

УДК 532.696.1

А.И. Абдулагатов<sup>1,2</sup>, Ф.Ф. Оруджев<sup>2</sup>, М.Х. Рабаданов<sup>2</sup>, И.М. Абдулагатов<sup>2\*</sup>

### Синтез и исследование смачиваемости нанонитей Си, полученных методом двухстадийного электроосаждения

<sup>1</sup>Колорадский университет в Боулдере СО 80309, U.S.A.;

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; [ilmutdina@gmail.com](mailto:ilmutdina@gmail.com)

В работе методом шаблонного двухстадийного электроосаждения были синтезированы медные нанонити разных длин от 1,2 до 26,2 мкм и было исследовано влияние длины нанонитей на их смачиваемость. Установлено, что значение контактного краевого угла (КУ) для нанонитей начинается с 50° при длине 1,2 мкм, достигает максимума в 100° при длине 1,6 мкм, а затем резко уменьшается примерно до 20°, начиная с длины 1,6 мкм и выше. Также установлено, что значение КУ для нанонитей постепенно увеличивается с пребыванием образцов на воздухе. Это объясняется появлением эффекта смачивания Касси–Бакстера в дополнение к состоянию Венцеля, наблюдаемого при более низких значениях КУ.

Ключевые слова: медные нанонити, электроосаждение, смачиваемость, краевой угол.

### Введение

Одномерные наноструктуры вызывают большой интерес благодаря новым физическим и химическим свойствам, а также возможности их применения в наноустройствах нового поколения [1–3]. Среди них медные нанонити являются привлекательными материалами для различных областей применения [4–7].

Среди способов синтеза Си нанонитей наиболее популярны химическое осаждение из паровой фазы [8], вакуумное термическое разложение [9], электроспиннинг [10]. За последние десять лет методы химического синтеза из растворов, в числе которых гидротермальный синтез [11], восстановление из раствора предшественника [12] и каталитический синтез [13], стали основными способами синтеза нанонитей. Шаблонный синтез, как было доказано в новаторских работах группы Мартина [14,15], является универсальным и простым способом подготовки одномерных наноструктур. Привлекательность шаблонного метода электрохимического осаждения состоит в легкой управляемости процессом и дешевизне, что предоставляет большие возможности для получения новых материалов и наноструктур [16,17]. В частности, методом электроосаждения на нанотекстурированных шаблонах [18], таких, как ультрафильтрационная полимерная мембрана или пористый анодный оксид алюминия, были получены различные одномерные металлические [19], полупроводниковые [20], а также многослойные металлические наноструктуры [21].

Медные нанонити являются особенно привлекательными в качестве подложек в теплообменных устройствах вследствие легкости изготовления и высокой теплопроводности. Было обнаружено, что теплопередача может быть улучшена за счет увеличения площади поверхности кипения. Повышение плотности критического теплового потока было продемонстрировано для пористых поверхностей, трубок, частиц и нанонитей меди и кремния [22,23]. Однако вопросы контролирования смачиваемости на массивах нанонитей мало изучены.

### Методика эксперимента

Массивы нанонитей Cu были получены двухстадийным электроосаждением. Шаблон из пористого анодного оксида алюминия (АОА) с размером пор около 250 нм (Ватман, 6809–5502) был использован для роста массива нанонитей Cu. Раствор электролита состоял из 60 г/л пирофосфата меди ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ ; Sigma-Aldrich 34469-9), 250 г/л пирофосфата калия ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; Sigma-Aldrich 322431-500G) и 20 г/л цитрата аммония ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_7$ , Fluka 09831). Кремниевая пластина с медным покрытием была использована в качестве плоской подложки. В типичном процессе изготовления была построена сэндвич-структура путем складывания подложки, шаблона АОА, фильтровальной бумаги, насыщенного раствором электролита и Cu фольги, как описано в ссылке [24]. Постоянное напряжение 0,8 В было приложено между противоположным электродом (Cu) и плоскостью подложки в течение 10 минут. После этого подложка была освобождена из многослойной структуры. Для второй стадии электроосаждения подложку с шаблоном АОА сверху помещали в 3-электродную гальваническую ячейку. Было приложено постоянное напряжение 1 В относительно электрода сравнения (Ag/AgCl). Для получения массива нанонитей Cu с различными длинами меняли время электролиза. Полученные массивы нанонитей Cu были затем освобождены от шаблона АОА путем погружения образцов в 2М NaOH в течение 2 часов, после чего образцы промывали дистиллированной водой несколько раз и сушили в вакуумной камере.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (Jeol Limited JSM-6480LV, Япония) была использована для получения информации о длине нанонитей и морфологии поверхности.

КУ были измерены с использованием капли деионизированной воды объемом 1 мкл, помещенной на образцы, методом покоящейся капли при комнатной температуре и атмосферном давлении. Камера высокого разрешения контролировала капли, помещенные на образцы, передавая снимки через определенные интервалы времени. Это позволило нам исследовать динамику поведения КУ. Полученные изображения были обработаны с помощью программного обеспечения визуализации FirstTenAngstroms (FirstTenAngstroms, Inc., США), на котором и определялись КУ. Образцы нанонитей испытывались раз в день. После измерений образцы нанонитей выдерживали в течение ночи в эксикаторе под вакуумом, чтобы удалить всю воду с поверхности.

### 3. Результаты и обсуждения

Рис. 1 показывает СЭМ изображения медных нанонитей, нанесенных в течение 8 мин, 15 мин, 30 мин, 1 ч, 2 ч и 4 ч, в результате которых были сформированы нанонити длиной 1,2, 1,6, 4,7, 8,6, 13,7, 26,2 мкм. Как видно, нанонити длиной 1,2 и 1,6 мкм расположены более однородно друг относительно друга, тогда как нанонити высотой 1,6 мкм и более сгруппированы из-за больших капиллярных сил между длинными нанонитями с высокмаспектным отношением. Установлено, что размер образуемых полостей зависит от параметров синтеза. Также видно, что расстояние между нанонитями длиной 1,2 и 1,6 мкм примерно равно 0,16 мкм, тогда как для нанонитей длиной от 4,7 до 26,2 мкм размеры полостей увеличиваются за счет коалесценции и колеблются от 0,42 до 2,8 мкм.

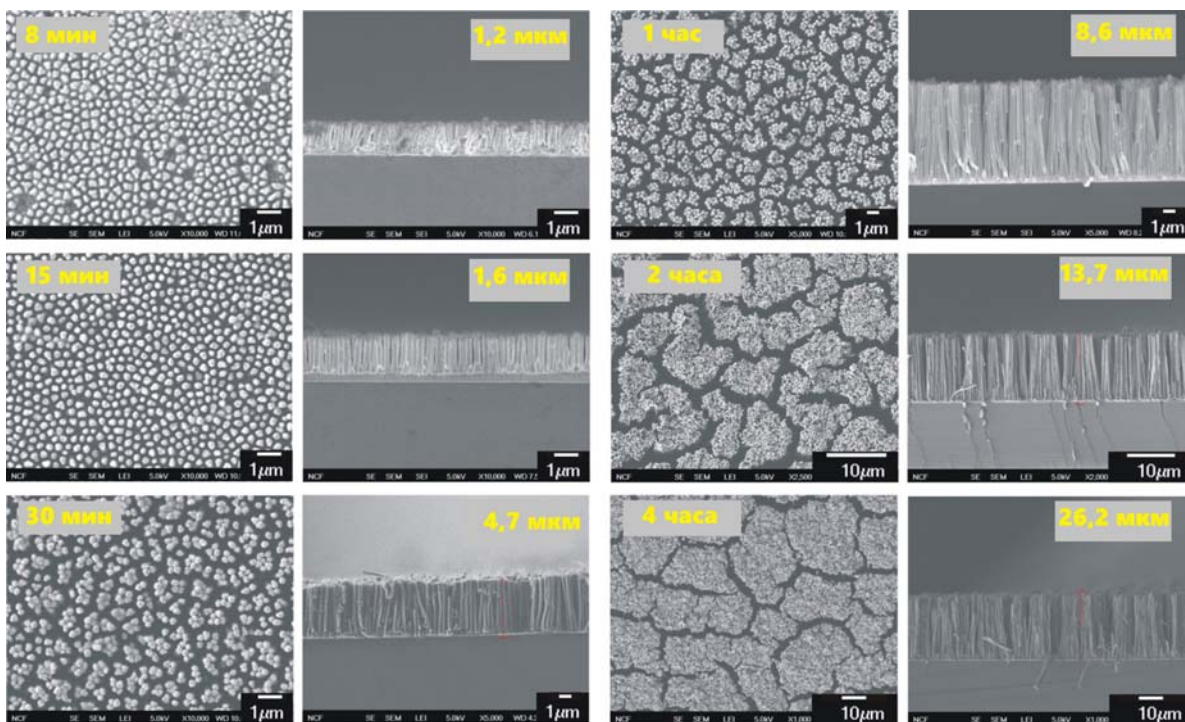


Рис. 1. СЭМ изображения нанонитей Си

Известно, что механизм смачиваемости на шероховатых поверхностях объясняется в основном двумя теоретическими моделями: Венцеля [25] и Касси–Бакстера [26]. На рис. 2 представлены зависимости КУ от длины свежесинтезированных чистых нанонитей Си при размере каплей 1 мкл. Эти измерения были выполнены в течение первых 24 часов после изготовления нанонитей.

Как видно, значение КУ для нанонитей Си начинается с  $50^{\circ}$  при длине 1,2 мкм, достигает максимума в  $100^{\circ}$  при длине 1,6 мкм, а затем резко уменьшается примерно до  $20^{\circ}$ , начиная с длины 1,6 мкм и выше. Резкое увеличение КУ с  $50^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  можно объяснить переходом от состояния Венцеля к состоянию Касси–Бакстера объясняющим механизм смачиваемости в результате увеличения длины нанонитей от 1,2 мкм до 1,6 мкм.

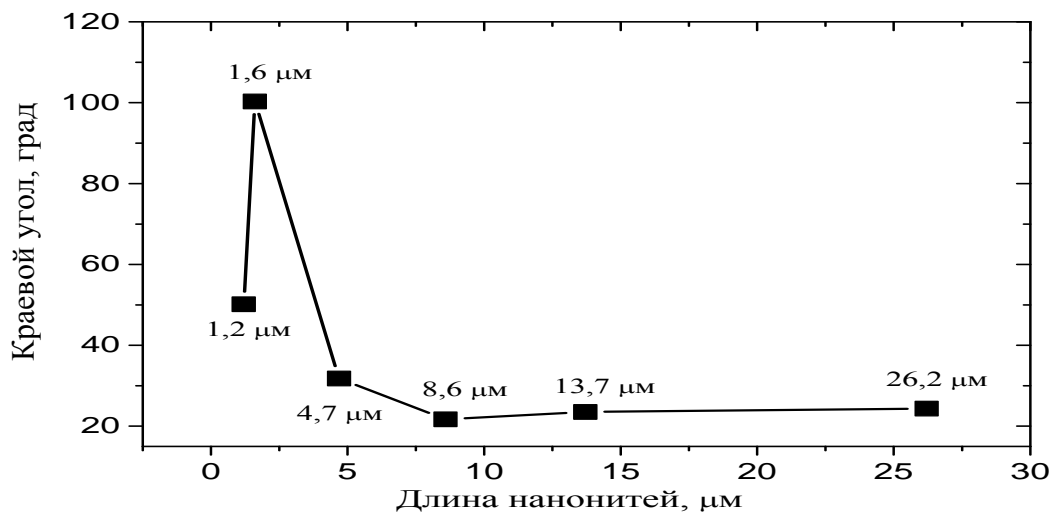


Рис. 2. Зависимость величины КУ от длины медных нанонитей

При этом небольшое увеличение воздушных зазоров между нанонитями при длине 1,6 мкм привело к увеличению КУ, в то время как при длине нанонитей в 1,2 мкм высота капли приблизительно равна длине нанонитей.

Этот эффект был теоретически предсказан и экспериментально обнаружен ранее [27,28]. Эффект группирования нанонитей, начиная с длины 1,6 мкм и выше, в ряду 4,7, 8,6, 13,7, 26,2 мкм приводит к снижению КУ от  $100^0$  примерно до  $20^0$ . Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными группой проф. Маджумдара [22]. Тем не менее Бхаттачария и др. [29] сообщили об увеличении гидрофобности для сгруппированных медных нанонитей диаметром 200 нм и высотой 10 мкм при использовании капель воды размером 2 мкл.

На рис. 3 представлены временные зависимости КУ нанонитей меди различной длины.

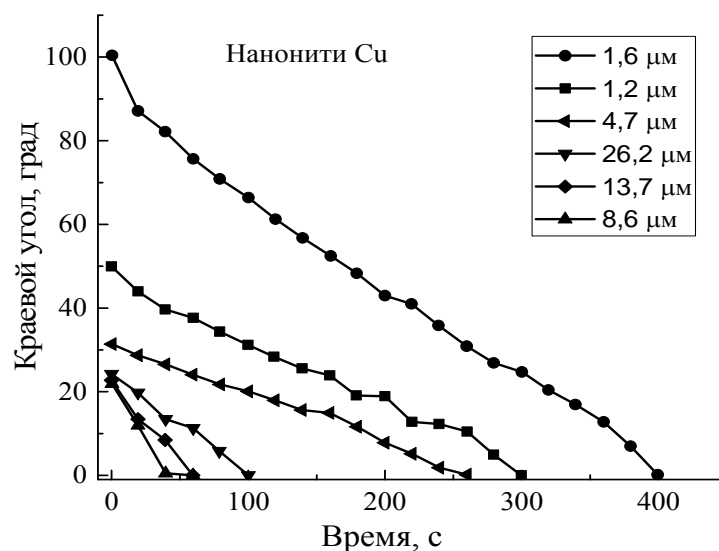


Рис. 3. Временные зависимости КУ нанонитей меди различной длины с использованием капли объемом 1 мкл

Из рисунка видно, что для непокрытых нанонитей длиной 1,6 мкм время растекания воды составило 400 сек. Сгруппированные нанонити показывают меньшее время растекания, что, по-видимому, объясняется сильными капиллярными эффектами в широких каналах. Меньшее время растекания предполагает свои положительные свойства распространения воды по поверхности, необходимые для улучшения теплопередачи.

Также было исследовано влияние выдержки образцов на воздухе на временные зависимости КУ нанонитей меди различной длины. Данные представлены на рис. 4.

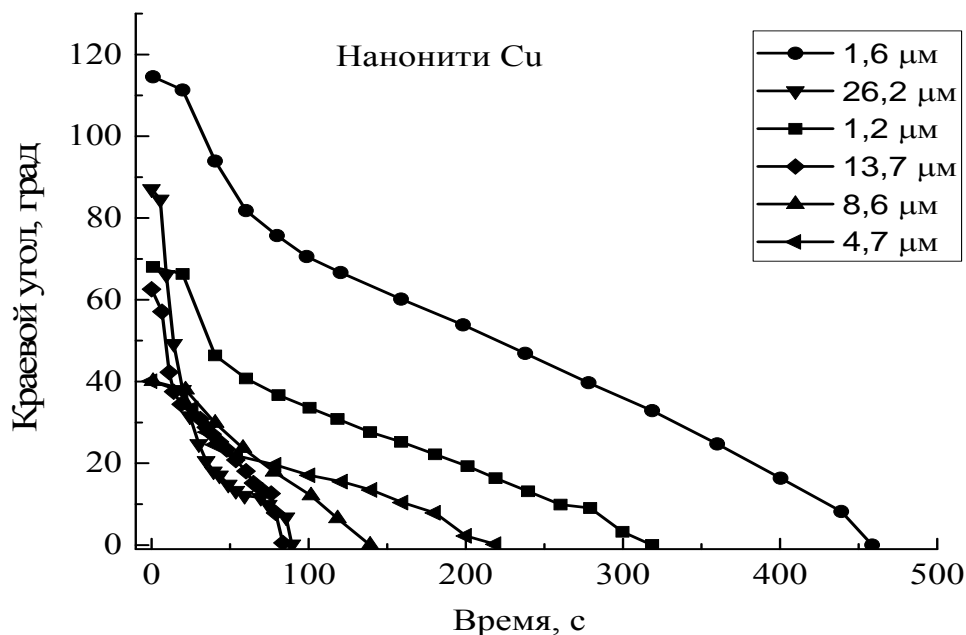


Рис. 4. Временные зависимости КУ нанонитей меди различной длины после 4-дневной выдержки на воздухе

Измерения, проведенные через 4 дня после первоначальных, показали увеличение КУ для всех образцов. Для нанонитей длиной 1,2 мкм наблюдается резкое увеличение первоначального значения ККУ от  $50^{\circ}$  до  $\sim 77^{\circ}$  после 4 дней пребывания образца на воздухе. Результаты также показали, что образцы, которые подверглись воздействию воздуха, характеризуются резким снижением КУ от  $\sim 77^{\circ}$  до  $27^{\circ}$  в течение первых 40 сек. размещения капли с последующей медленной диссипацией. Видно, что воздействие воздуха приводит к замедлению скорости диссипации размещенной капли воды. Скорость диссипации воды, характеризуемая наклоном кривой на графиках, уменьшается с увеличением первоначального угла контакта.

Из этого можно сделать вывод, что образцы, подвергающиеся воздействию воздуха в течение длительного периода времени, формируют стабильные капли в верхней части нанонитей. Об этом свидетельствуют увеличение стабильности капель и длительное время диссипации. Снижение КУ является экспериментальным доказательством коллапса перехода из состояния смачиваемости Касси–Бакстера в состояние Венцеля. В предыдущих публикациях было показано, что переход от состояния Касси–Бакстера в состояние Венцеля является результатом испарения капель воды на шероховатых поверхностях [30,31].

Однако в данном случае изменение состояния смачиваемости является результатом увеличения КУ подложек с течением времени. При этом увеличение начального КУ, по-видимому, является результатом постепенного загрязнения поверхности в результате воздействия воздуха.

Как известно, свежееосажденные, хорошо очищенные оксиды характеризуются низким значением КУ с водой, которое медленно увеличивается при воздействии воз-

духа [32,33]. Увеличение КУ смачивания объясняется образованием на поверхности слоя из органических молекул и частиц. Подобное поведение ранее наблюдали для металлических поверхностей в результате адсорбции органических загрязнителей [34]. Решающим фактором при модификации поверхности является снижение поверхностной энергии Гиббса для достижения более термодинамически устойчивого состояния [35].

Полученные экспериментальные данные показывают, что воздействие воздуха может резко изменить КУ со временем. Результаты показывают, что поверхностная энергия модифицируется, изменяя смачиваемость образцов. Ясно, однако, что природа оксида также является дополнительным фактором, влияющим на смачиваемость в различных средах. Кроме того, установлено, что смачиваемость зависит не только от свойств материала, но и от состояния поверхности на данный момент времени.

Для чистых Cu нанонитей окисление гальванически свежесождённой меди на воздухе в  $\text{CuO}_x$  идет параллельно процессу загрязнения поверхности. Окисление медных нанонитей сопровождается изменением со временем цвета образца от ярко-красного до коричневого (рис. 5).

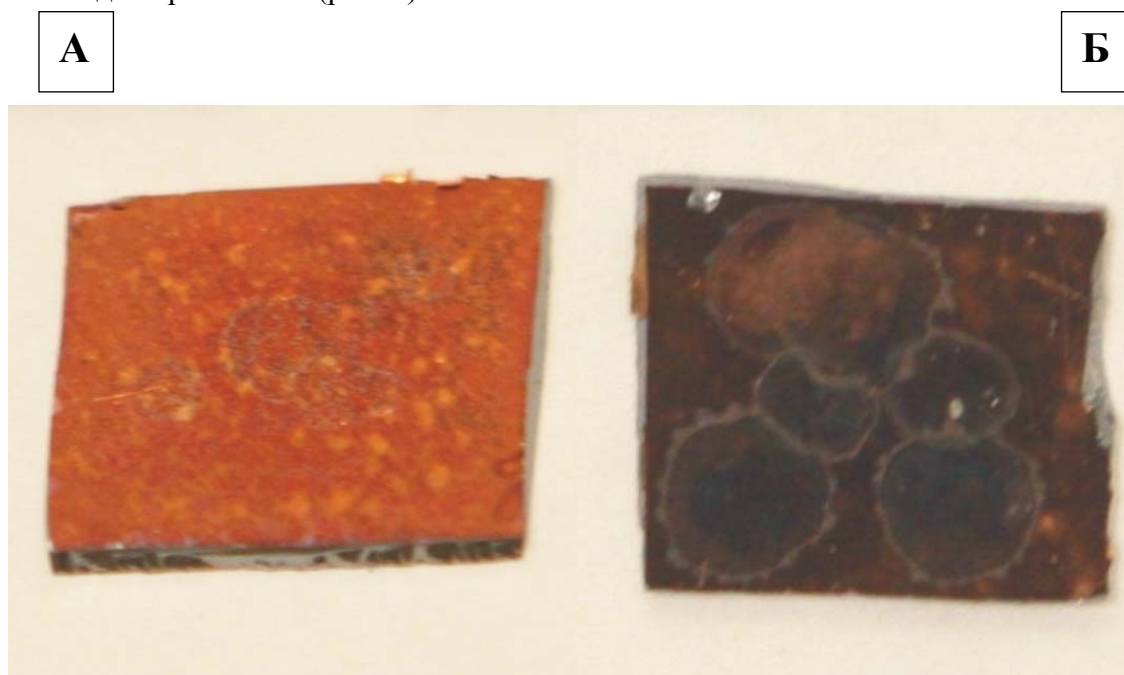


Рис. 5. А) Свежеприготовленные нанонити Cu; Б) Нанонити Cu после 14 дней выдержки на воздухе

Как показано на рис. 5, цвет нанонитей Cu после 14 дней изменился к коричнево-черному, что свидетельствует об окислении и загрязнении меди. Видно, что данный процесс был ускорен в местах размещения капель воды.

### Выводы

Были синтезированы медные нанонити разных длин – от 1,2 до 26,2 мкм методом двухстадийного электроосаждения. Установлено, что значение контактного краевого угла (КУ) для нанонитей начинается с  $50^{\circ}$  при длине 1,2 мкм, достигает максимума в  $100^{\circ}$  при длине 1,6 мкм, а затем резко уменьшается примерно до  $20^{\circ}$ , начиная с длины

1,6 мкм и выше. Также установлено, что значение КУ для нанонитей постепенно увеличивается с пребыванием образцов на воздухе. Это объясняется тем, что со временем на поверхности нанонитей меди образуется естественная оксидная пленка, которая также со временем загрязняется, что и приводит к гидрофобизации.

*Работа выполнена в рамках Госзаданий 16.1103.2014/К и 2560.*

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою признательность бывшему аспиранту Колорадского университета доктору Wei Wang за помощь в изготовлении и проведении СЭМ измерений медных нанонитей.

#### Литература

1. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – Vol. 354, № 6348. – P. 56–58.
2. *Morales A.M., Lieber C.M.* A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires // *Science*. – 1998. – Vol. 279, № 5348. – P. 208–211.
3. *Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L.* Nanobelts of semiconducting oxides // *Science*. – 2001. – Vol. 291, № 5510. – P. 1947–1949.
4. *Han S. et al.* Fast plasmonic laser nanowelding for a Cu-nanowire percolation network for flexible transparent conductors and stretchable electronics // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26, № 33. – P. 5808–5814.
5. *Stewart I.E. et al.* Solution-processed copper-nickel nanowire anodes for organic solar cells. // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6, № 11. – P. 5980–5988.
6. *Song J.Z. et al.* Superstable Transparent Conductive Cu-Cu<sub>4</sub>Ni Nanowire Elastomer Composites against Oxidation, Bending, Stretching, and Twisting for Flexible and Stretchable Optoelectronics // *Nano Lett.* – 2014. – Vol. 14, № 11. – P. 6298–6305.
7. *Stortini A.M. et al.* Arrays of copper nanowire electrodes: Preparation, characterization and application as nitrate sensor // *Sensors Actuators, B. Chem.* – 2015. – Vol. 207. – Part A. – P. 186–192.
8. *Choi H., Park S.-H.* Seedless Growth of Free-Standing Copper Nanowires by Chemical Vapor Deposition. *American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126, № 20. – P. 6248–6249.
9. *Haase D. et al.* Facile one-step-synthesis of carbon wrapped copper nanowires by thermal decomposition of Copper(II)-acetylacetonate // *Surf. Coatings Technol.* – 2007. – Vol. 201, № 22–23 SPEC. ISS. – P. 9184–9188.
10. *Khalil A., Hashaikeh R., Jouiad M.* Synthesis and morphology analysis of electrosynthesized copper nanowires // *J. Mater. Sci.* – 2014. – Vol. 49, № 8. – P. 3052–3065.
11. *Zang W. et al.* RSC Advances Hydrothermal synthesis of Co-ZnO nanowire array humidity sensor with high sensitivity and // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, № 3. – P. 84343–84349.
12. *Xu P. et al.* Effects of transition metal precursors (Co, Fe, Cu, Mn, or Ni) on pyrolyzed carbon supported metal-aminopyrine electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, № 8. – P. 6195–6206.
13. *Pancieri F. et al.* Synthesis of nanostructures in nanowires using sequential catalyst reactions // *Nat. Mater.* – 2015. – Vol. 14, № 8. – P. 820–825.

14. *Martin C.R.* Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach // *Sect. Title Chem. Synth. High Polym.* – 1994. – Vol. 266, № 5193. – P. 1961–1966.
15. *Brumlik C.J., Menon V.P., Martin C.R.* Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical, and vacuum deposition techniques // *J. Mater. Res.* – 1994. – Vol. 9, № 05. – P. 1174–1183.
16. *Zach M.P., Ng K.H., Penner R.M.* Molybdenum Nanowires by Electrodeposition // *Science.* – 2000. – Vol. 290, № 5499. – P. 2120–2123.
17. *Switzer J.* Electrodeposited Ceramic Single Crystals // *Science.* – 1999. – Vol. 284. – April. – P. 293–296.
18. *Huczko A.* Template-based synthesis of nanomaterials // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2000. – Vol. 70, № 4. – P. 365–376.
19. *Toimil Molaes M.E. et al.* Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 1. – P. 62–65.
20. *Xu D. et al.* Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition // *Adv. Mater.* – 2000. – Vol. 12, № 7. – P. 520–522.
21. *Wang L. et al.* TEM study of electrodeposited Ni/Cu multilayers in the form of nanowires // *Thin Solid Films.* – 1996. – Vol. 288, № 1–2. – P. 86–89.
22. *Chen R. et al.* Nanowires for enhanced boiling heat transfer. // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, № 2. – P. 548–553.
23. *Patankar N.A.* Supernucleating surfaces for nucleate boiling and dropwise condensation heat transfer // *Soft Matter.* – 2010. – Vol. 6, № 8. – P. 1613.
24. *Taberna P.L. et al.* High rate capabilities Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications // *Nat. Mater.* – 2006. – Vol. 5, № 7. – P. 567–573.
25. *Wenzel R.N.* Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – Vol. 28, № 8. – P. 988–994.
26. *Cassie A.B.D., Baxter S.* Wettability of porous surfaces // *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – Vol. 40. – P. 546.
27. *Kusumaatmaja H. et al.* The collapse transition on superhydrophobic surfaces // *Europhysics Lett.* – 2008. – Vol. 81, № 3. – P. 36003.
28. *Plawsky J.L. et al.* Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line // *Chem. Eng. Commun.* – 2008. – Vol. 196, № 5. – P. 658–696.
29. *Bhattacharya P. et al.* Universal, geometry-driven hydrophobic behaviour of bare metal nanowire clusters // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19, № 7. – P. 075709.
30. *McHale G. et al.* Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21, № 24. – P. 11053–11060.
31. *Tsai P. et al.* Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104, № 11. – P. 116102.
32. *Watanabe T.* Wettability of ceramic surfaces – A wide range control of surface wettability from super hydrophilicity to super hydrophobicity, from static wettability to dynamic wettability // *J. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 117, № 1372. – P. 1285–1292.
33. *Kietzig A.-M., Hatzikiriakos S.G., Englezos P.* Patterned superhydrophobic metallic surfaces // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, № 8. – P. 4821–4827.



34. Birch W., Carré A., Mittal K.L. Developments in Surface Contamination and Cleaning // Developments in Surface Contamination and Cleaning. – 2008. – P.693–723.

35. Kung H.H. Transition Metal Oxides – Surface Chemistry and Catalysis // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1989. – Vol. 45. – P. 6–26.

*Поступила в редакцию 31 января 2016 г.*

UDC 532.696.1

### **Synthesis and wettability investigation of copper nanowires array produced by two step electrodeposition method**

*A.I. Abdulagatov<sup>1,2</sup>, F.F. Orudzhev<sup>2</sup>, M.Kh. Rabadanov<sup>2</sup>, I.M. Abdulagatov<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup> *University of Colorado in Boulder, Boulder, CO 80309, U.S.A.*

<sup>2</sup> *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhievst., 43a; [ilmutdina@gmail.com](mailto:ilmutdina@gmail.com)*

In the given research copper nanowires ranging in length from 1.6 to 26.2  $\mu\text{m}$  were synthesized by the method of two-step electrodeposition. Another goal was to study the effect of the length on their wettability. It was found that the value of contact wetting angle for nanowires begins at  $50^\circ$  with the length of 1,2 $\mu\text{m}$ , reaching its maximum at  $100^\circ$  with the length of 1,6 $\mu\text{m}$  and then sharply decreases to  $20^\circ$ , starting with the length of 1,6 $\mu\text{m}$  and more. Moreover, it was revealed that the value of wetting angle for nanowires gradually increases in the open air. This is due to the Cassie-Baxters' wetting effect in addition to Wenzel condition, observed at a lower wetting angle.

Keywords: *copper nanowires, electrodeposition, wettability, contact angle (CA).*

*Received 31 January, 2016*