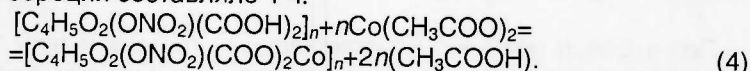
КНЦ обладает рядом свойств, необходимых для реализации поставленной в работе задачи: являясь неплавким полимером, она сохраняет в процессе термического разложения сетчатую форму; наличие нитроэфирных групп в элементарном звене обеспечивает ей свойство растворяться в тех же органических растворителях, что и нитроцеллюлоза (НЦ), благодаря наличию карбоксильных групп КНЦ способна ионообменно связывать катионы различных металлов.

Формирование микросеток КНЦ проводилось по методике получения микросеток из НЦ, описанной нами ранее в [1]. Она включает в себя две основные стадии: первая состоит в нанесении на поверхность охлажденной воды капли раствора КНЦ в бинарном растворителе амилацетат – этанол; вторая – в действии на жидкую пленку КНЦ водяного пара.

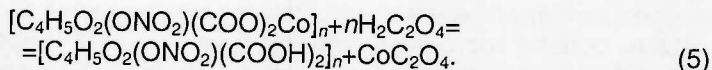
На первой стадии капли раствора КНЦ, попадая на поверхность воды, растекаются, образуя полимерную пленку, поскольку коэффициент растекания (S) для раствора КНЦ, как и НЦ, по поверхности воды больше нуля.

На второй стадии пары воды из-за переохлаждения вблизи поверхности жидкой пленки конденсируются с образованием микрокапель, которые, попадая на поверхность раствора НЦ, не растекались, поскольку в этом случае $S < 0$. Из-за большей по сравнению с раствором полимера плотности воды микрокапли погружались в жидкую полимерную пленку и удерживались в ней силами поверхностного натяжения. В результате процесса самоорганизации под действием конвективных потоков микрокапли воды в полимерной пленке укладывались в плотную гексагональную упаковку на границе раздела между пленкой и охлажденной водой. Такая упаковка имеет наименьшую поверхность и, следовательно, наименьшую поверхностную энергию.

Сформированная микросетка КНЦ переносилась на специальную подложку из сапфира и фиксировалась при помощи суши. Солевая форма полимерной кислоты получалась путем погружения полимерной сетки из КНЦ на подложке в 0,25 М раствор ацетата кобальта или никеля. Время завершения процесса сорбции составляло 1 ч:



Для увеличения содержания катионов металла в образце мы использовали карбоксильные группы КНЦ в качестве “химического насоса”, который циклично “накачивает катионы”, чередуя процессы сорбции из растворов ацетатов и осаждения нерастворимых оксалатов металлов в полимерной матрице водным раствором щавелевой кислоты в соответствии с уравнениями (4), (5):



Содержание металла в Ni- и Co-углеродной сетке определяли весовым методом. После нагрева в вакууме при 700 °С в течение 2 ч КНЦ в солевой форме находилась общая масса металл-углеродного композита (Me_xC_y), последующее сжигание которого на воздухе приводило к выгоранию углеродной составляющей и окислению металла до оксида (NiO или Co_3O_4), что позволяло определить содержание металла в Me_xC_y . После трех сорбционных циклов содержание частиц металла (Ni или Co) в металл-углеродном образце составляло 5,0, 6,7 и 8,2 мол. % соответственно.

Сетки из КНЦ, содержащие катионы металлов, полученные после первого, второго и третьего циклов сорбция – осаждение, подвергались нагреву в условиях вакуума (10^{-5} мбар) при 500, 600 и 700 °С в течение 2 ч.

При термической обработке образцы КНЦ и ее солевые формы не претерпевали полного автокаталитического разложения до простейших газообразных продуктов, что характерно для массивных образцов НЦ даже при более низких температурах. Продукт термических превращений – углеродный остов – практически полностью воспроизводил морфологию целлюлозного предшественника.

Как следует из электронной микрофотографии кобальтовой соли КНЦ (рис. 1 а) и Co-углеродной сетки (рис. 1 б), глубина пор до отжига составляла 0,6 μm , диаметр – около 2 μm , ширина полимерной перемычки – 0,3 μm . После отжига глубина пор в сетке уменьшалась до 0,04–0,06 μm , ширина перемычки – до 0,15 μm при прежнем диаметре ячейки.

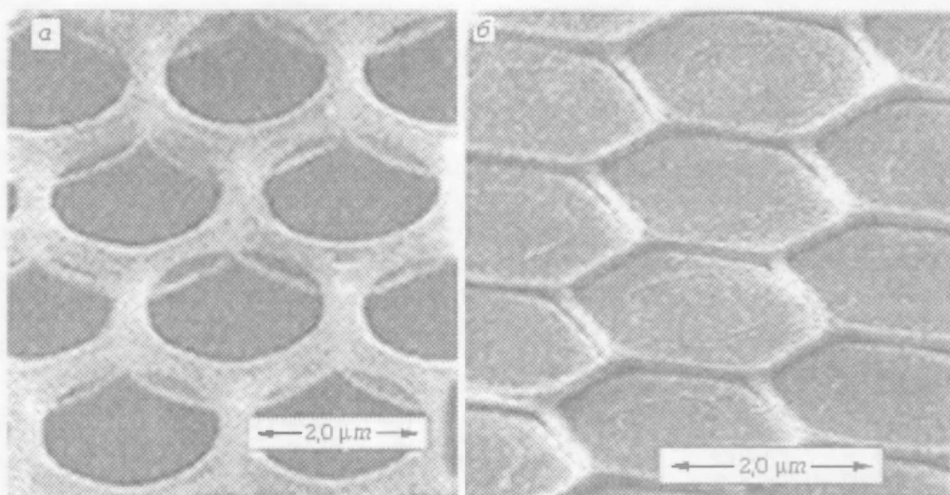


Рис. 1. Электронная микрофотография гексагональных ячеек из Co-КНЦ перед отжигом – а и углеродной сетки с частицами Со после отжига под вакуумом при 600 °С – б

Удельное сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом при температуре 4,2–295 К и рассчитывали по формуле $\rho = Rs/L(6)$, где R – сопротивление сетки (измеренное в линейном режиме характеристики I–V), s – площадь поперечного сечения углеродной сетки, перекрываемой Au-контактами, L – расстояние между Au-контактами.

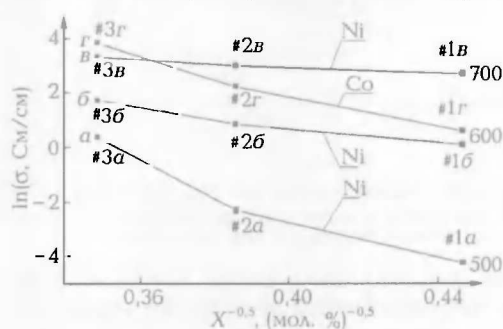


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости при 295 К углеродных сеток $\ln \sigma$ от мольной доли металлических частиц X .

Числа, соответствующие кривым а, б, в для Ni и г для Co, указывают на соответствующие температуры отжига

Как видно из рис. 2, с ростом концентрации металлических наночастиц в углеродных сетках (в соответствии с числом сорбционных циклов) их удельная проводимость при 295 К увеличивается, причем более отчетливо у кобальт-, чем у никельсодержащих сеток. Заметим, что собственная проводимость углеродных сеток при температуре отжига 500, 600 и 700 °С составляет $<10^{-4}$, 0,1 и 7,0 См/м, что существенно меньше, чем в случае легированных металлом.

Зависимость величины прыжковой проводимости σ от концентрации частиц N на единицу поверхности для двумерного случая описывается в [2] как $\sigma(N) = \sigma_0 \exp(-\alpha/aN^{1/2})$ (7), где α – константа, a – радиус локализованных состояний, примерно равный радиусу металлических частиц. Концентрация металлических частиц N , приходящихся на единицу поверхности, связана с их поверхностной долей выражением $N = X/\pi R^2$ (8), где R – радиус общей проводящей поверхности. Отсюда $\sigma(X) = \sigma_0 \exp(-\beta R/aX^{1/2})$ (9), где β – константа. Однако, как следует из рис. 2, с помощью уравнения (9) не удастся аппроксимировать зависимость $\sigma(X)$. По всей видимости, влияние концентрации наночастиц (Ni или Co) на проводимость углеродного волокна имеет более сложный характер.

Температурная зависимость удельного сопротивления (рис. 3) в интервале от 4,2 до 295 К Ni- и Co-содержащих углеродных сеток, полученных нагревом соответствующих солевых форм КНЦ при 600 °С, характеризуется прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка и описывается, как и в [2], выражением $\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)]^{1/p}$ (10), где ρ_0 и T_0 являются кон-

стантами, слабо зависящими от температуры. Вставка рис. 3 показывает температурную зависимость локальной энергии активации проводимости углеродных сеток, рассчитанную по формуле $\varepsilon_a = \frac{d(\ln \rho)}{d(1/k_B T)}$ (11), где k_B –

константа Больцмана [2–4]. При понижении температуры от 295 до 60 К наблюдалось быстрое уменьшение локальной энергии активации согласно $\varepsilon_a(T) \propto T^{0,6}$, что характерно для двумерного случая прыжковой проводимости по закону Мотта [5]. Снижение температуры измерения от 60 до 4,2 К приводит к зависимости $\varepsilon_a(T) \propto T^{0,3}$, что, согласно Шкловскому – Эфросу [2], соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в кулоновской щели.

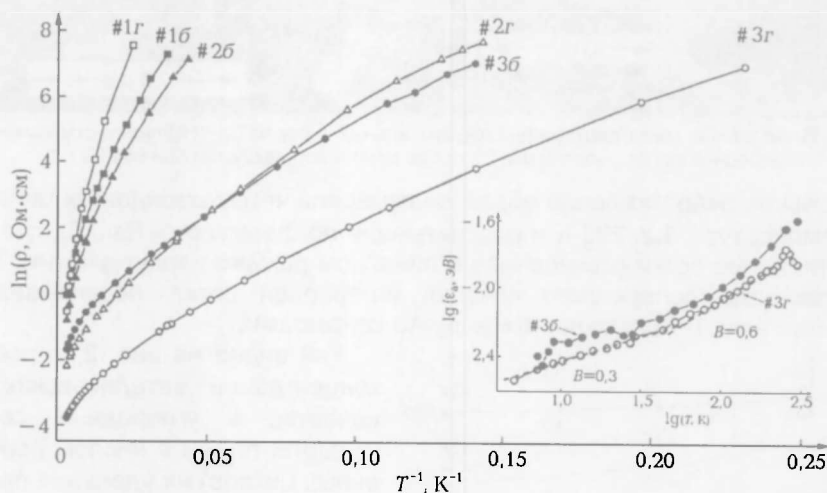


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления для допированных Ni (1 б, 2 б, 3 б) и Co (1 г, 2 г, 3 г) образцов от обратной температуры после нагрева при 600 °С. Вставка показывает зависимость локальной энергии активации образцов 3 б и 3 г от температуры

Из зависимости $\varepsilon_a(T)$ (вставка рис. 3) можно также более точно определить значение p в соответствующем температурном интервале. Ранее [6] нами было показано, что $p=1/1-B$ (12), где B дает наклон графика $\varepsilon_a(T)$ в двойной логарифмической шкале. Отсюда следует, что в интервалах температур 4,2–60 К и 60–295 К значения p соответственно приблизительно равны 1,5 и 2,5. Параметры ρ_0 и T_0 в уравнении (10) для кобальтсодержащей углеродной сетки (8,2 мол. % кобальта, образец 3 г) были рассчитаны из экспериментальной зависимости $\ln \rho \propto (T_0/T)^{1/p}$. Для $p=2$ в низкотемпературной области 4,2–60 К $\rho_0=2,2$ мОм·см и $T_0=707$ и для $p=3$ в высокотемпературной области 60–295 К $\rho_0=2,7$ мОм·см и $T_0=2583$ К.

Таким образом, полученные численные значения параметра p и локальной энергии активации для температурных интервалов от 295 до 60 К и от 60 до 4,2 К позволяют полагать, что закон Шкловского – Эфроса [2] (прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка в кулоновской щели) выполняется для исследуемых образцов в низкотемпературной области, а прыжковая проводимость по закону Мотта для двумерных систем – в высокотемпературной [5].

1. Govor L.V., Bashmakov I.A., Kaputski F.N. et al. // Macromol. Chem. Phys. 2000. Vol. 201. P. 2721.

2. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer, Berlin, 1984.

3. Hill R.M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. Vol. 35. P. k29.

4. Hauser J.J. // Solid St. Commun. 1975. Vol. 17. P. 1577.

5. Mott N. F. // J. Non-Cryst. Solids. 1968. Vol. 1. P. 1.
 6. Govor L. V., Goldbach M., Bashmakov I. A. et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 2201.

Поступила в редакцию 27.05.2002.

Игорь Аркадьевич Башмаков – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП.

Леонид Васильевич Говор – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры физики полупроводников.

Любовь Васильевна Соловьева – научный сотрудник НИИФХП.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИФХП.

УДК 541.182.642

Г.Л. ЩУКИН, А.Л. БЕЛАНОВИЧ, С.А. КАРПУШЕНКОВ, В.П. САВЕНКО

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ-ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ultrafine particles of TiO_2 and ZrO_2 formation conditions are determined by method spark erosion of titanium and zirconium in nitric acid solutions.

В литературе имеется много сведений об особенностях электрохимически-плазменных процессов, протекающих на поверхности анодов из алюминия и титана в водных растворах различного химического состава, которые приводят к образованию на поверхности металла пленок оксидов соответственно алюминия или титана, а также в случае участия в этих процессах компонентов растворов – пленок более сложного состава [1–4].

В наших предыдущих исследованиях [5–9] были определены условия образования пленок оксидов при анодно-плазменном процессе, протекающем на поверхности алюминия. В случае использования электролитов, содержащих фосфат-ионы, при различных режимах процесса, концентрации и pH раствора пленочные структуры имеют толщину до 100 мкм и более и содержат фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (как правило, смесь двух или трех фаз в различных отношениях). В растворе, содержащем соединения титана (оксалатный и тартратный комплексы Ti(IV)) и циркония (фторидный комплекс Zr(IV)), образуются пленки соответственно TiO_2 (прилегающий к поверхности слой содержит фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2TiO_5) и ZrO_2 тетрагональной и моноклинной модификаций и аморфного оксида алюминия со следовыми количествами его кристаллической фазы. На поверхности титана анодно-плазменный процесс в растворе гидроксида бария приводит к формированию титаната бария (BaTiO_3).

Заметим, что при использовании электролитов с азотной кислотой данный процесс, способствующий образованию пленок оксидов большой толщины и соединений, подобных названным, не происходит.

Продолжая исследования явлений на поверхности металлов в условиях появления плазменных разрядов в растворах различного состава, мы обнаружили, что в растворе азотной кислоты может происходить эрозия титана и циркония, сопровождающаяся образованием соответствующих высокодисперсных оксидов в виде золя.

Результаты этих исследований рассмотрены в данной статье.

Экспериментальная часть

В качестве анода использовали титановые пластинки марки ВТ-1,0 (95,5 % Ti) и полоски циркониевой фольги (99,9 % Zr) с рабочей площадью поверхности $2,5 \text{ см}^2$ в обоих случаях. Анодное окисление металла проводи-

* Авторы статьи – сотрудники кафедры неорганической химии.