

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА ГРАФИТИЗИРОВАННЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Фадеев Ю. В.^{3,4}, Шиверский А. В.³, Хартов С. В.¹

научный руководитель д-р физ.-мат. наук проф. Зырянов В. Я^{1,2}

¹Красноярский научный центр СО РАН.

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

³Сибирский федеральный университет.

⁴ООО "ФанНано".

В настоящее время множество различных научных работ посвящено пористому анодному оксиду алюминия и его свойствам. ПАОА обещает ряд перспектив для использования в темплатных методах в качестве носителей для катализаторов и мембран. Однако в силу способа изготовления, предполагающего операцию сухого травления кислородной плазмой, толщина таких мембран не могла превышать 2 мкм. Механическая хрупкость мембран ограничивала возможность исследования транспорта через них.

В целом, использование ПАОА как в чистом, так и в модифицированном виде в качестве мембран представляется перспективным. Таким образом, целью настоящей работы является создание технологии для синтеза мембран на основе пористого оксида алюминия покрытого графитовыми слоями. Эффективность технологии оценивалась по морфологии полученной мембраны, которая исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ).

1. Условия эксперимента

В качестве несущего слоя мембраны и одновременно темплата для синтеза проводящего слоя, как и в случае описанных выше работ, использовался слой пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) с диаметром пор 50 нм и толщиной слоя 15 мкм. ПАОА синтезировали на алюминиевой фольге марки А99 в оксолатном электролите в течение часа при плотности тока 10 мА/см². Для увеличения упорядоченности электролита анодирование проводилось дважды, при этом после первого анодирования анодный оксид растворяли в хромовом травителе с ортофосфорной кислотой.

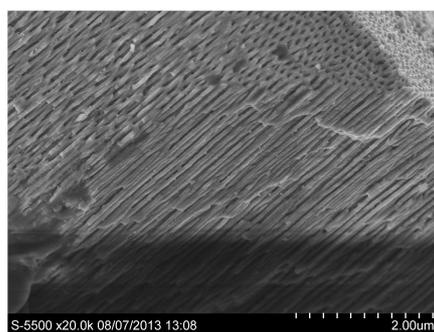


Рис.1. - Картинка РЭМ ПАОА используемого в качестве темплата.

С целью создания на внутренней поверхности пор ПАОА проводящего слоя использовался процесс осаждения углерода из газовой фазы. В рамках данной операции в поры вводился никелевый катализатор, после чего осуществлялся синтез углеродных нанотрубок в порах ПАОА при 600 °С на установке CVDomna.

Для получения сквозной мембраны были последовательно удалены алюминиевый и барьерный слои. Удаление алюминиевого слоя производилось медным буфером соляной кислоты. Травление продолжалось до полного удаления алюминия. Удаление барьерного оксида осуществлялось травителем на основе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты.

Для проведения заключительного этапа синтеза сквозной мембраны - удаления сферообразных кончиков углеродных тубуленов, была использована технология ионного травления. Поверхность мембраны подвергалась бомбардировке ионами кислорода ($P = 10^2$ Па, $U = 2$ кВ, $t = 30$ мин.). Материал тубуленов, в силу образования соединений CO и CO₂, менее устойчив к ионному травлению, чем ПАОА, поэтому углеродные концы растравливались быстрее, чем разрушалась структура ПАОА. В результате была получена сквозная мембрана из ПАОА, поры которой содержат открытые с двух сторон проводящие тубулены.

2. Результаты

По результатам описанной выше совокупности операций были сформированы структуры, обладающие следующей морфологией.

На прямой стороне ПАОА, где под прямой стороной понимается сторона с открытым входом в поры (в отличие от «тыльной» стороны ПАОА, под которой понимается сторона, обращённая к барьерному оксиду), сформировался слой из графитизированного углерода и углеродных нанотрубок, который механически и электрически соединяет все углеродные тубулены, расположенные в порах (рис 2).

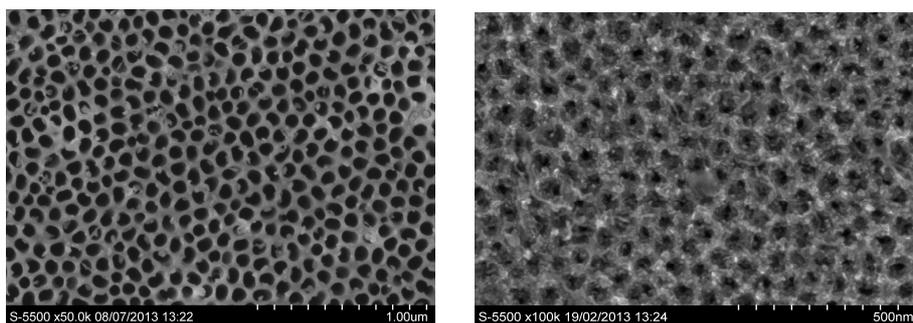


Рис. 2 - Вход в поры после операции синтеза углеродных нанотрубуленов. РЭМ изображения.

Данный слой, таким образом, может выполнять функцию общего электрода. Переход расположенного по нормали к мембране тубулена в планарный графитизированный слой приводит к некоторому заужению входа в пору, который, тем не менее, остаётся открытым, и характеризуется величиной входного отверстия около 10-20 нм.

С тыльной стороны ПАОА, которая освобождается после операций удаления алюминиевого слоя и барьерного оксида, оголяются кончики тубуленов. Данные кончики закрыты шапочками, темплатно сформированными обращённой к порам поверхностью барьерного оксида (рис. 3).

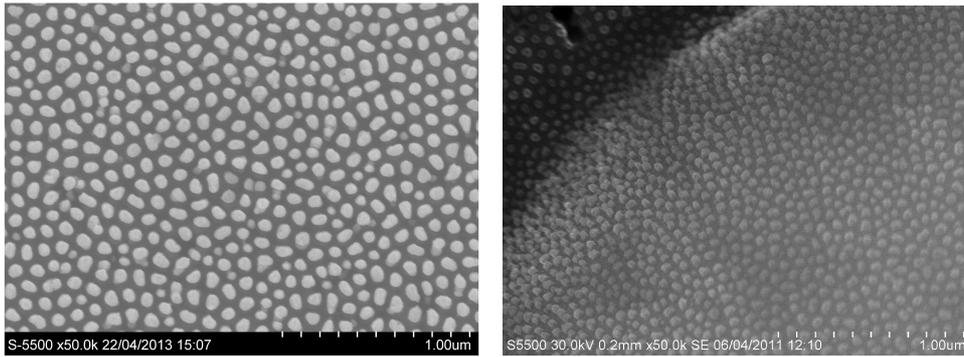


Рис.3. - РЭМ изображение пенёчков.

Таким образом, можно видеть, что тубулены пронизывают ПАОА мембрану насквозь, доходя до тыльной стороны, где формируют закрытые шапочки. Это справедливо, как минимум, для ПАОА толщиной до 130 мкм. Выше указанной толщины ПАОА синтез структур не производился.

Аналогичный вывод о целостности тубуленов вдоль всей длины пор ПАОА подтверждают эксперименты по селективному удалению матрицы ПАОА. По результатам данной операции можно видеть внешнюю поверхность углеродных тубуленов (рис. 4).

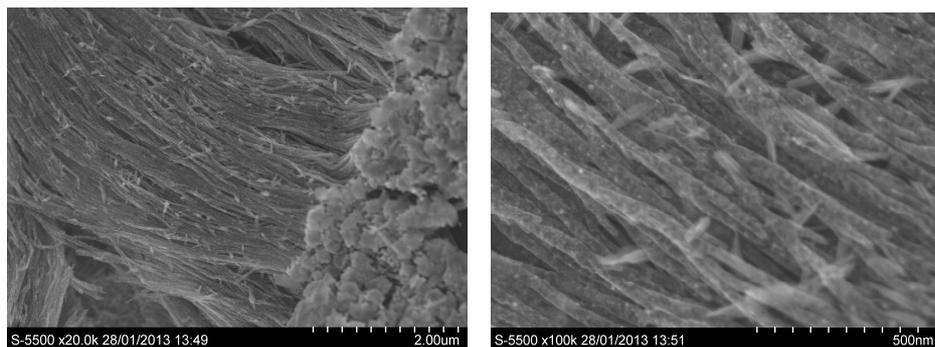


Рис.4. - РЭМ изображение тубуленов, освобождённых из матрицы.

С целью получения сквозной мембраны, шапочки углеродных тубуленов должны быть вскрыты. Экспериментально авторами был опробован один из вариантов вскрытия шапочек, основанный на воздействии на структуры пучка ионов кислорода, которое приводит к переходу части углерода в газообразную фазу (CO или CO_2). На рис.5 можно видеть результат операции вскрытия углеродных шапочек для различных величин времени воздействия.

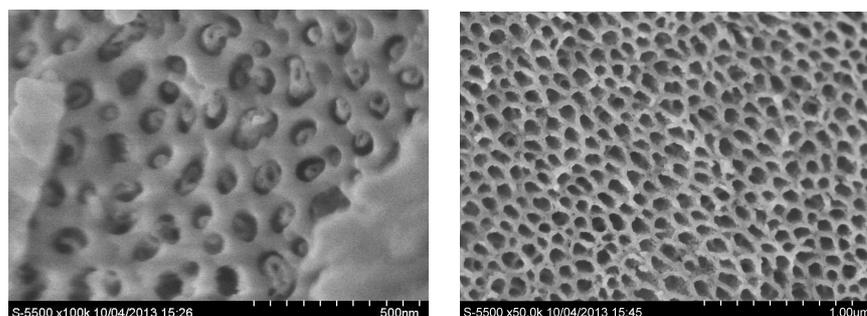


Рис.6. Результат операции вскрытия шапочек углеродных тубуленов для различных величин времени воздействия пучком ионов. РЭМ изображения.

На данный момент было произведено тестирование проницаемости голого ПАОА с напыленным на одну из сторон металлом с подводом и без подвода электрического поля.

Тестирование проходило при следующих режимах: воздействие постоянного напряжения и поля, приложенного вдоль направления диффузии ионов и против направления диффузии ионов. Результаты экспериментов отображались в виде графиков зависимости проницаемости ионов через мембрану от времени.

На рис.3. показаны графики, для всех типов фильтрации, данные графики описывают какое количество вещества перешло через мембрану и за какое время.

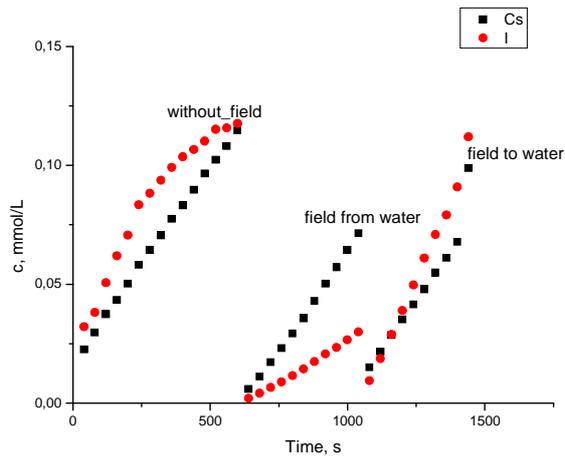


Рис.3 - Ионная проницаемость мембраны (CsI, $c = 0,1$ ммоль/л, $pH = 6,8$), с отсутствующим и приложенным полями.

Из графиков можно сделать вывод, что для приложенного вдоль направления диффузии ионов и против направления диффузии ионов, на скорость транспорта Cs^+ поле практически не влияет, а вот на скорость транспорта I^- поле влияет достаточно сильно.