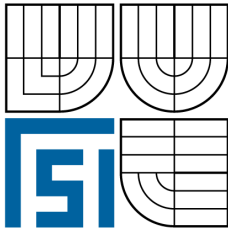


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# PŘÍPRAVA KOVOVÝCH NANODRÁTŮ ELEKTROCHEMICKOU DEPOZICÍ

FABRICATION OF METALLIC NANOWIRES BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Mgr. PETR OSTŘÍŽEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. DAVID ŠKODA

BRNO 2008

## **Abstrakt**

V této práci jsme studovali možnosti přípravy kovových nanodrátů pomocí tzv. templátových metod. Jedná se o depozici struktur přes tvarové masky. Další částí byl návrh jednoduché aparatury pro elektrochemickou depozici nanodrátů přes polykarbonátové membrány. Poslední částí byl pokus o přípravu nanodrátů pomocí tlakové injektáže.

## **Summary**

In this work we are studied possibilities of preparing of metallic nanowires by using template methods. Second part of this work was design of simple electrolytical cell for electrochemical deposition of nanostructures through polycarbonate membrane. Finally, we are tried to prepare metallic nanowires via pressure injection.

## **Klíčová slova**

elektrochemická depozice, tlaková injektáž, nanodráty

## **Keywords**

electrochemical deposition, pressure injection, nanowires

OSTŘÍŽEK, P. *Příprava kovových nanodrátů elektrochemickou depozicí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 18 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Škoda.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a čerpal jsem z řádně uvedených literárních zdrojů

Mgr. Petr Ostřížek



Děkuji...

Mgr. Petr Ostřížek

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>3</b>
2.1	Elektrochemická rovnováha . . . . .	4
2.2	Elektrolýza . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Depozice nanodrátů</b>	<b>8</b>
3.1	Příprava kovových nanodrátů . . . . .	8
3.1.1	Příprava nanodrátů pomocí tlakové injeckáže . . . . .	8
3.1.2	Příprava nanodrátů elektrolytickou depozicí . . . . .	8
3.2	Příprava nanodrátů – rešeršní studie . . . . .	9
3.2.1	Elektrochemická depozice přes porézní membránu . . . . .	9
3.2.2	Elektrochemická depozice na hranách grafitové elektrody . . . . .	11
3.2.3	Elektrochemická depozice bez použití tvarových prekurzorů . . . . .	11
3.2.4	Samovolná depozice nanodrátů přes porézní membránu . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Návrh aparatury pro elektrochemickou depozici nanodrátů</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>Experimentální příprava kovových nanodrátů</b>	<b>15</b>
5.1	Příprava kovových nanodrátů tlakovou injeckáží . . . . .	15
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>17</b>

# 1. Úvod

Tato práce se zabývá možnostmi přípravy nanostruktur pomocí tvarových masek. Tyto typy příprav se často souhrnně označují jako tzv. templátové syntézy. Důraz jsme kladli na studium přípravy kovových nanodrátů. Nejčastěji používanými tvarovými prekurzory pro přípravu drátů nanoskopických rozměrů jsou porézní membrány z polykarbonátového plastu nebo anodicky upravovaného hliníku.

Zaměřili jsme se na elektrochemickou depozici nanostruktur, na základní aspekty, které ji ovlivňují a na její popis pomocí jednoduchých chemických a elektrochemických zákonů. Dále jsou zde probrány další typy depozicí nanodrátů, jmenovitě tlaková injektáž, samovolné vylučování z depozičních roztoků a netemplátová elektrolytická příprava nanodrátů pomocí vhodně uspořádaného elektrodového systému.

V další části této práce jsme se zabývali možnostmi konstrukce jednoduché aparatury pro elektrodepoziční přípravy nanodrátů přes polykarbonátové membrány. Namísto použití na míru vyrobených dílů jsme se rozhodli jít cestou snadno komerčně dostupných výrobků, které při vhodném uspořádání vytvoří kompaktní elektrodepoziční celou. Tuto aparaturu se nám bohužel nepodařilo řádně otestovat.

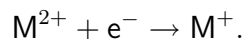
V rámci práce samotné jsme pro přípravu nanodrátů použili tlakovou injektáž přes polykarbonátovou membránu. Tato se nám podle námi zjištěných výsledků jevila jako úspěšná. Pro hlubší pochopení zákonitostí těchto syntéz je však zapotřebí ještě dalšího studia dané problematiky a to nejen elektrodepozicí, ale i tlakových injektáží, či dalších templátových metod.

## 2. Elektrochemie

Elektrochemie, jak sám název napovídá, je součástí chemie, která pro iniciaci a průběh chemických reakcí (oxidací a redukcí) využívá elektrického proudu. Oxidací zde rozumíme reakci typu:



kdežto redukcí značíme děj opačný:



Elektrický proud zde nespočívá v uspořádaném pohybu elektronů, jak je tomu v kovových vodičích, ale v pohybu nabitých částic (iontů) v tzv. elektrolytu. Elektrolytem rozumíme roztok obsahující látky, které při rozpouštění disociují na kationty a anionty. Příkladem může být roztok kuchyňské soli (NaCl) ve vodě, kde dochází k disociaci na  $Na^+$  a  $Cl^-$  ionty. Další nedílnou součástí elektrochemického systému jsou elektrody, na kterých (mezifází elektroda–elektrolyt) vzniká rozdíl potenciálů  $\Delta\varphi$ , který nazýváme elektrodový potenciál. Při měření elektrodových potenciálů platí, podobně jako u vnitřní energie či entropie, že nelze stanovit absolutní hodnotu tohoto potenciálu. Lze naměřit pouze rozdíl potenciálů dvou elektrod v elektrolytu, tzv. napětí galvanického (elektrochemického) článku. Aby došlo k sjednocení měřených výsledků, byla přijata konvence pro určení napětí takovýto systému. Máme-li systém, jehož zjednodušený zápis je následovný:



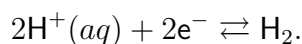
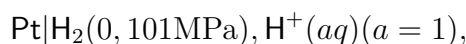
kde  $M_n$  jsou elektrody a  $El_n$  jsou elektrolyty ( $n=1, 2$ ), pak pro napětí tohoto článku platí:

$$U = \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2, \quad (2.1)$$

kde  $\Delta\varphi_1$  představuje poločlánek  $El_1 | M_1$  a  $\Delta\varphi_2$  je poločlánkem  $M_2 | El_2$ .

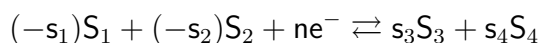
Pro stanovení hodnoty potenciálu elektrody vzhledem k druhé (referenční) elektrodě, je nutné změřit napětí článku v bezproudém stavu, čili po dosažení elektrochemické rovnováhy. Abychom mohli určit, reprodukovat a porovnávat naměřená napětí, byla stanovena konvence, kdy se veškeré rozdíly potenciálů vztahují k tzv. standardní vodíkové elektrodě (SHE). Pro tu bylo stanoveno, že má potenciál rovný nule při všech teplotách.

Standardní vodíková elektroda je elektroda z lesklé platiny, potažená tzv. platinovou černí (amorfní platina elektrolyticky vyloučená z roztoku kyseliny hexafluoroplaticité). Povrch této elektrody je přitom sycen plynným vodíkem při tlaku 101 kPa. Takto ošetřená elektroda je ponořena ve vodném roztoku, ve kterém je aktivita vodíkových kationtů  $a$  rovna jedné (i pro aktivitní koeficienty platí konvence). Zde se jedná o roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $1,18 \text{ mol dm}^{-3}$ . Schéma této elektrody s příslušnou elektrodovou reakcí je následující:



## 2.1. Elektrochemická rovnováha

Elektrochemické rovnováhy, stejně jako chemické, mají tzv. dynamický charakter. Dynamická rovnováha nastane v momentě, kdy dojde k vyrovnání rychlostí probíhajících protisměrných dějů (oxidace a redukce). Z toho vyplývá, že i během ustanovené rovnováhy stále probíhají elektrochemické děje oběma směry, avšak z makroskopického měřítka nepozorujeme žádné změny. Potenciál, který má elektroda po ustanovení dynamické rovnováhy, se nazývá rovnovážný potenciál. Závislost mezi rovnovážným potenciálem a aktivitou látek pro obecnou reakci:



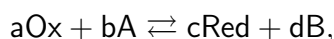
popisuje Nernstova rovnice:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \sum_j s_j \ln a(S_j), \quad (2.2)$$

kde  $E_0$  je standardní potenciál (vztažený na standardní vodíkovou elektrodu a jednotkovou aktivitu reaktantů),  $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $n$  je počet elektronů, které se během elektrochemické reakce vymění,  $F=96\,485,34 \text{ C mol}^{-1}$  je Faradayova konstanta,  $s_j$  jsou stechiometrické koeficienty příslušné reakce a  $S_j$  jsou reaktanty, které se dané elektrochemické reakce zúčastňují. V literatuře bývá tato rovnice někdy uváděna ve tvaru [1]:

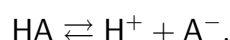
$$E = E_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{a(\text{Red})^c a(B)^d}{a(\text{Ox})^a a(A)^b}, \quad (2.3)$$

který platí pro teplotu  $25^\circ\text{C}$  a pro poloreakci:



kde Ox a Red jsou oxidovaná a redukována forma reagující látky, A a B jsou obecné sloučeniny, účastníci se reakce a  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , jsou příslušné stechiometrické koeficienty.

V praxi nemusí být snadné určit hodnotu standardního potenciálu, protože ten se vztahuje, jak již bylo řečeno, na jednotkovou aktivitu reaktantů. Aktivita jako taková je svázaná konvencemi a není možné ji určit obecně pro individuální látky. Proto se nahrazují aktivity reagujících látek jejich koncentrací, poté mluvíme o tzv. normálním potenciálu. Dalším obvyklým zjednodušením bývá použití celkových koncentrací. V tomto případě se stanovený potenciál označuje jako formální. Tato zjednodušení způsobují ztrátu možnosti na zobecňování. Proto je nutné, při uvádění normálních a formálních potenciálů, přesně specifikovat podmínky, za kterých bylo dané měření prováděno. K vysvětlení těchto zjednodušení postačí následující příklad, převzato z [1]. Mějme roztok slabé jednosytné kyseliny HA, která podléhá disociaci:



Aniont této kyseliny reaguje na elektrodě, kdežto jak nedisociovaná forma kyseliny tak i proton se elektrochemických reakcí neúčastní. Chceme-li znát standardní potenciál musíme znát aktivitu aniontu  $\text{A}^-$ . Pro stanovení normálního potenciálu postačí, známe-li

přesnou koncentraci aniontu  $A^-$  (tu často značíme  $[A^-]$ ). V případě, že neznáme disociační konstantu příslušné kyseliny, musí nám postačit znalost celkového množství kyseliny v systému, z čehož určíme formální potenciál.

Měření rovnovážných napětí článku umožňuje studium probíhajících reakcí včetně určení termodynamických funkcí příslušných systémů. Rovnovážné napětí článku  $U_r$  souvisí se změnou Gibbsovy energie  $\Delta G$  podle vztahu:

$$\Delta G = -nFU_r. \quad (2.4)$$

Měříme-li rovnovážné potenciály za standardních podmínek  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 101\,325 \text{ Pa}$ , nalezneme vztah mezi změnou standardní Gibbsovy energie  $\Delta G_0$  a rozdílem standardních potenciálů  $\Delta E_0$ :

$$\Delta G_0 = -nF\Delta E_0. \quad (2.5)$$

Změna standardní Gibbsovy energie dále souvisí s rovnovážnou konstantou reakce  $K$  a platí pro ni:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K. \quad (2.6)$$

Z těchto dvou rovnic (2.5 a 2.6) snadno dostaneme vztah mezi rozdílem standardních potenciálů a rovnovážnou konstantou probíhající reakce:

$$\Delta E_0 = -\frac{RT}{nF} \ln K. \quad (2.7)$$

## 2.2. Elektrolýza

Elektrolýza je děj, při kterém dochází v článku k elektrodovým reakcím - článkem tedy prochází elektrický proud. Elektron, který ve vodičích způsobuje tok elektrického proudu, vstupují do roztoku elektrolytu katodou a anodou opět vystupují do uzavřeného elektrického okruhu. Katoda, mající záporný náboj, tedy způsobuje redukci látek přítomných v elektrolytu, kdežto na kladné anodě dochází k oxidaci. Konvencí bylo přijato, že katodický proud je záporný a proud anodický se považuje za kladný.

Děje probíhající v galvanických člancích se dají snadno ukázat na tzv. Daniellově článku [1]. Jedná se o dva vodivě spojené poločlánky složené z měděné elektrody ponořené do roztoku měďnatých iontů a zinkové elektrody v roztoku zinečnatých iontů. Vodivým spojem může být polopropustná membrána nebo solný můstek. Pro snadnější představu zde uvádíme následující schéma (viz obrázek 2.1).

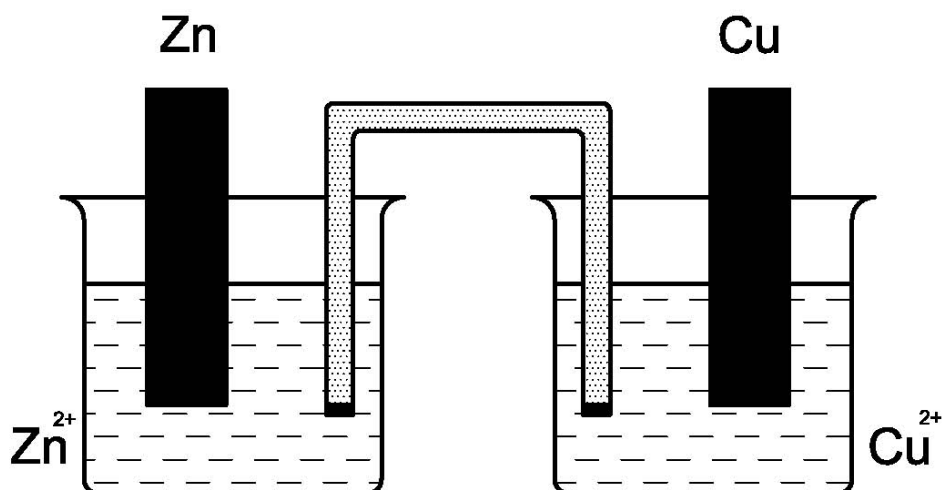
V tomto článku budou probíhat následující redoxní reakce:



Sestavíme-li článek jednoduše bez vnějšího zdroje napětí, pak při stejné aktivitě zinečnatých a měďnatých iontů bude rovnovážné napětí článku (z rovnice 2.1) rovno:

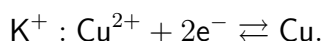
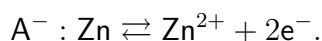
$$U_r = E_0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = (0,337 - (-0,761)) \text{ V} = 1,1 \text{ V}. \quad (2.8)$$

## 2.2. ELEKTROLÝZA

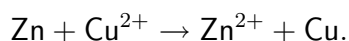


Obrázek 2.1: Schéma Daniellova článku (nejsou znázorněny přívodní vodiče ani další zařízení). Vodivý spoj poločlánků zajišťuje solný můstek.

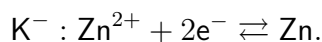
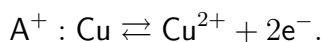
Kladné napětí článku znamená, že článek generuje elektrickou energii, přičemž dochází k spontánním poločlánkovým reakcím:



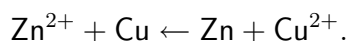
Celková článková reakce má poté tvar:



Přiložíme-li však vnější elektrické napětí, které budeme směřovat proti probíhajícímu ději (záporný pól zdroje připojíme na zinkovou elektrodu), dojde, na základě velikosti přiloženého napětí, k ovlivnění činnosti článku. S rostoucím přiloženým napětím postupně klesá proud, protékající článkem. Ten je nulový v případě, že dojde k vyrovnání vnějšího napětí s rovnovážným napětím článku. Dalším zvýšením externího napětí dochází k obrátu směru elektrochemických reakcí v článku, dochází k elektrolýze, kdy se elektrická energie spotřebovává na probíhající redoxní děje. V tomto případě dochází k následujícím redoxním reakcím:



Článková reakce je tedy následující:



Při průběhu redoxních reakcí dochází ke změnám složení elektrolytů. Hmotnostní bilance probíhající elektrochemických dějů popisují Faradayovy zákony [2]:

- Hmotnost látky  $m$  vyloučené na elektrodě je přímo úměrná prošlému náboji  $Q$ , nebo-li:

$$m = AQ = AIt, \quad (2.9)$$

kde  $A$  je elektrochemický ekvivalent,  $I$  je procházející proud a  $t$  je čas elektrolýzy.

- Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou si chemicky ekvivalentní, čili elektrochemický ekvivalent  $A$  je přímo úměrný molární hmotnosti  $M$  vyloučené látky:

$$A = \frac{M}{nF}, \quad (2.10)$$

kde  $n$  je počet elektronů „vyměněných“ při vyloučení jedné molekuly a  $F$  je Faradayova konstanta.

Tyto dva zákony se obvykle vyjadřují jednou rovnicí ve tvaru:

$$m = \frac{MI t}{nF}. \quad (2.11)$$

Vlivem omezené rychlosti transportu elektroaktivních látek k elektrodám a omezené rychlosti samotných redoxních dějů dochází při elektrolýze ke změně potenciálu elektrod. Tento jev se nazývá polarizace elektrod. Dle příspěvku se pak hovoří o koncentrační polarizaci způsobené transportem látek k nebo od elektrody, přenosové (aktivační) polarizaci způsobené přenosem náboje a ohmické polarizaci způsobené poklesem napětí na článku vlivem průchodu elektrického proudu. Pro eliminaci některých aspektů nerovnovážné elektrochemie se zavádí různá zjednodušení. Vzhledem ke skutečnosti, že množství transportovaných látek, které zodpovídá za výslednou hodnotu proudu  $I$ , závisí na velikosti elektrod, zavádí se tzv. proudová hustota  $j$ , definovaná vztahem:

$$j = \frac{I}{S}, \quad (2.12)$$

kde  $S$  je plocha elektrody.

Pro omezení polarizace referenční elektrody, pomocí které vztahujeme naměřené hodnoty pouze na jednu pracovní elektrodu, se využívají dvě metody – elektrody s velkým povrchem (malá proudová hustota, a proto i malý stupeň polarizace), ty poté nazýváme nepolarizovatelné; tříelektrodové zapojení, kde referenční elektroda není součástí proudového okruhu, a proto se potenciál pracovní elektrody měří proti referenční za bezproudého stavu.

V případě, že na pracovní elektrodě dochází pouze k jedné elektrodové reakci, hovoříme poté namísto o polarizaci o přepětí  $\eta$ .

## 3. Depozice nanodráťů

V následujícím textu přiblížíme přípravu kovových nanodráťů pomocí techniky tlakového nástřiku (pressure injection) a elektrolytického vylučování kovu přes porézní masku. Tyto způsoby přípravy, kdy se používá tvarového prekurzoru, se souhrnně označují jako syntézy do šablon (template synthesis). Dále zde provedeme rozbor již publikovaných možností přípravy nanodráťů.

### 3.1. Příprava kovových nanodráťů

Obecně lze říci, že tato příprava kovových nanodráťů má vždy jeden společný aspekt. Ať už k vylučování kovu dochází samovolně, pod tlakem nebo vlivem elektrolytického působení vnějšího elektrického pole, vždy se takto děje v porézní masce – v našem případě membráně. Na základě morfologie membrány poté mají získané struktury patřičný tvar odvozený od tvaru pórů membrány. Obvyklými materiály, které tvoří tvarové prekurzory pro dráty, je hliník a polykarbonátový plast.

#### 3.1.1. Příprava nanodráťů pomocí tlakové injeckáže

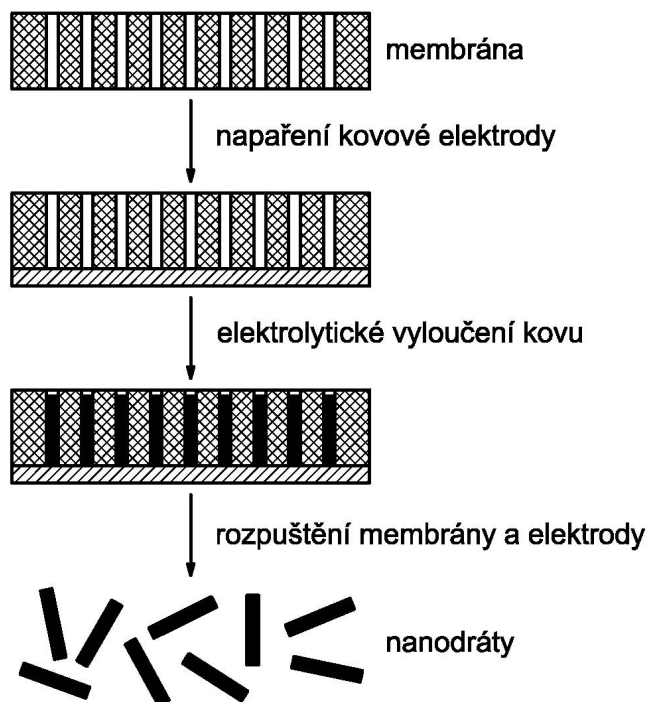
Technika tlakové injeckáže obvykle vede ke vzniku monokrystalických drátů připravovaných kovů [3]. Tento způsob přípravy struktur je založen na vtlačování tekutého materiálu do pórů membrány. Než však dojde k samotné injeckáži materiálu do masky, je nutné ji důkladně očistit a zařídit desorbci plynů z jejích pórů. Systém pro přípravu nanovláken sestává z tlakové nádoby, ve které je umístěna maska společně s příslušným kovem, ze kterého se budou tvořit nanodráty. Tento systém se po důkladném odplynění zahřeje na teplotu, při které kov na přípravu nanodráťů roztaje a pokryje povrch masky. Po roztátí materiálu je aparatura natlakována inertním plynem, což vede k vtlačení taveniny do pórů membrány. Následně je celý systém ochlazen, což při vhodně zvolených podmínkách vede ke vzniku monokrystalických nanovláken.

#### 3.1.2. Příprava nanodráťů elektrolytickou depozicí

Elektrochemická depozice, na rozdíl od metody tlakového vstřikování, až na výjimky vede ke vzniku polykrystalických nanovláken [3]. Jak již bylo řečeno dříve, jsou nejčastěji používanými materiály tvarových prekurzorů porézní hliník a polykarbonát. V případě elektrochemického vylučování kovů přes hliníkovou membránu odpadají starosti s přivedením vnějšího elektrického pole na jednu stranu membrány. Při použití polykarbonátu nebo jiných nevodivých materiálů musíme jednu stranu masky upravit pro vedení elektrického proudu. Nejčastěji se používá naprašování vrstvy zlata, stříbra nebo mědi na spodní stranu membrány.

Máme-li připravenou membránu k použití, je postup poměrně jednoduchý – masku umístíme do roztoku elektrolytu, který obsahuje ty ionty kovu, ze kterého chceme nanodráty vytvářet. Jako pracovní elektrolyty se používají soli anorganických kyselin. V některých případech se do reakčního systému dále přidávají i další sloučeniny sloužící většinou k úpravě pH roztoku. Poté, co dojde k „navzlínání“ elektrolytu do pórů, můžeme připojit

vnější elektrické pole, které při správné hodnotě nastaveného potenciálu způsobí elektrolytické vyloučení příslušného kovu v pórech masky. Po vyloučení kovu zbývá už jen rozpustit danou membránu vhodným činidlem, které nepoškodí vzniklé nanodráty. Pro odstraňování tvarové masky se v případě hliníku nejčastěji používá hydroxid sodný, se kterým kovový hliník tvoří tetrahydroxohlinitan sodný, v případě použití polykarbonátových membrán stačí tuto membránu rozpustit ve vhodném organickém rozpouštědle, např. v chloroformu. Po rozpuštění masky již zbývá jen oddělit vzniklé dráty od napařené vodivé vrstvy. Způsob oddělení závisí na materiálu vrstvy i drátů. Nejčastěji se daná vrstva rozpustí v kyselině, která ovšem nesmí reagovat s materiálem nanodrátů. Pro snadnější pochopení této přípravy uvádíme na obrázku 3.1 jednoduché schéma.



Obrázek 3.1: Schéma přípravy kovových nanodrátů.

## 3.2. Příprava nanodrátů – rešeršní studie

Zde se budeme zabývat několika základními typy přípravy nanodrátů, které uvádí literární zdroje. Jmenovitě se bude jednat o již zmíněnou elektrodepozici přes porézní membránu, elektrochemické vylučování na stupních vrstvené podkladové elektrody, elektrochemické vylučování bez použití tvarových prekurzorů a samovolnou depozici nanodrátů přes porézní membránu.

### 3.2.1. Elektrochemická depozice přes porézní membránu

V dostupných literárních zdrojích jsou nejčastěji používanými materiály membrán pro depozici nanodrátů polykarbonát a hliník, případně porézní oxid hlinitý.

### 3.2. PŘÍPRAVA NANODRÁTŮ – REŠERŠNÍ STUDIE

Fukunaka a kol. [4] poukazují na možnost přípravy nanodrátů a nanotrubic z mědi a niklu pomocí polykarbonátové membrány. Autoři použili membrány o tloušťce  $6\ \mu\text{m}$  až  $10\ \mu\text{m}$  s póry o průměru 200 nm, 100 nm a 15 nm. Na jednu stranu této membrány byla naprášena vrstva – elektroda ze slitiny platina-palladium. Reakčním systémem pro přípravu měděných struktur byla směs síranu mědnatého a kyseliny sírové, přičemž pH této směsi bylo 1,7. Pro tvorbu nanostruktur z niklu byla příslušná směs složená ze síranu nikelnatého, chloridu nikelnatého a kyseliny borité a její pH bylo 3,4. Elektrochemické reakce byly prováděny při pokojové teplotě. Pro vylučování mědi byl použit potenciál  $-0,4\ \text{V}$  a pro nikl tato hodnota ležela v intervalu od  $-0,7\ \text{V}$  do  $-1,0\ \text{V}$ . Autoři bohužel neuvádějí typ referenční elektrody, ke které byly tyto potenciály vztaženy. Pouze udávají popis, že se jednalo o kovovou síťku. Uvedeným způsobem autoři připravili nanodráty o rozměrech odpovídajících velikosti pórů. V některých případech docházelo v reakčním roztoku k uvolňování plynného vodíku, který při průchodu skrz póry membrány zamezil tvorbě drátů. Toto vedlo ke vzniku nanotrubic s tloušťkou stěny od 10 nm do 70 nm.

Někteří autoři [5] jdou ještě dál a namísto přípravy jednoduchých nanodrátů tvoří struktury, které jsou tvořeny nanodráty s molekulárním spojem. Tato publikace se zabývá tvorbou zlatých drátů. Jako výchozího reakčního systému bylo použito komerčního roztoku pro elektrolytické pokovování. K vylučování zlata z roztoku docházelo při potenciálu  $-0,90\ \text{V}$  vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě. Již zmíněným molekulárním spojem byla kyselina 16-merkaptohexadekanová. Tato kyselina se orientovaně navázala na připravené zlaté nanodráty v polykarbonátové matici. Poté byl do tohoto systému přidán roztok cíničitých kationtů, které interakcí s karboxylovými skupinami kyseliny vytvořily monovrstvu na molekulárním spoji, zároveň druhé části drátu. Na takto vytvořené vrstvě se poté z amoniakálního roztoku dusičnanu stříbrného vyloučily stříbrné nanočástice. Zakoření této „strany“ drátu tvořila vrstva zlata vyloučená redukcí z roztoku zlatných iontů pomocí formaldehydu. Polykarbonátová membrána byla nakonec rozpuštěna v dichlormethanu.

Při použití hliníku jako materiálu membrány je nejprve nutné vytvořit z něj porézní membránu [6]. To se většinou provádí elektrochemickou cestou. Další postup je shodný s výše uvedeným způsobem přípravy nanodrátů přes polykarbonátovou membránu. Tímto způsobem byly připraveny nanodráty ze zlata a platiny [7] o průměru 200 nm až 300 nm.

Dalším materiálem používaných membrán je porézní oxid hlinitý získaný anodickou oxidací hliníku [8]. Xu a kol. se zaměřili na přípravu nanodrátů polovodičů typu II-IV, jmenovitě šlo o sulfid kademnatý, selenid kademnatý a telurid kademnatý.

Pro přípravu nanodrátů tvořených sulfidem a selenidem kademnatým byl reakční systém tvořen chloridem kademnatým a elementární sírou či selenem. Rozpouštědlem v těchto systémech byl dimethylsulfoxid. Struktura vzniklých polovodičových drátů byla hexagonální, přičemž rozměry těchto drátů odpovídaly velikosti pórů použité tvarové masky (membrána byla odstraněna rozpuštěním v hydroxidu sodném). Elektrolytické vylučování sulfidu kademnatého probíhalo při proudové hustotě  $2,5\ \text{mA cm}^{-2}$  a teplotě  $110\ ^\circ\text{C}$  po dobu 2 minut až 10 minut. V případě selenidu kademnatého byla proudová hustota  $0,85\ \text{mA cm}^{-2}$ , teplota  $185\ ^\circ\text{C}$  a reakční doba 30 minut až 60 minut.

Pro přípravu hexagonálního teluridu kademnatého byla jako výchozí systém zvolena směs chloridu kademnatého, chloridu teluricitého a jodidu draselného v rozpouštědle gly-

kolu. Tato reakce probíhala při proudové hustotě  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , teplotě  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 30ti minut až 45ti minut.

### 3.2.2. Elektrochemická depozice na hranách grafitové elektrody

V této práci [9] skupina autorů popisuje použití stupňovité grafitové elektrody (High Oriented Pyrolytic Graphite – HOPG) jako tvarové masky pro přípravu kovových nanodrátů. Vychází se zde ze skutečnosti, že na rozhraní jednotlivých vrstev elektrody – na atomárních schodech, dochází k přednostnímu vylučování nejen kovů při elektrodepozici, ale i při metodách napařování z plynné fáze. Pro přípravu nanodrátů byly použity dvě strategie – elektrochemické vyloučení oxidu kovu a jeho následná redukce vodíkem při  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; přímá elektrodepozice kovových nanodrátů. Z hlediska materiálů se autoři zaměřili na přípravu drátů z molybdenu, niklu, mědi, zlata a palladia. Některé nanodráty z deponovaných oxidů kovů vykazují, stejně jako jejich kovové analogy, elektrickou vodivost. Následná redukce oxidů byla prováděna z důvodu zlepšení mechanických vlastností získaných drátů.

Pro případ molybdenových nanodrátů byly použity následující podmínky – reakční systém byl tvořen směsí molybdenanu sodného, chloridu sodného a chloridu amonného při pH 8,5, vložený potenciál ležel v intervalu od  $-0,75 \text{ V}$  do  $-0,90 \text{ V}$  vzhledem ke kalomelové elektrodě, proudová hustota se ustálila na hodnotě  $25 \mu\text{A cm}^{-2}$  respektive  $45 \mu\text{A cm}^{-2}$  za 20s respektive 100s. Takto připravené nanodráty z oxidu molybdeničitého měly poloměr 5 nm–10 nm respektive 100 nm. Redukce oxidu molybdeničitého vodíkem byla prováděna při teplotě  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 1 hodiny. Při redukci došlo ke zmenšení průměru drátů o 19 % – 25 %.

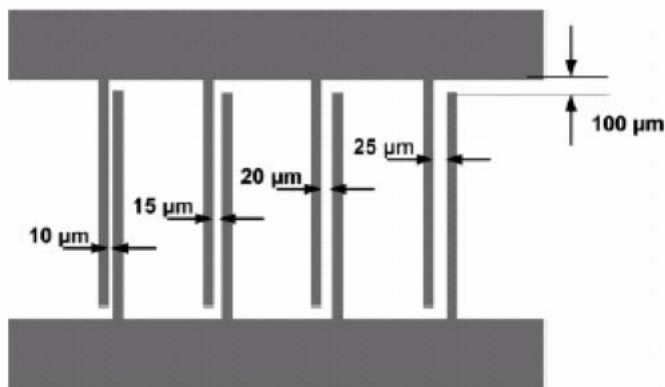
Při přímé depozici kovových nanodrátů musel být použit následující pulzní režim nastavení vnějšího potenciálu. V první fázi došlo k oxidaci schodů grafitové elektrody (5s při potenciálu 0,8 V proti kalomelové elektrodě) pro chemické odlišení schodů od zbytku terasy. Druhá fáze spočívá ve velmi krátkém záporném pulzu (5 ms až 10 ms při potenciálu  $-1,0 \text{ V}$ ), který způsobí iniciační růst nanodrátů. V třetí fázi dochází k elektrochemickému vylučování kovů do formy drátů při velice nízké hodnotě přepětí ( $-50 \text{ mV}$ ). Tento způsob byl zvolen pro přípravu nanodrátů z mědi, zlata, niklu a palladia. Reakční systémy byly tvořeny síranem nikelnatým respektive mědnatým a síranem sodným, pro případ zlata byly výchozími reagenty chlorid zlatičitý a chlorid sodný, v případě palladia se jednalo o chlorid palladnatý s kyselinou chlorovodíkovou respektive dusičnan palladnatý s kyselinou chloristou. Stejně jako v případě molybdenu byl výsledný průměr drátů závislý na času elektrodepozice.

Sejmutí vzniklých nanodrátů z grafitové elektrody bylo provedeno pomocí lepidla na skleněné desce. Získané nanodráty molybdenu měly oproti zbylým zkoušeným kovům daleko hladší strukturu. Toto bylo patrně způsobeno iniciačním pulzem při přímém vylučování kovů.

### 3.2.3. Elektrochemická depozice bez použití tvarových prekurzorů

V této publikaci [10] autoři pro přípravu palladiových nanodrátů použili tenké elektrody na křemíkových destičkách (viz obrázek 3.2). Výchozím reakčním systémem byla směs octanu palladnatého s tzv. HEPES pufrům (jedná se o kyselinu 4 - (2 - hydroxyethyl) - 1

### 3.2. PŘÍPRAVA NANODRÁTŮ – REŠERŠNÍ STUDIE



Obrázek 3.2: Schéma struktury mikroelektrod pro přípravu palladiových nanodrátů (převzato z [10]).

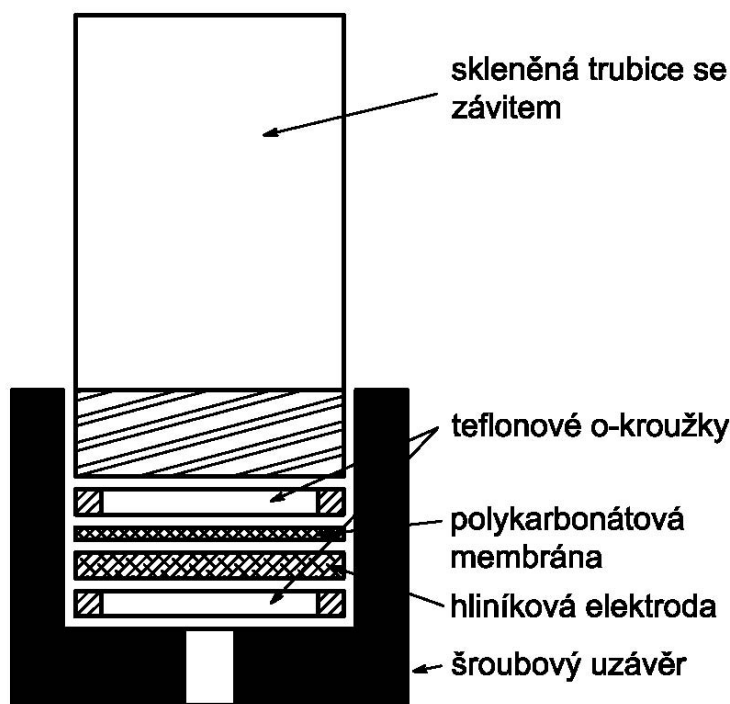
- piperazinethansulfonovou). Použitý potenciál byl 8 V až 10 V. Tímto způsobem autoři připravili palladiové nanodráty různých délek s průměrem 100 nm. Dále je zde ukázán vliv použité frekvence přiloženého potenciálu na výsledný tvar drátů. Při použití stejnosměrného napětí nebo velmi nízkých frekvencí střídavého napětí k tvorbě nanodrátů nedocházelo. Použilo-li se vyšších frekvencí (řádově  $10^0$  kHz), došlo k vyloučení velmi krátkých struktur palladia, které se nedokázaly při růstu spojit do forem drátů. Frekvence okolo  $10^1$  kHz vedla ke vzniku dendritických struktur mezi elektrodami. Až při použití frekvencí v řádech  $10^2$  kHz došlo ke vzniku palladiových nanodrátů. Takto připravené nanodráty patrně nebyly tvořeny zcela čistým palladiem, ale byly kontaminovány látkami, které zvyšovaly jejich elektrický odpor.

#### 3.2.4. Samovolná depozice nanodrátů přes porézní membránu

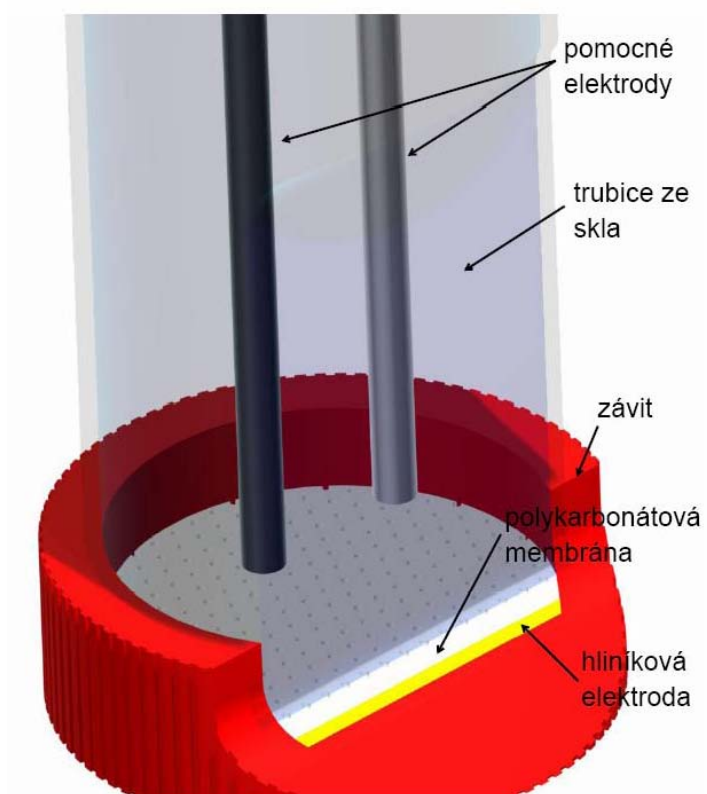
Pro přípravu stříbrných nanodrátů autoři použili komerčně dostupný roztok stříbrných iontů [11]. Jako tvarová maska byla použita polykarbonátová membrána. Na spodní část membrány bylo nejprve naprášeno zlato, které sloužilo jako iniciační vrstva pro růst krystalických stříbrných drátů. Po vyloučení drátů uvnitř pórů membrány byla tato rozpuštěna stejně jako „podkladová“ vrstva zlata. Takto byly získány nanodráty o průměru 30 nm, i když velikost pórů membrány byla výrobcem udávána jako 15 nm. Bohužel v tomto článku autoři nijak nespécifikovali složení roztoku stříbrných iontů, který byl pro depozici použit. Bylo pouze naznačeno, že použitá chemická metoda souvisí s metodami používanými ve fotografických aplikacích.

## 4. Návrh aparatury pro elektrochemickou depozici nanodrátů

Při návrhu aparatury jsme kladli požadavky na jednoduchost při opětovném sestavování a rozebírání celého zařízení. Dále jsme se zaměřili na možnost pevně uchytit membránu pro depozici, aby nedocházelo k zatékání elektrolytu do prostoru napařené elektrody a vylučování nedefinovaných struktur na této elektrodě. Rozhodli jsme se proto použít komerčně dostupných výrobků, jmenovitě skleněné trubice se závitem a šroubové uzávěry (fy Merci s.r.o.). Jmenovitě se jednalo o skleněné trubice se závitem GL 25 mm a GL 32 mm (typ 746) a šroubový uzávěr se závitem GL 25 mm a GL 32 mm (typ 948), viz katalog fy Merci s.r.o. [12]. Dále jsme nechali vyrobit těsnění (o-kroužky) z teflonu, která zároveň budou sloužit pro uchycení membrány. Pracovní elektroda (zlatá vrstva na membráně) bude k vnějšímu potenciálu připojena pomocí hliníkové destičky, která bude pod membránu podložena. Potenciál bude přiveden skrz šroubový uzávěr. Na obrázcích 4.1 a 4.2 je uvedena sestavená aparatura.



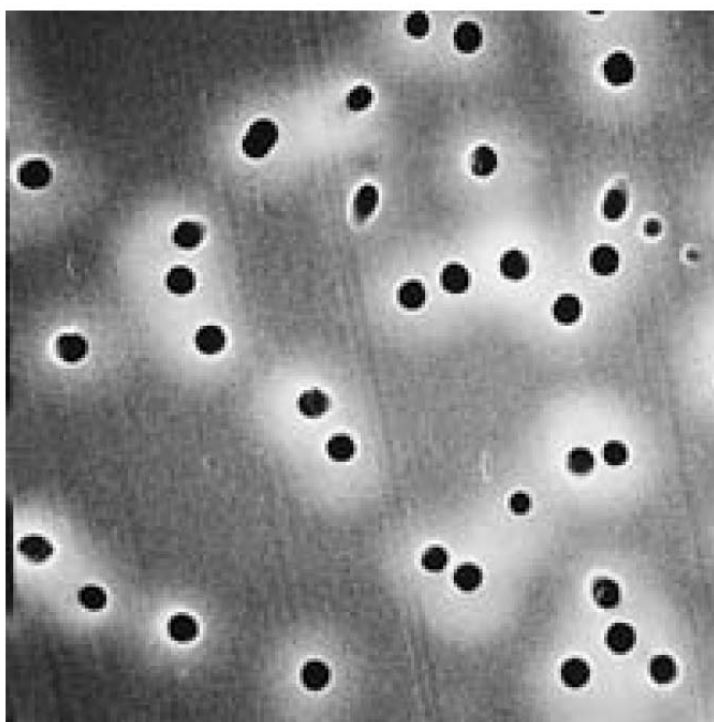
Obrázek 4.1: Schéma aparatury pro elektrochemickou depozici (referenční a pomocná elektroda není zobrazena).



Obrázek 4.2: Model elektrodepoziční aparatury (se svolením autora Ing. Davida Škody).

## 5. Experimentální příprava kovových nanodrátů

V praktické části této práce jsme se pokusili o přípravu kovových nanodrátů pomocí dvou již popsaných technik – elektrochemické depozice a tlakové injektáže. Použitou maskou pro přípravu byla polykarbonátová membrána fy Steriltech Corp. Tato membrána má následující vlastnosti (převzato z [13]): maximální pracovní teplota – 140 °C, velikost pórů – 0,05  $\mu\text{m}$ , hustota pórů – 6,108  $\text{cm}^{-2}$ , tloušťka membrány – 6  $\mu\text{m}$ . Výroba těchto membrán probíhá ve dvou krocích. Nejprve je polykarbonátová folie ostřelována ionty, které prochází skrz folii. Ve druhé fázi jsou vytvořené kanály vyleptány vhodným činidlem. Koncentrace příslušného činidla a délka leptání poté rozhoduje o velikosti pórů. Na obrázku 5.1 je vidět úzká distribuce velikosti pórů a jejich rozmístění na povrchu membrány.



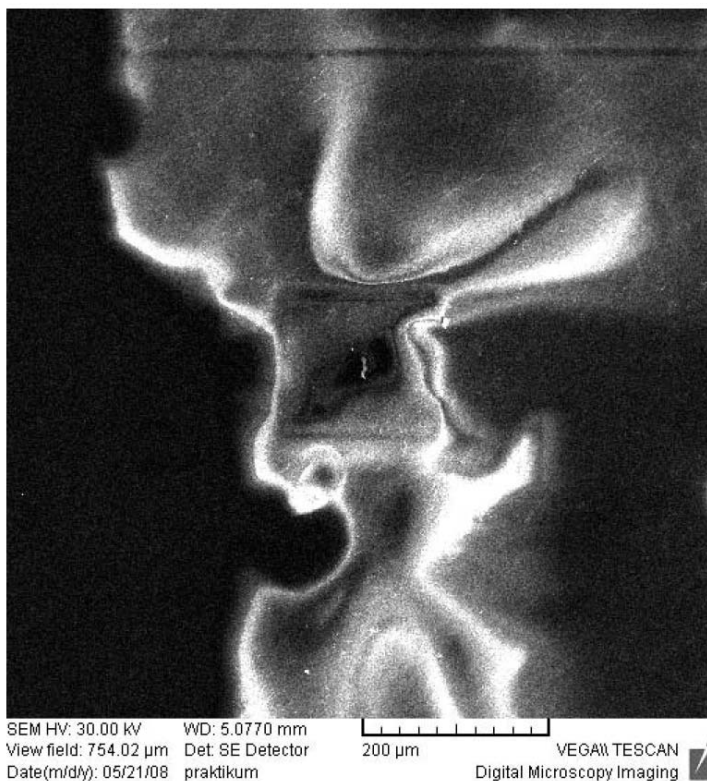
Obrázek 5.1: Snímek polykarbonátové membrány z rastrovacího elektronového mikroskopu (převzato z [13]).

### 5.1. Příprava kovových nanodrátů tlakovou injektáží

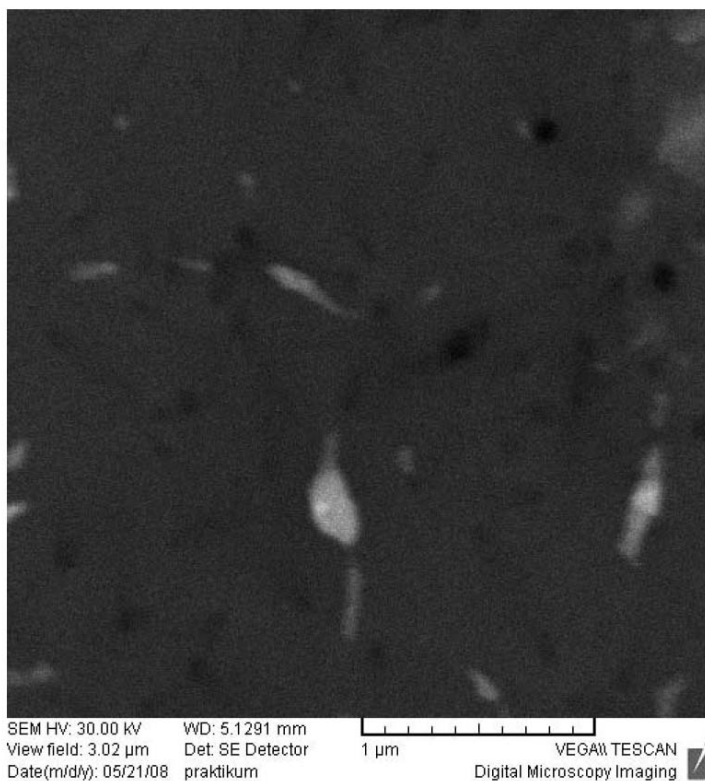
Tlakovou injektáží jsme se pokusili připravit kovové nanodráty z galia. Po roztátí galia a jeho částečném rozlité po povrchu polykarbonátové membrány jsme se vlivem tlaku plynu snažili o injektáž taveniny galia do pórů membrány. Poté jsme pořídili snímky membrány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Vega firmy Tescan. Na základě těchto snímků (viz obrázky 5.2 a 5.3), kde je dobře patrná textura na povrchu membrány, se domníváme, že došlo k úspěšné injektáži taveniny galia do pórů membrány. Ostatní nevodivé části membrány bylo díky kumulaci povrchového náboje nemožné zobrazit. Pro

## 5.1. PŘÍPRAVA KOVOVÝCH NANODRÁTŮ TLAKOVOU INJEKTÁŽÍ

hlubší pochopení daného problému bude nutné provést ještě další pokusné přípravy včetně příslušných analýz.



Obrázek 5.2: Snímek polykarbonátové membrány pokryté galiem.



Obrázek 5.3: Snímek polykarbonátové membrány s dobře viditelnými póry.

## 6. Závěr

V této práci byly nastíněny některé základní metody příprav nanostruktur pomocí templátových syntéz. Zaměřili jsme se zde hlavně na přípravy kovových nanodráťů. Důraz byl kladen na jednoduché vysvětlení elektrochemických zákonitostí a pochodů, které je důležité brát v úvahu při elektrolytických depozicích materiálů.

Z dostupných literárních zdrojů, ze kterých jsme čerpali poznatky o templátových syntézách, jsou patrné některé trendy. Například se jedná o používání výhradně dvou typů tvarových prekurzorů – polykarbonátových membrán a anodicky upraveného hliníku. Následná depozice nanostruktur přes tyto masky probíhá většinou elektrolytickým vylučováním. Dalšími možnostmi je tlaková injektáž do pórů membrány, samovolná depozice z aktivačních depozicních roztoků či elektrochemická příprava nanodráťů pomocí vhodného uspořádání elektrodoých systémů.

Nedílnou součástí této práce byl návrh jednoduché elektrodepoziční cely pro přípravu nanodráťů. Při návrhu jsme vycházeli z požadavků na jednoduchost, spolehlivost a snadnou záměnnost jednotlivých dílů aparatury. Proto byly zvoleny komerčně dostupné výrobky, které po jednoduchých úpravách tvoří kompaktní aparaturu pro elektrolytické depozice.

Poslední částí této práce byla příprava nanostruktur pomocí tlakové injektáže. Pokusili jsme se o přípravu galiových nanodráťů přes polykarbonátovou membránu s velikostí pórů 50 nm. Na základě snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu se domníváme, že došlo k úspěšné injektáži galia do pórů membrány. Pro důkladnější porozumění veškerých aspektů, které mohou dané typy příprav nanostruktur, bude potřeba provést ještě další pokusné přípravy včetně příslušných analýz.

# Literatura

- [1] Barek J., Opekar F., Štulík K., *Elektroanalytická chemie*, **2005**, nakladatelství Karolinum, ISBN 80-246-1146-5.
- [2] Atkins P.W., *Fyzikálná chémia*, **1999**, STU Bratislava.
- [3] Lin Y.-M., Dresselhaus M. S., Ying J. Y., *Adv. Chem. Eng.* (27), **2001**, 167-203.
- [4] Fukunaka Y., Motoyama M., Konishi Y., Ishii R., *Electrochem. Solid-State Lett.* (9), No. 3, **2006**, C62-C64.
- [5] Mbindyo J. K. N., Mallouk T. E., Mattzela J. B., Kratochvilova I., Razavi B., Jackson T. N., Mayer T. S., *J. Am. Chem. Soc.* (124), No. 15, **2002**, 4020-4026.
- [6] Martin C. R., *Chem. Matter.* (8), Iss. 8, **1996**, 1739-1746.
- [7] Martin B. R., Dermody D. J., Reiss B. D., Fang M., Lyon L. A., Natan M. J., Mallouk T. E., *Adv. Matter.* (11), No. 12, **1999**, 1021-1025.
- [8] Xu D., Chen D., Xu Y., Shi X., Guo G., Gui L., Tang Y., *Pure Appl. Chem.* (72), **2000**, 127-135.
- [9] Walter E. C., Zach M. P., Favier F., Murray B. J., Inazu K., Hemminger J. C., Penner R. M., *Chemphyschem* (4), **2003**, 131-138.
- [10] Cheng Ch., Gonela R. K., Gu Q., Haynie D. T., *Nano Lett.* (5), No. 1, **2005**, 175-178.
- [11] Barbic M., Mock J. J., Smith D. R., Schultz S., *J. Appl. Phys.* (91), No. 11, **2002**, 9341-9345.
- [12] <http://www.merci.cz/katalog/>, 20.05.2008.
- [13] <http://www.sterlitech.com/products/membranes/polycarbonate/PCTEProduct.htm>, 23.05.2008.