



Kraków, 13 listopada 2024

## Jak powstają nanostruktury? Ujawniamy sekrety elektrodepozycji!

*Metaliczne nanocząstki, liczące od paru do kilku tysięcy atomów lub prostych molekuł, budzą ogromne zainteresowanie. Elektrody pokrywane warstwami nanocząstek (nanowarstwami) są przydatne m.in. w energetyce jako katalizatory. Wygodną metodą wytwarzania takich warstw na elektrodzie jest elektrodepozycja, której nieoczywiste niuanse właśnie ujawnił międzynarodowy zespół naukowców pod kierownictwem badaczy z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.*

Badania nad nanocząstkami przynoszą rezultaty obiecujące dla technologii związanych z energią, medycyną czy elektroniką. Jednym z wyzwań jest skuteczna kontrola syntezy i wzrostu nanostruktur. Międzynarodowy zespół naukowców pod kierownictwem badaczy z Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie przeprowadził zaawansowany eksperyment obrazujący proces elektrodepozycji nanowarstwy platyny z niklem (PtNi) na elektrodzie. Dzięki nowoczesnym technikom obrazowania, badacze mieli wyjątkową okazję obserwować w czasie rzeczywistym, jak powstają struktury na poziomie atomów, co stanowi istotny krok w stronę lepszego projektowania materiałów o ściśle kontrolowanych właściwościach.

Elektrodepozycja to szybki i wygodny sposób wytwarzania nanostruktur. Polega on na zanurzeniu elektrody w roztworze soli metalu, z którego chcemy wytworzyć warstwę, a następnie przyłożeniu odpowiedniego napięcia, dzięki czemu jony przy powierzchni elektrody ulegają redukcji i warstwa zaczyna narastać. Aby przyjrzeć się, jak dokładnie zachodzi elektrodepozycja, niezbędne są techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Pozwalają one obrazować materiały z rozdzielczością poniżej angstroma (czyli jednej dziesięciomilionowej części milimetra), ponieważ zamiast światła widzialnego wykorzystuje się wiązkę elektronów o znacznie mniejszej długości fali. Idealnie byłoby obejrzeć w takim mikroskopie, jak w czasie rzeczywistym następuje nukleacja (czyli początkowy etap wzrostu, podczas którego powstają zarodki nanocząstek) i wzrost warstwy na elektrodzie. Niestety, z obrazowaniem TEM wiążą się pewne ograniczenia: badane materiały muszą być tak cienkie jak to możliwe oraz całkowicie suche. Aby umożliwić obrazowanie reakcji chemicznych, naukowcy wykorzystali więc specjalną technikę obrazowania w komórce przepływowej (liquid cell).

*„Komórka przepływowa składa się z dwóch krzemowych płytek wyposażonych w membranę  $\text{SiN}_x$  o grubości 50 nanometrów. Jest ona przezroczysta dla elektronów, a na jej powierzchni znajduje się dodatkowo elektroda. Użytkownik mikroskopu po przyłożeniu napięcia jest w stanie obserwować, jak warstwa przyrasta na elektrodzie. Eksperymenty z użyciem takiej komórki wymagają specjalnego uchwytu do eksperymentów w TEM w przepływie”, tłumaczy prof. dr hab. inż. Magdalena Parlińska-Wojtan (IFJ PAN).*

Eksperymenty na Politechnice Śląskiej, przeprowadzone za pomocą mikroskopu TEM, pozwoliły stwierdzić, że warstwa PtNi faktycznie rośnie bezpośrednio na elektrodzie, co jest istotną informacją o podstawach całego procesu. Alternatywny mechanizm powodowałby, że nanocząstki najpierw powstają w elektrolicie, a potem płyną w kierunku elektrody i przyczepiają się do niej. Taki efekt również zaobserwowano, ale tylko w miejscach oświetlanych wiązką. Wynikał on z faktu, że

wiązka elektronowa w oddziaływaniu z wodą zachowuje się jak czynnik redukujący. Późniejsze obserwacje 'na sucho' wykazały, że warstwa jest tak naprawdę zbudowana ze sferycznych nanocząstek o średnicach rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Powiększenie obrazów TEM ujawniło, że powierzchnia tych nanocząstek składa się z gęsto rozgałęzionych, drobnych struktur dendrytycznych (wielokrotnie rozgałęzionych).

*„W ramach współpracy z Instytutem Fritza Habera z Towarzystwa Maxa Plancka w Berlinie przeprowadziliśmy dodatkowy eksperyment, wydłużając czas reakcji i zmniejszając szybkość zmian napięcia, co umożliwiło zaobserwowanie dodatkowych efektów: nukleacji pojedynczych nanocząstek, których szybki wzrost i połączenie prowadzi do powstania warstwy. Nanocząstki przy zmianach napięcia w kolejnych cyklach elektrodepozycji ulegają naprzemiennie wzrostowi oraz rozpuszczaniu, jednak wzrost jest szybszym procesem niż rozpuszczanie, dlatego ostatecznie otrzymujemy stabilną warstwę”,* kontynuuje prof. Parlińska-Wojtan.

W ramach badań przeprowadzono jeszcze jeden eksperyment w środowisku płynnym, wykorzystując inną, również unikatową aparaturę: skaningowy transmisyjny mikroskop rentgenowski (STXM), dostępny w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie.

Podczas obrazowania STXM używa się promieniowania rentgenowskiego. Otrzymane w ten sposób obrazy nie mają tak wysokiej rozdzielczości jak w przypadku elektronów, ale ujawniają inne właściwości badanych materiałów, np. stopnie utlenienia atomów w nanocząstkach. Wynikiem elektrodepozycji nie zawsze jest czysty metal, czasami jest to tlenek metalu. Zależnie od tego, czy jest to metal, czy tlenek (i jaki jest stopień utlenienia tlenku), materiały pochłaniają promieniowanie rentgenowskie o różnej energii. Obraz STXM wykonany z użyciem wiązki o właściwej energii pozwala więc na dokładne zbadanie wytworzonych nanocząstek. Mikroskop STXM w krakowskim centrum SOLARIS umożliwił ponadto przeprowadzenie eksperymentu w środowisku płynnym z użyciem niemal identycznej komórki przepływowej jak ta w TEM. Autorzy przeprowadzili więc elektrodepozycję warstwy PtNi wewnątrz STXM i w czasie rzeczywistym zbadali, w jakim zakresie nanocząstki najsilniej absorbują promieniowanie. W ten sposób stwierdzili, że warstwa składa się tak naprawdę z tlenku niklu(II) i metalicznej platyny.

*„Przeprowadzenie eksperymentu z użyciem technik mikroskopowych w środowisku płynnym to nie lada wyzwanie. Mimo to naszemu zespołowi udało się wytworzyć oczekiwaną warstwę PtNi z użyciem aż dwóch różnych technik, a otrzymane wyniki były komplementarne”,* mówi prof. Parlińska-Wojtan i podkreśla: *„Tego typu badania są ważne z kilku powodów. Powód techniczny jest taki, że nadal poznajemy możliwości i ograniczenia stosunkowo nowych, wysokiej klasy narzędzi pomiarowych. Był też ważniejszy powód, naukowy: zrozumienie fundamentalnych czynników warunkujących syntezę, wzrost i właściwości nanostruktur. Daje to nam wiedzę, która może pomóc w przyszłości w wytwarzaniu lepszych struktur złożonych z nanocząstek w kontekście aplikacyjnym (np. w ogniwach paliwowych lub w medycynie)”*.

Rezultaty badań zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie naukowym „Nano Letters”, a redakcja wyróżniła artykuł umieszczając dołączoną do niego grafikę na okładce jednego z wydań.

*Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie prowadzi badania podstawowe i aplikacyjne w obszarze fizyki oraz nauk pokrewnych. Główna część działalności naukowej Instytutu koncentruje się na badaniu struktury materii, w tym własności oddziaływań fundamentalnych od skali kosmicznej po cząstki elementarne. Częścią Instytutu jest nowoczesne Centrum Cyklotronowe Bronowice, unikalny w skali europejskiej ośrodek, obok badań naukowych zajmujący się terapią protonową nowotworów. IFJ PAN prowadzi też cztery akredytowane laboratoria badawcze i pomiarowe. Wyniki badań – obejmujących fizykę i astrofizykę cząstek, fizykę jądrową i oddziaływań silnych, fizykę fazy skondensowanej materii, fizykę medyczną, inżynierię nanomateriałów, geofizykę, biologię radiacyjną i środowiskową, radiochemię, dozymetrię oraz fizykę i ochronę środowiska – są każdego roku przedstawiane w ponad 600 artykułach publikowanych w recenzowanych wysoko punktowanych czasopiśmie naukowych. Corocznie Instytut jest organizatorem lub współorganizatorem wielu międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych oraz szeregu seminariów i innych spotkań naukowych. IFJ PAN jest członkiem Krakowskiego Konsorcjum Naukowego „Materia-Energia-Przyszłość”, któremu, na lata 2012-2017, nadany został status Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW). Wiele projektów i przedsięwzięć realizowanych przez Instytut jest wpisanych na Polską Mapę Infrastruktury Badawczej (PMB). Instytut zatrudnia ponad pół tysiąca pracowników. Komisja Europejska przyznała IFJ PAN prestiżowe wyróżnienie „HR Excellence in Research” jako instytucji stosującej zasady „Europejskiej Karty Naukowca” i „Kodeksu Postępowania przy rekrutacji pracowników naukowych”. W klasyfikacji MEIN Instytut został zaliczony do najwyższej kategorii naukowej A+ w obszarze nauk fizycznych.*

## **KONTAKT:**

prof. dr hab. inż. Magdalena Parlińska-Wojtan  
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk  
tel.: +48 12 6628160  
email: [magdalena.parlinska@ifj.edu.pl](mailto:magdalena.parlinska@ifj.edu.pl)

## **PUBLIKACJE NAUKOWE:**

„*Understanding the Growth of Electrodeposited PtNi Nanoparticle Films Using Correlated In-Situ Liquid Cell Transmission Electron Microscopy and Synchrotron Radiation.*”  
M. Parlińska-Wojtan, T.R. Tarnawski, J. Depciuch, M.L. De Marco, K. Sobczak, K. Matlak, M. Pawlyta, R.E. Schaeublin, S.W. Chee  
*Nano Letters* 24 (2024), 12361-67  
DOI: [10.1021/acs.nanolett.4c02228](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c02228)

## **POWIĄZANE STRONY WWW:**

<http://www.ifj.edu.pl/>  
Strona Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk.

<http://press.ifj.edu.pl/>  
Serwis prasowy Instytutu Fizyki Jądrowej PAN.

## **MATERIAŁY FILMOWE:**

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.4c02228>  
Filmy przedstawiające wzrost warstwy PtNi podczas elektrodepozycji.

## **MATERIAŁY GRAFICZNE:**

IFJ241113b\_fot01s.jpg      HR: [http://press.ifj.edu.pl/news/2024/11/13/IFJ241113b\\_fot01.jpg](http://press.ifj.edu.pl/news/2024/11/13/IFJ241113b_fot01.jpg)  
Elektrodepozycja filmu nanocząstek PtNi przy użyciu techniki in-situ w komórce przepływowej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym podczas cyklicznej woltametrii. Wiązka elektronów (tu oznaczona na zielono) oświetla elektrodę (oznaczoną na pomarańczowo), zanurzoną w roztworze soli platyny i niklu, umożliwiając obrazowanie wzrostu nanocząstek PtNi (kolor szary) na elektrodzie. Grubość filmu wzrasta z każdym cyklem i po czwartym cyklu zaobserwowano wzrost rozgałęzionych i porowatych struktur. Projekt okładki/ilustracji: Weronika Wojtowicz [wojtowicz.vika@gmail.com](mailto:wojtowicz.vika@gmail.com); tło z wodą pobrane z <https://pl.freepik.com>