

УДК 541.546

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦОВОЙ МАТРИЦЫ

Костыря М.В.¹, Боклаг В.И.¹, Кошель Н.Д.², Захаров В.Д.³, Ваганов В.Е.³

¹*Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, Днепропетровск, Украина*

²*Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина*

³*Владимирский государственный университет, Владимир, Россия*

E-mail: kmv@westa-inter.com

Электрохимическим методом получены дендритные свинцовые композиционные материалы с углеродными нанотрубками (УНТ), имеющие повышенную удельную поверхность и структуру с высокой степенью дефектности. Предложен механизм образования нитевидных осадков свинца, в основе которого лежат уникальные физико-химические свойства углеродных наноструктур и особые гидродинамические условия при электроосаждении. Сделано предположение о том, что особенности структуры полученных дендритных свинцовых композитов связаны с анизотропией электропроводимости углеродных нанотрубок. Структура и морфология свинцовых дендритных нанодисперсных осадков исследована методом электронной микроскопии.

Ключевые слова углеродные нанотрубки, свинцовые композиты, электроосаждение.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическим методом получают композиционные покрытия на основе соосажденных металлов и дисперсных неметаллических материалов. Использование наноразмерных включений позволяет получать материалы с высокой удельной поверхностью. [1]. Ранее в [2–3] нами были изучены условия, способствующие образованию композитных осадков с различными дисперсными материалами на основе свинцовой матрицы. В настоящей работе представлены некоторые результаты, полученные при электролитическом соосаждении свинца с углеродными нанотрубками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Углеродные нанотрубки (УНТ) синтезированы методом каталитического пиролиза в лаборатории ВлГУ [2]. Наружный диаметр УНТ 15-150 нм, внутренний – 3-8 нм. Для электроосаждения использовали тетрафторборатные электролиты с добавлением в них УНТ в виде суспензии или порошка. Осаждение композитов проводили в электрохимической ячейке с вращающимся цилиндрическим катодом с использованием 2-х режимов электролиза – гальваностатического и гальванодинамического с разверткой тока со скоростью от 1 до 300-1000 мА/сек.

Топографию поверхности осадков исследовали на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (ВлГУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами ранее [2-3] материалы синтезированы фактически при относительно слабом перемешивании электролита. В таких условиях УНТ присутствуют в электролите в виде клубков-глобул разных размеров. При осаждении свинца наблюдались седиментационные явления, приращивание крупноразмерных глобул УНТ и образование неоднородных композитных осадков. Анализ структуры материала (рис. 1,2) показывает, что мелкие глобулы включаются в кристаллы свинца. Крупные глобулы с повышенным электрическим сопротивлением ведут себя как непроводящие включения. Но потенциал осаждения ионов Pb^{2+} достигается на торцах трубок на поверхности глобул УНТ, и там растут мелкие тетрагональные кристаллики свинца (рис. 2). Чем крупнее глобула, тем больше длина волокон, сопротивление и размер кристалликов. Кристаллы свинца растут, не изменяя своей формы правильных многогранников, обтекая мелкие глобулы, так что, в конечном счете, глобулы либо полностью оказываются внутри кристаллов (капсулируются), либо частично выходят за их границы.

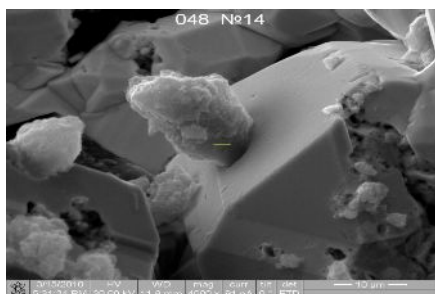


Рис. 1. Глобулы УНТ, врастающие в кристаллы свинца.

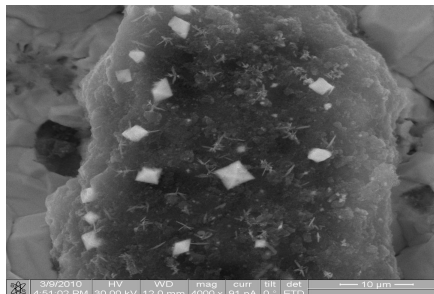


Рис. 2. Рост микрокристаллов свинца на поверхности крупной глобулы.

Чтобы ограничить включение в осадок крупных глобул, использовали вращающиеся цилиндрические электроды в электролите с добавкой коллоидного раствора УНТ. В гальваностатическом режиме при $i < 5 \text{ A/дм}^2$ осадки свинца получались гладкие и равномерные, с неравномерно распределенными по краям электрода мелкими дендритами. Аналогичные результаты были получены в гальванодинамическом режиме в диапазоне $0-5 \text{ A/дм}^2$. При увеличении интервала плотностей тока до $8,0 \text{ A/дм}^2$ параллельно с осаждением пленки свинца наблюдалось образование нитей длиной до 3-5см со скоростью до 2-3 мм/мин и толщиной 100-500 мкм (рис.3). При интенсивном обтекании раствором нити вдоль ее оси в области торца возникает турбулентная зона, обеспечивающая там большую плотность тока. Возможно, что в турбулентной зоне возникают условия для динамического контакта отдельных нанотрубок и микроглобулярных образований с

поверхностью металла, а очень большая скорость осаждения свинца на торце способствует их прирастанию. Кроме того, мелкие глобулы должны быть более электропроводны, поэтому в момент контакта осаждение металла будет идти и на их поверхности, что эквивалентно еще большему ускорению роста нити. Можно утверждать, что процесс роста скачкообразный (рис. 4) – нить растет в толщину только короткий период времени (около 1-3 с), до тех пор, пока не образуется новый отросток, растущий быстрее. На рис. 4 видно, что внутренняя структура нитевидного дендрита представляет собой переплетение из свинцовых нитей толщиной около 300 нм в виде пористой губки. Все нити вытянуты вдоль потока раствора. Пористая губка образуется в углублениях на боковых гранях нитей. Вероятно, там, где небольшое экранирование потока, ламинаризация, или обратный вихрь. На выпуклостях и выпяченных боковых гранях – покрытие плотное, поры зарастают. При снижении концентрации УНТ в электролите до 5 г/л наблюдалось образование редких мелких дендритов свинца по всей поверхности электрода, во всех режимах электролиза. Осадки из стандартного электролита без УНТ в обоих режимах осаждения – гладкие, равномерные по поверхности электрода, без признаков дендритообразования. При добавлении в электролит УНТ в порошковой форме наблюдалось образование равномерного по поверхности катода осадка в виде коротких дендритов длиной 1-3 мм. Доля тока, затраченного на образование дендритной составляющей осадка, составляет 40-60%.



Рис. 3. Нитевидные дендриты, полученные в тетрафторборатном электролите в присутствии УНТ.

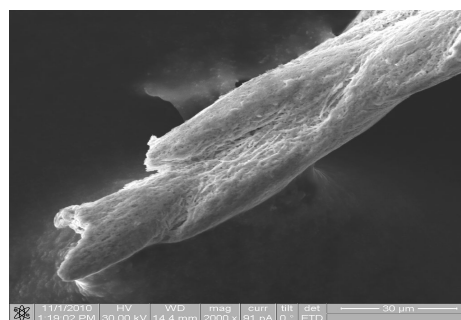


Рис. 4. Строение нити в зоне роста.

ВЫВОД

При осаждении композита в условиях перемешивания электролита кристаллы свинца в осадке сохраняют в целом форму правильных многогранных фигур и содержат внутри себя капсулированные глобулы, грани кристаллов – открытые поры с частично вросшими внутрь глобулами. При периодическом перемешивании происходит приращивание крупных глобул в периоды между перемешиванием раствора. При электроосаждении в условиях интенсивной конвекции кристаллы композита образуются в виде нитей.

Список литературы

1. Ana B.-G. Electrodeposition in the Ni-plating bath containing multi-walled carbon nanotubes / B.-G. Ana, L.-X. Li, H.-X. Li // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 110. – P. 481–485.
2. Электролитическое осаждение свинца из суспензионного электролита с тубулярными углеродными наноструктурами / Н.Д. Кошель, В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров [и др.] // *Известия Вузов РФ. Химия и химическая технология*. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 58–62.
3. Костыря М.В. Исследование свойств композиционных электролитических осадков свинца / М.В. Костыря, В.И. Боклаг, Н.Д. Кошель [и др.] // *Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»* – г. Минск (Республика Беларусь). – 2010. – № 2. – С. 224–227.

Костыря М.В. Одержання дендритних нанодисперсних композитів на основі свинцевої матриці / М.В. Костыря, В.І. Боклаг, М.Д. Кошель, В.Д. Захаров, В.Є. Ваганов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 128-131.

Електрохімічним методом одержані дендритні свинцеві композиційні матеріали з вуглецевими нанотрубками, які мають підвищену питому поверхню та структуру з високим ступенем дефектності. Запропоновано механізм створення нитковидних осадів свинцю, в основі якого лежать унікальні фізико-хімічні властивості вуглецевих наноструктур та особливі гідродинамічні умови при електроосажденні. Запропонована гіпотеза про те, що особливості структури дендритних свинцевих композитів пов'язані з анізотропією електропровідності вуглецевих нанотрубок. Структура та морфологія свинцевих дендритних нанодисперсних осадів досліджена методом електронної мікроскопії.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, свинцеві композити, електроосадження.

Kostyrya M.V. Obtaining of dendritic nanodispersed composites on the bases of a lead matrix / M.V. Kostyrya, V.I. Boklag, N.D. Koshel, V.D. Zakharov, V.Ye. Vaganov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 128-131.

Dendritic lead composite materials with carbon nanotubes (CNT) which have the enlarged specific surface and structure with a high degree of deficiency are received by electrochemical method. The mechanism of formation of threadlike lead deposits based on the unique physical and chemical properties of carbon nanostructure and special hydrodynamic conditions during electrodeposition is offered. It is supposed that the structure features of dendritic lead composites are connected to anisotropy of carbon nanotube electroconductivity. The structure and morphology of lead dendritic nanodispersed deposits is studied by electronic microscopy method.

Keywords: carbon nanotubes, lead composites, electrodeposition.

Поступила в редакцію 18.09.2011 г.