

УДК 53.086+541.138

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА

*Д.В. Лебедев, С.А. Зиганшина, М.Г. Севастьянов,
А.П. Чукланов, А.А. Бухараев*

Аннотация

В работе рассматривается влияние электрохимических процессов на морфологию каталитических поверхностей, структурированных наночастицами никеля. Отличительной особенностью работы является разработанная методика прецизионного позиционирования зонда атомно-силового микроскопа над одной и той же областью образца во время *ex situ* экспериментов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, наночастицы никеля, морфология поверхности, вольтамперометрия.

Введение

Сравнительно недавно в науке появилась новая, обширная область, посвященная изучению свойств наноразмерных объектов. Интерес к ним, с одной стороны, стимулируется существенным прогрессом экспериментальных методов создания и исследования наноматериалов [1–3], а с другой – возможностью использования наноструктур в прикладных целях [4–6]. Особый интерес среди всех наноматериалов представляют наночастицы металлов, которые благодаря своим размерам приобретают специфические свойства, отличающиеся от свойств объемного вещества. Согласно результатам многих исследований [4, 7, 8] наноразмерные частицы проявляют высокую каталитическую активность в различных реакциях.

Роль катализаторов в современной промышленности велика. В частности, на принципах гетерогенного катализа основаны многие сенсоры, позволяющие детектировать малые количества биологически активных соединений [7]. В последнее время интенсивно ведется поиск эффективных катализаторов для использования в водородных топливных элементах при получении электроэнергии [5, 6].

В большинстве экспериментальных работ катализаторы переходных металлов формируются с использованием электрохимического метода [2, 8, 9]. Главное достоинство этого метода – относительная простота и быстрота процесса формирования частиц металла. С помощью электрохимического осаждения при варьировании различных условий (например, состава раствора, времени и потенциала осаждения) возможно получение частиц катализатора в широком интервале размеров. К недостаткам этого метода можно отнести сравнительно большой разброс размеров частиц.

Изучение поверхности катализаторов проводят с помощью таких физических методов, как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия [10], сканирующая зондовая микроскопия [3], рентгеноструктурный анализ и т. п. В последнее десятилетие метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) хорошо зарекомендовал себя при изучении разного рода поверхностей. АСМ обладает высокой разрешающей способностью, не разрушает объект исследования, не требует сложных

подготовительных операций. Кроме того, АСМ предоставляет потенциальную возможность слежения за одним и тем же участком поверхности *ex situ*. Это позволяет проводить не только статистический анализ морфологии поверхности (например, шероховатости или диаметров частиц), но и дает возможность проследить за изменениями морфологии отдельных ее участков, что может оказаться полезным при изучении химических реакций на поверхности и позволит лучше понять протекающие при этом процессы. Однако практическая реализация таких экспериментов осложнена тем, что типичное поле сканирования АСМ составляет 50×50 мкм и исследование одного и тот же участка поверхности после ее модификации оказывается непростой задачей.

Для исследования электрохимических свойств различных материалов, в частности катализаторов, часто применяется метод вольтамперометрии [2, 9, 11], который позволяет получать качественные и количественные параметры электрохимической системы.

Изучение свойств наночастиц металлов способствует разработке подходов к прогнозированию и оптимизации электрокаталитических и других свойств материалов. Целью настоящей работы явилась разработка методики позиционирования АСМ-зонда над одной и той же областью образца, а также анализ изменения морфологии поверхности отдельной наночастицы никеля до и после электрохимического воздействия.

1. Экспериментальная часть

Формирование наночастиц никеля на поверхности проводящих подложек и изучение их электрохимических свойств проводили при помощи полярографа ЭКОТЕСТ-ВА (Россия). Была использована стандартная трехэлектродная ячейка. В качестве рабочего электрода использовался высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), вспомогательным электродом служила платиновая пластина, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод.

Электроосаждение наночастиц никеля на поверхности ВОПГ проводили потенциостатически при потенциале -1 В из раствора NiSO_4 ($C = 0.005$ моль/л) в NaCl ($C = 0.4$ моль/л). Для удаления растворенного кислорода электролит предварительно продувался аргоном в течение ~ 15 мин.

Электрохимическое воздействие осуществлялось в фоновом растворе $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ ($C = 0.4$ моль/л) с рН 10. Скорость наложения потенциала составляла 20 мВ/с.

Изучение поверхности наночастиц никеля проводилось с помощью атомно-силового микроскопа марки Solver P47 (НТ-МДТ Россия) в воздушной атмосфере в полуконтактном режиме с использованием АСМ-зондов марки „НА_НС“. Для определения размеров частиц никеля использовалась разработанная нами ранее компьютерная программа [12]. Отличительная особенность этой программы – возможность построения гистограмм распределения наночастиц по размерам с учетом неровностей подложки и наличия на АСМ-изображении слипшихся частиц.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Методики позиционирования АСМ-зонда над определенной областью образца. Большой интерес представляет исследование одной и той же области поверхности катализатора до и после химической реакции. Однако для однозначного позиционирования зонда над определенным участком образца необходимо наличие на поверхности «маркера», который должен отвечать следующим требованиям:

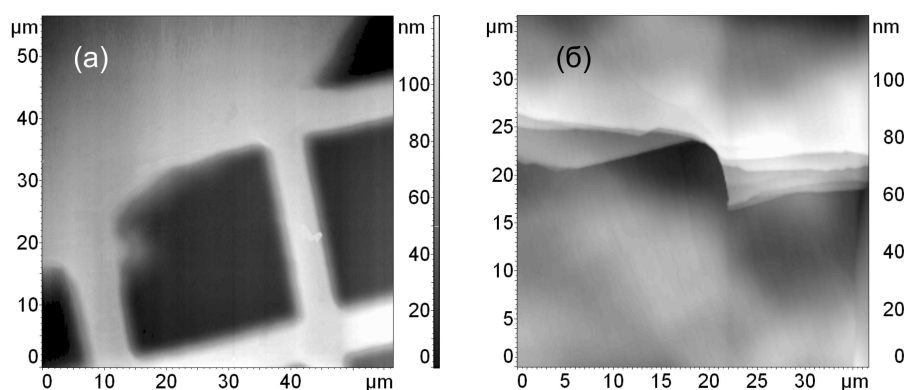


Рис. 1. *а*) АСМ-изображение края маркера, полученного методом ионного травления через решетку, *б*) АСМ-изображение естественной неровности ВОПГ, видимой в оптический микроскоп

- маркер должен быть виден в оптический микроскоп;
- высота маркера не должна превышать величину половины рабочего хода пьезосканера АСМ в направлении, перпендикулярном поверхности (порядка 1.5–2 мкм);
- маркер не должен вносить изменения в результаты электрохимических измерений, то есть он должен быть электрохимически неактивным.

В работе исследовалось несколько методик нанесения маркера на поверхность образца.

Нанесение маркера-царапины и маркера-капли полимера на поверхность ВОПГ. Данные варианты нанесения маркеров не привели к положительным результатам. В первом случае при нанесении механической царапины наблюдалось расслоение и крошение поверхностного слоя ВОПГ. Во втором случае после высыхания капли полимера на поверхности оставался маркер диаметром примерно 0.5 мм с плохо контролируемой высотой. Кроме того, край капли ровный и не имеет заметных особенностей, что делает невозможным однозначное позиционирование АСМ-зонда.

Нанесение маркера с помощью ионного травления через микросетку. Травление осуществлялось ионами аргона через квадратную металлическую сетку с периодом ячейки 25 мкм. Глубина стравленного слоя ВОПГ составляла 30–300 нм и изменялась путем варьирования времени травления. Для ионного травления использовалась установка ВУП-5 с приставкой для вакуумного распыления мишеней инертным газом. При этом на поверхности оставался след от ячеек сетки, по которым с помощью оптического микроскопа предварительно позиционировался АСМ-зонд. На рис. 1, *а* приведено АСМ-изображение края нанесенной с помощью ионного травления решетки. Величина стравленного слоя составляет порядка 50 нм.

Данные вольтамперометрических исследований показали, что ионное травление поверхности ВОПГ приводит к изменению его электрической проводимости и, следовательно, к существенным искажениям данных электрохимических исследований. Поэтому в дальнейшем для позиционирования АСМ-зонда над поверхностью ВОПГ применялся другой метод, основанный на использовании естественных неровностей подложки.

Неровности ВОПГ как естественный маркер. На поверхности свежего скола ВОПГ всегда наблюдаются атомарно-ровные террасы, стыки которых являются естественными неровностями, пригодными для позиционирования АСМ-зонда

(рис. 1, б). Для качественных кристаллов ВОПГ размеры террас могут достигать десятков микрометров, что позволяет наблюдать их в оптический микроскоп. Кроме того, границы террас имеют уникальную для каждого нового скола структуру, что облегчает предварительное позиционирование зонда над одним и тем же участком поверхности.

2.2. Исследование влияния электрохимического воздействия на морфологию поверхности наночастиц никеля. Отличительной особенностью экспериментов, описанных в настоящей работе, является наблюдение за одним и тем же участком поверхности образца до и после электрохимического воздействия. Это позволяет, в частности, проводить не только статистический анализ морфологических параметров частиц (таких как диаметр, высота и пр.), но и дает возможность проследить за изменениями морфологии отдельных частиц катализатора на разных этапах химической реакции. Позиционирование АСМ-зонда над одной и той же областью образца осуществлялось по наблюдению естественных неровностей поверхности ВОПГ в оптический микроскоп МБС-10. Для этого эксперимента частицы осаждались электрохимически при потенциале -1 В из 0.005 моль/л раствора NiSO_4 в 0.4 моль/л NaCl в течение 10 с. При этом на поверхности ВОПГ были сформированы частицы, АСМ-изображение которых представлено на рис. 2, а и г. Из рисунков видно, что на поверхности ВОПГ формируются конгломераты наночастиц никеля. Средний диаметр частиц порядка 70 нм.

На анодной вольтамперограмме, полученной в фоновом электролите с рН 10 , в области от 0 до 0.6 В наблюдается 1 волна, соответствующая согласно [13, 14] электронному переносу $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$. Из рис. 3 видно, что ток пика при потенциале ~ 0.5 В увеличивается при переходе от первой вольтамперограммы к четвертой. Данное увеличение, возможно, связано с формированием на поверхности электроосажденных наночастиц никеля слоя оксида никеля (NiO). Это предположение подтверждается данными АСМ. На рис. 2, б и д приведены АСМ-изображения наночастиц после регистрации первой вольтамперограммы. По сравнению с изображениями на рис. 2, а и г, после электрохимического окисления наблюдается разрыхление поверхностного слоя наночастиц, а также формирование между крупными частицами никеля сетчатой структуры (врезка А, рис. 2, б), вероятно, являющейся оксидом никеля(II). При этом не происходит ни перемещения, ни образования новых наночастиц на поверхности.

При дальнейшем сканировании потенциала от четвертой вольтамперограммы к седьмой (рис. 3) увеличения тока пика практически не происходит. При этом на АСМ-изображении (рис. 2, в и е) видно сильное разрыхление как сетчатой структуры, так и крупных частиц никеля (по сравнению с рис. 2, б и г). Наблюдается исчезновение границ между наночастицами в конгломератах, что связано с наращиванием оксидного слоя.

3. Выводы

Разработана методика анализа изменения морфологии одной и той же области поверхности до и после электрохимического воздействия, основанная на точном позиционировании АСМ-зонда относительно характерных неровностей на поверхности образца. Анализ морфологии одной и той же области поверхности образца показал, что после первого электрохимического цикла на поверхности формируется сетчатая структура, вероятно, являющаяся оксидом никеля(II), последующие циклы ведут к разрыхлению как сетчатой структуры, так и крупных частиц никеля, что связано с наращиванием оксидного слоя.

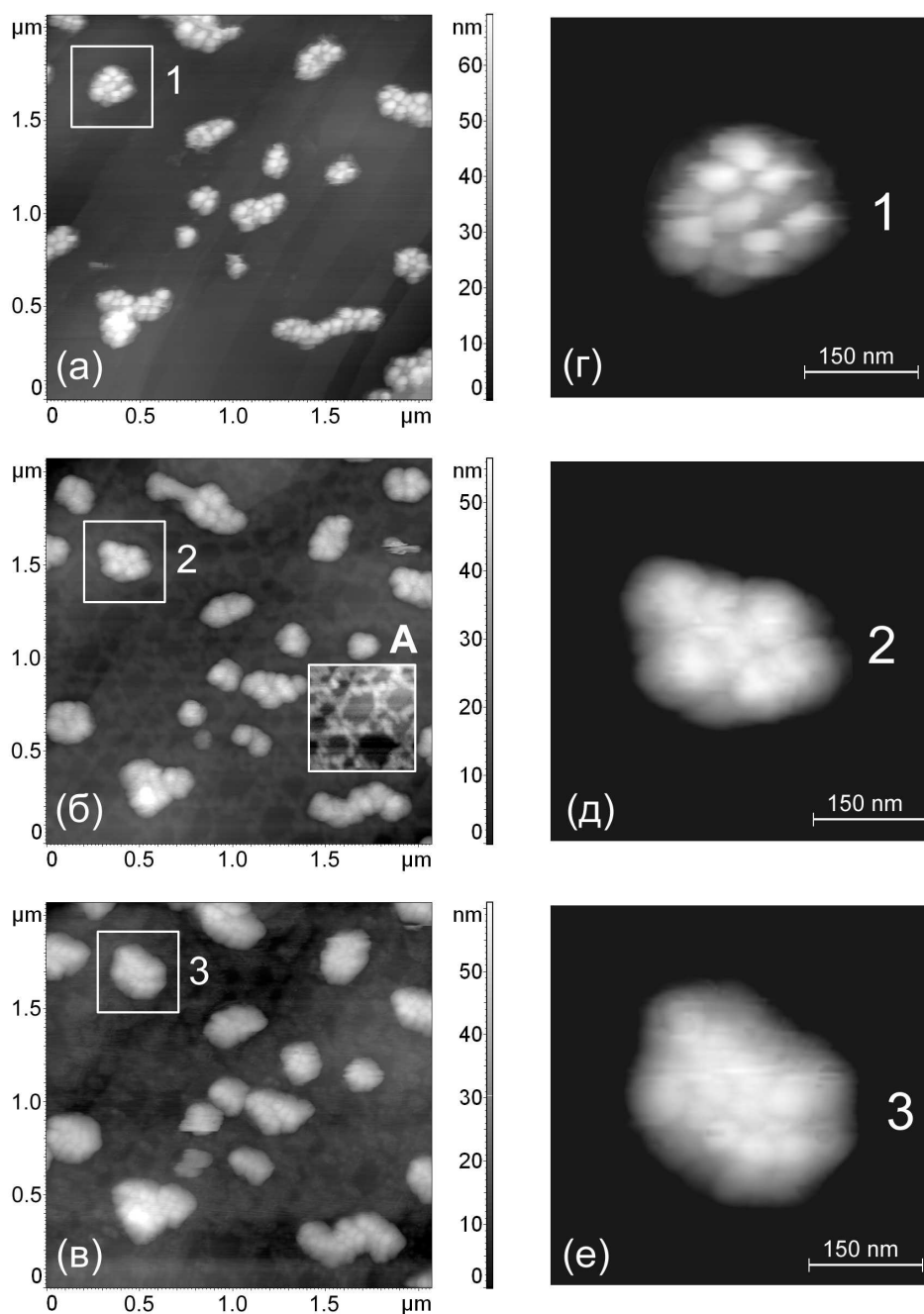


Рис. 2. АСМ-изображения частиц Ni, электрохимически осажденных на поверхность ВОПГ из 0.005 моль/л раствора NiSO₄ полученные: а) сразу после электрохимического осаждения; б) после регистрации первой циклической вольтамперограммы в фоновом растворе (врезка А представляет собой изображение участка поверхности с измененной контрастностью для демонстрации сетчатой структуры между частицами); в) после регистрации восьмой циклической вольтамперограммы в фоновом растворе; г), д) и е) изображения одного и того же конгломерата частиц: сразу после осаждения, после одной и после восьми циклических вольтамперограмм в фоновом растворе соответственно

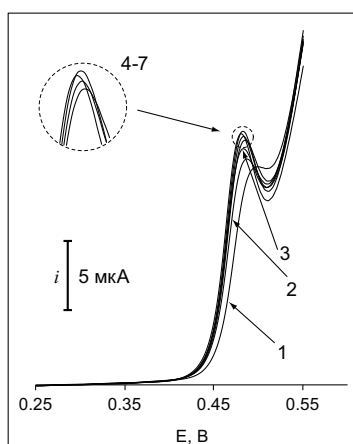


Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные на ВОПГ с электроосажденными частицами никеля, цифры соответствуют номеру полученной вольтамперограммы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦКП «Физико-химические исследования веществ и материалов» (Казань), гранта Президента РФ (МК-2763.2009.3).

Summary

D.V. Lebedev, S.A. Ziganshina, M.G. Sevastyanov, A.P. Chuklanov, A.A. Bukharaev. Morphology Investigation of Separate Ni Nanoparticles during Electrocatalysis.

This work discusses the influence of electrochemical processes on the properties of catalytic surfaces modified by Ni nanoparticles. A distinctive feature of this work is a precision positioning technique of the AFM probe on the same surface area during ex situ experiments.

Key words: atomic force microscopy, Ni nanoparticles, surface morphology, voltammetry.

Литература

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 288 с.
2. *Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L.* A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – V. 3, No 4. – P. 356–408.
3. *Мионов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
4. *Bakker E., Telting-Diaz M.* Electrochemical sensors // *Anal. Chem.* – 2002. – V. 74, No 12. – P. 2781–2800.
5. *Kobayashi T., Otomo J., Wen C.-J., Takahashi H.* Direct alcohol fuel cell-relation between the cell performance and the adsorption of intermediate originating in the catalyst-fuel combinations // *J. Power Sources.* – 2003. – V. 124, No 1. – P. 34–39.
6. *Whittingham M.S., Savinell R.F., Zawodzinski T.* Batteries and Fuel Cells // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, No 10. – P. 4243–4886.
7. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 679 с.
8. *Friedrich K.A., Geyzers K.P., Dickinson A.J., Stimming U.* Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – V. 524–525. – P. 261–272.

9. *Diao P., Zhang D.F., Guo M., Zhang Q.* Electrocatalytic oxidation of CO on supported gold nanoparticles and submicroparticles: Support and size effects in electrochemical systems // *J. Catalysis*. – 2007. – V. 250, No 2. – P. 247–253.
10. *Wei D., Dave R., Pfeffer R.* Mixing and characterization of nanosized powders: An assessment of different techniques // *J. Nanopart. Res.* – 2002. – V. 4, No 1–2. – P. 21–41.
11. *Tang Z., Liu S., Dong S., Wang E.* Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surfaces // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 502, No 1–2. – P. 146–151.
12. *Бухараев А.А., Зиганшина С.А., Чукланов А.П.* АСМ метрология наночастиц, полученных электрохимическим осаждением // *Рос. нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5, № 5–6. – С. 87–94.
13. *Berchmans S., Gomathi H., Prabhakara Rao G.* Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 394, No 1–2. – P. 267–270.
14. *Golikand A.N., Asgari M., Maragheh M.G., Shahrokhian S.* Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 588, No 1. – P. 155–160.

Поступила в редакцию
23.08.10

Лебедев Денис Владимирович – аспирант лаборатории физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Зиганшина Суфия Асхатовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Севастьянов Михаил Германович – магистр кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

Чукланов Антон Петрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: *achuklanov@kfti.knc.ru*

Бухараев Анастас Ахметович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и нанофотоники Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета, заведующей лабораторией физики и химии поверхности отдела химической физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.