

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.039

Синтез и изучение композиционного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного нанонитями серебра

^{1,2}Васильков М.Ю., ^{1,2}Михайлов И.Н., ^{1,2}Исаев А.Е., ²Сафoshкин Д.З., ^{1,2}Кособудский И.Д., ^{1,3}Ушаков Н.М.

¹ИРЭ им В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал, <http://www.cplire.ru/rus/sfire/>
Саратов 410019, Российская Федерация

²Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, <http://www.sstu.ru/>
Саратов 410054, Российская Федерация

³Национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, <https://www.sgu.ru/>
Саратов 410012, Российская Федерация

E-mail: vasilkov@mail.ru, mikhailov@mail.ru, isaev@mail.ru, safoshkin@mail.ru, kosobudsky@mail.ru, mmmu@bk.ru

Поступила 20.02.2021, рецензирована 26.02.2021, принята 28.02.2021

Представлена действительным членом РАЕН С.П. Губиньм

Аннотация: В работе приведены результаты экспериментального исследования процесса модифицированного осаждения серебра в поры керамических мембран $Ag\&Al_2O_3$, изготовлены лабораторные образцы тонких нанокomпозитных мембран на основе разработанных технологических методик осаждения серебра, изучены их состав и поверхностная морфология.

Ключевые слова: нанопоры, пористый анодный оксид алюминия, серебро, электрохимический синтез

УДК 544.66

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания «Сенсор».

Для цитирования: Васильков М.Ю., Михайлов И.Н., Исаев А.Е., Сафoshкин Д.З., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М. Синтез и изучение композиционного материала на основе пористого анодного оксида алюминия, модифицированного нанонитями серебра. *РЭНСИТ*, 2021, 13(1)39-44. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.039.

Synthesis and study of composite based on porous anodic alumina modified by silver nanowires

Mikhail Yu. Vasilkov, Ilya N. Mikhailov, Alexander E. Isaev, Igor D. Kosobudskii, Nikolai M. Ushakov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Saratov Branch, <http://www.cplire.ru/rus/sfire/>
Saratov 410019, Russian Federation

E-mail: vasilkov@mail.ru, mikhailov@mail.ru, isaev@mail.ru, kosobudsky@mail.ru, mmmu@bk.ru

David Z. Safoshkin

Yu.A. Gagarin Saratov State Technical University, <http://www.sstu.ru/>
Saratov 410054, Russian Federation

E-mail: safoshkin@mail.ru

Received February 20, 2021, peer-reviewed February 26, 2021, Accepted February 28, 2021

Abstract: The paper presents the results of an experimental study of the deposition of modified silver into the pores of ceramic $Ag\&Al_2O_3$ membranes, laboratory samples of thin nanocomposite membranes were obtained based on the developed technological methods of silver deposition, and their composition and surface morphology were studied.

Keywords: nanopores, aluminium oxide, silver, electrochemical synthesis

UDC 544.66

Acknowledgments: The work was performed within the framework of the state assignment "Sensor".

For citation: Mikhail Yu., Ilya N. Mikhailov., Alexander E. Isaev, David Z. Safoshkin, Igor D. Kosobudskii, Nikolai M. Ushakov. Composite material based on porous anodic aluminum oxide modified with silver nanowires. *RENSIT*, 2921, 13(1)39-44. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.039.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (40)
 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (41)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (42)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (43)
- ЛИТЕРАТУРА (44)

1. ВВЕДЕНИЕ

Для идентификации активных центров и поверхностных промежуточных продуктов в каталитических реакциях [1,2] используются многие методы, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния на поверхности образцов с усилением сигнала (SERS) [3], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [4], инфракрасная (ИК) спектроскопия [5,6]. Среди них SERS, использующий оптически возбужденные когерентные колебания электронов проводимости на развитой (шероховатой или пористой) металлической поверхности для резкого усиления рамановских сигналов поглощенных молекул, представляет собой уникальный метод спектроскопического обнаружения, который предлагает информацию как о поверхностно-чувствительной, так и о химической связи, идеально подходит для прямого обнаружения поверхностных промежуточных продуктов химических реакций. Для прямого обнаружения промежуточных продуктов поверхностных реакций во время фотокатализа требуются нанокристаллические подложки SERS большой площади с однородным и сильным усилением электромагнитного поля. В работе [7] было продемонстрировано, что с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт можно собрать граненые нанокристаллы Ag с острыми углами в плотноупакованную подложку большой площади с зазорами между частицами размером менее нанометра, которые имеют коэффициент усиления до 10^8 и оптически однородны для выполнения количественного сверхчувствительного определения мышьяка

с пределом обнаружения ~ 1 ppb. В работе [8] сообщается, что мембраны с поверхностной кубической морфологией серебра, у которых нанокубы серебра с острыми краями и углами служат «горячими точками» (“hotspot”), позволили повысить чувствительность спектрального метода за счет усиления сигнала на 5 порядков.

Для получения оптически прозрачных мембран с развитой металлизированной поверхностью в качестве одного из простых и эффективных технологических методов известен метод электрохимического анодного оксидирования металлических поверхностей. Изготовление пористых мембран на основе анодного оксида алюминия (ПАОА) основано на простом и недорогом электрохимическом анодировании, совмещенном с процессом самоупорядочения нанопор, не требующим литографии или шаблонов, с возможностью контроля процесса получения идеально упорядоченных и контролируемых по размеру нанопор с требуемой геометрией [9]. Электронная структура оксида алюминия (Al_2O_3) вызывает все больший интерес из-за его разнообразных применений в оптических, электронных и конструкционных устройствах. Таким образом, тонкие оптически прозрачные керамические металлизированные мембраны на основе пористого анодного оксида алюминия могут служить платформой для различных оптических и электронных приложений.

Целью данной работы явилось экспериментальное исследование процесса модифицированного осаждения серебра в нанопоры керамических мембран $Ag&Al_2O_3$, изготовление тонких нанокompозитных мембран на основе разработанных технологических методик осаждения серебра, изучение их состава и поверхностной морфологии.

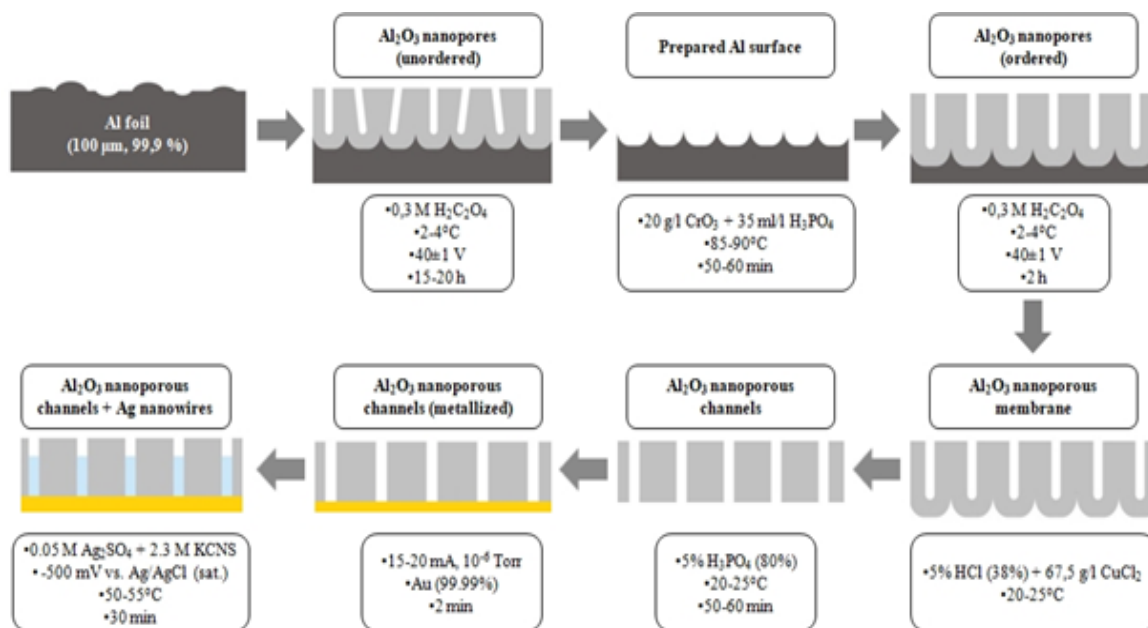


Рис. 1. Технологическая схема получения композита на основе матрицы из ПАОА, заполненной нанонитями Ag.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Технологическая схема получения композиционного материала на основе матрицы из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), заполненного нанонитями серебра, представлена на Рис. 1.

Исходным материалом для получения композита являлся Al (99.9%) в виде фольги толщиной ~100 мкм. Для подготовки металла и структурирования его поверхности для дальнейшего формирования упорядоченной системы пористых каналов проводилось первичное анодное окисление алюминия. Процесс осуществлялся в 0.3 М растворе H₂C₂O₄ в электрохимической ячейке из инертного материала при температуре 2-4°C в двухэлектродном режиме. Рабочий образец

из алюминия подключался к положительному полюсу источника тока (аноду), стальной перфорированный электрод равной площади – к отрицательному полюсу (катоде). На электроды, расстояние между которыми составляло 10-15 мм, подавалось постоянное напряжение в диапазоне 40±1 В и выдерживалось в течение 15-20 ч. Полученный после первичного анодирования тонкий слой Al₂O₃ на поверхности металла имел неупорядоченную пористую структуру («жертвенный слой») и подвергался удалению при 85-90°C с помощью химического травления в растворе CrO₃ и H₃PO₄ (80%) с концентрацией 20 г/л и 35 мл/л соответственно.

Подготовленный таким образом металл претерпевал второе анодирование в течение 2 ч в условиях, аналогичных первичному анодному

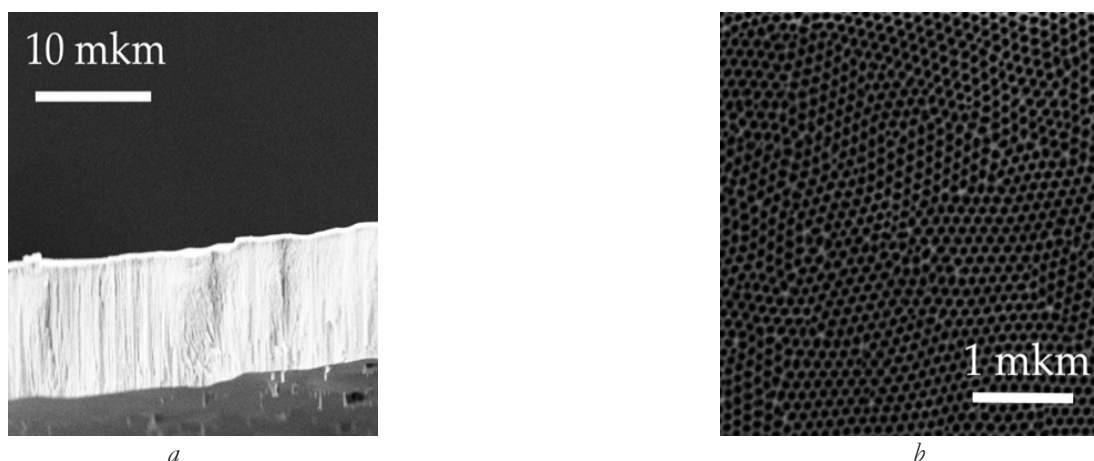


Рис. 2. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии мембраны ПАОА: а – вид сбоку (на вставке – внешний вид рабочего образца), б – вид сверху (пористый слой)

окислению, в результате чего была сформирована упорядоченная пористая структура Al_2O_3 на поверхности Al. Для придания образцу ПАОА оптической прозрачности, металлический подслои при комнатной температуре растворялся в смеси 5 масс.% HCl (38%) с добавкой 67.5 г/л $CuCl_2$. В результате были получены тонкие мембраны ПАОА (Рис. 2а), одна сторона которых была покрыта сплошным слоем Al_2O_3 (барьерный слой), тогда как другая имела «открытую» пористую структуру (пористый слой, Рис. 2б). Для формирования матрицы полых каналов сплошной оксидный слой был растворен в 5% H_3PO_4 (80%), после чего с одной из сторон мембраны методом плазменного напыления осаждался тонкий слой Au толщиной менее 10 нм, выполнявший роль проводящего контакта на дне пор. На заключительной стадии технологической схемы методом электрохимического осаждения проводилась функционализация мембраны ПАОА серебром. Процесс электроосаждения Ag осуществлялся при $50 \pm 5^\circ C$ в потенциостатическом режиме при потенциале -450 мВ с графитовым вспомогательным электродом, $S \sim 5$ см² из смеси 0.05M $Ag_2SO_4 + 2.3M$ KCNS в течение различного времени. По завершении технологической схемы полученные образцы промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе при комнатной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности и строение полученных композитов на основе пористого анодного Al_2O_3 , модифицированного Ag, были

изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на рабочей станции AURIGA Crossbeam 350 (Carl Zeiss Gr., Германия).

Как было указано выше, поверхность мембран ПАОА имела высокоупорядоченную двумерную структуру в виде гексагонально расположенных пор диаметром (52.9 ± 2.7) нм (Рис. 2б), высотой ~ 10 мкм с плотностью упаковки $1.1 \cdot 10^{10}$ см⁻². На поверхности практически отсутствовали артефакты и дефектные области. Пористые каналы были ориентированы взаимопараллельно в направлении, перпендикулярном исходной подложке (Рис. 2а).

После осаждения серебра на поверхности композита наблюдалось появление сферических агломератов размером от 0.1 до 1.0 мкм, которые представляли собой «шапочки» из серебра, полученные в результате выхода металла из пористого канала на поверхность мембраны (Рис. 3а). Стоит отметить, что «шапочки» образовывались довольно разрозненно и с низкой поверхностной плотностью. Это можно объяснить высокой скоростью заполнения единичных пор за счет своего рода электрического «пробоя», что приводит к быстрому осаждению серебра в данных каналах. Большая часть пор не имеет металлических «шапочек», поскольку их заполнение металлом происходит равномерно, и для полного заполнения требуется большее время. В качестве примера на Рис. 3а представлен поперечный срез для композита на основе ПАОА, модифицированного осаждением Ag в течение

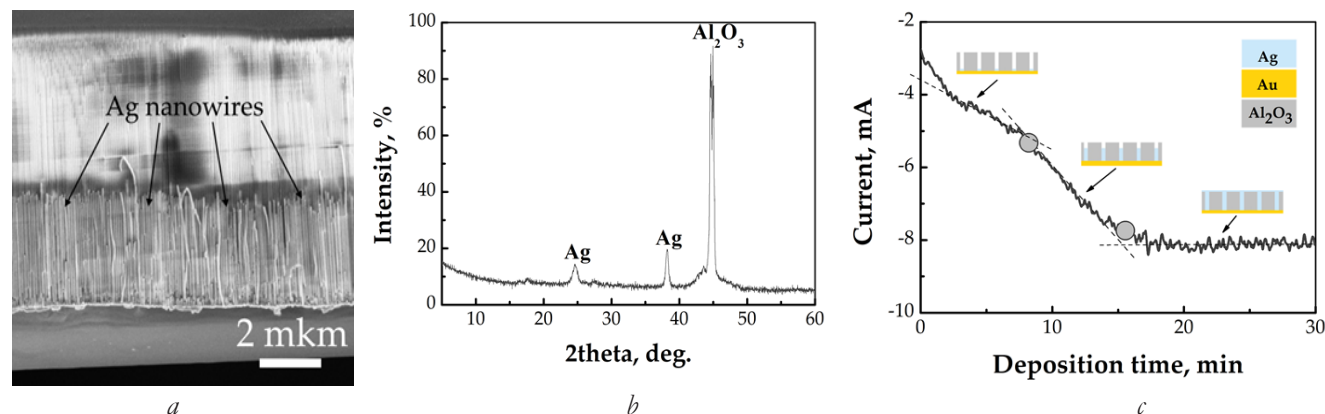


Рис. 3. Микрофотография СЭМ поперечного сечения (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) композита на основе ПАОА, модифицированного Ag (на вставке – вид сверху). Зависимость катодного тока от времени при осаждении серебра в матрицу ПАОА (с).

30 мин. Видно, что при данном временном интервале осаждения длина нитей Ag составляет около половины длины пористого канала (~5 мкм). Нити имеют плотную непрерывную структуру, практически равную длину и диаметр, соответствующий диаметру поры. Полное заполнение нанопор происходило при периодическом удалении компактного слоя металлического Ag с поверхности мембраны ПАОА и времени процесса около 60 мин.

Качественный состав полученных ПАОА/Ag композитов был изучен методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (0.154 нм, CuK α , Thermo Scientific, Швейцария). На дифрактограмме композита, синтезированного при 30 мин осаждения Ag (Рис. 3b), наблюдался дифракционный дублет высокой интенсивности (44.6°, 44.9°), относящийся к α -фазе Al₂O₃, и диффузное гало (43.5°) для оксида алюминия аморфного строения, из чего следует, что синтезированная мембрана ПАОА имела различные структурные модификации. Характеристические рефлексы при 24.7° и 38.2° относились к α -фазе металлического Ag, при этом их низкая интенсивность свидетельствовала о низкой концентрации металла. Средний размер кристаллитов, найденный по формуле П. Шеррера ($K \approx 1$), для α -Al₂O₃ и α -Ag составил 15.9 нм и (11.3-23.4) нм соответственно. Таким образом, синтезированный композиционный материал представлял собой упорядоченную пористую матрицу из Al₂O₃ смешанного строения с преобладанием кристаллической α -фазы, внутренняя полость которой была заполнена металлическим α -Ag.

При анализе токовременных зависимостей осаждения серебра было выявлено, что кривые осаждения имели характеристические области, отвечающие определенным стадиям процесса модификации ПАОА (Рис. 3c). В начальный момент времени (0-8 мин) наблюдался незначительный рост катодного тока, что было связано с протеканием процессов нуклеации серебра на дне пор. После образования зародышей Ag происходило постепенное заполнение внутренней полости нанопористого канала в вертикальном направлении, что проявлялось на токовременной зависимости

в увеличении скорости роста тока осаждения. После 16 мин процесса катодный ток изменялся незначительно, что свидетельствовало о формировании и эволюции сплошного слоя Ag на поверхности мембраны за счет объединения «шпачек» металла. Дальнейших изменений на кривой осаждения зафиксировано не было. Можно заключить, что при варьировании времени процесса и качественном анализе зависимостей тока осаждения от времени, возможно получение композитов на основе ПАОА с различной степенью заполнения пор металлическим серебром.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе разработанной технологической методики создания композитных наноматериалов из нанопористого анодного оксида алюминия, заполненной нанонитями серебра, изготовлены лабораторные образцы тонких керамических композитных наномембран ПАОА. Поверхность мембран ПАОА имела высокоупорядоченную двумерную структуру в виде гексагонально расположенных пор диаметром (52.9±2.7) нм, высотой ~10 мкм с плотностью упаковки 1.1·10¹⁰ см⁻². При этом, на поверхности практически отсутствовали дефектные области. Показано, что процесс модифицированного осаждения серебра в поры мембран имеет двухстадийный характер. На первой стадии осаждения серебра на поверхности композита наблюдалось появление разрозненных сферических агломератов размером от 0.1 до 1.0 мкм с низкой поверхностной плотностью, полученные в результате выхода металла из пористого канала на поверхность мембраны. Появление агломератов серебра можно объяснить высокой скоростью заполнения единичных пор за счет своего рода электрического «пробоя», что приводит к быстрому осаждению серебра в данных каналах. На второй, заключительной стадии, происходит равномерное объёмное заполнение пор ПАОА. В течение 30 мин длина нитей Ag составляет около половины длины пористого канала (~5 мкм). Нити имеют плотную непрерывную структуру, практически равную длину и диаметр, соответствующий диаметру поры. Полное заполнение нанопор

происходило при периодическом удалении компактного слоя металлического Ag с поверхности мембраны ПАОА и времени процесса около 60 мин.

Методом рентгенофазового анализа показано, что синтезированный композиционный материал представлял собой упорядоченную пористую матрицу из Al_2O_3 смешанного строения с преобладанием кристаллической α -фазы, внутренняя полость которой была заполнена металлическим α -Ag. Средний размер кристаллитов для α - Al_2O_3 и α -Ag составил 15.9 нм и (11.3-23.4) нм соответственно. Можно заключить, что при варьировании времени процесса и качественном анализе зависимостей тока осаждения от времени, возможно получение композитов на основе ПАОА с различной степенью заполнения пор металлическим серебром. Разработанные нанокерамические пористые модифицированные серебром мембраны могут стать базовой платформой для построения различных сенсорных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y, Wöll C. Chemical reactions on metal oxide surfaces investigated by vibrational spectroscopy. *Surface Science*, 2009, 603:1589-1599.
2. Fan F, Feng Z, Li C. UV Raman Spectroscopic Studies on Active Sites and Synthesis Mechanisms of Transition Metal-Containing Microporous and Mesoporous Materials. *Acc. Chem. Res.*, 2009, 43:378-387.
3. Heck KN, Janesko BG, Scuseria GE, Halas NJ, Wong MS. Observing Metal-Catalyzed Chemical Reactions in Situ Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Pd-Au Nanoshells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130:16592-16600.
4. Grass ME, Zhang Y, Butcher DR et al. A Reactive Oxide Overlayer on Rhodium Nanoparticles during CO Oxidation and Its Size Dependence Studied by In Situ Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47:8893-8896.
5. Chen T, Feng Z, Wu G et al. Mechanistic Studies of Photocatalytic Reaction of Methanol for Hydrogen Production on Pt/TiO₂ by in situ Fourier Transform IR and Time-Resolved IR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111:8005-

8014.

6. Brownson JRS, Tejedor-Tejedor MI, Anderson MA. FTIR Spectroscopy of Alcohol and Formate Interactions with Mesoporous TiO₂ Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110:12494-12499.
7. Mulvihill M, Tao A, Benjauthrit K, Arnold J, Yang P. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Trace Arsenic Detection in Contaminated Water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47:6456-6460.
8. Henzie J, Andrews SC, Ling XY et al. Oriented assembly of polyhedral plasmonic nanoparticle clusters. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110:6640-6645.
9. Jani AMMd, Losic D, Voelcker NH. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science*, 2013, 636-704, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.

Васильков Михаил Юрьевич

инженер

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал
Саратов 410019, Россия
vasilkov@mail.ru

Михайлов Илья Николаевич

инженер

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал
Саратов 410019, Россия
mikhaylov@mail.ru

Исаев Александр Евгеньевич

инженер

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал
Саратов 410019, Россия
isaev@mail.ru

Сафошкин Давид Зелкович

студент

Саратовский гос. техн. ун-т им. Ю.А. Гагарина
Саратов 410054, Россия
safoshkin@mail.ru

Кособудский Игорь Донатович

д.х.н., проф.

Саратовский гос. техн. ун-т им. Ю.А. Гагарина
Саратов 410054, Россия
kosobudski@mail.ru

Ушаков Николай Михайлович

д.ф.-м.н., проф.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Саратовский филиал
Саратов 410019, Россия
nmu@bk.ru