

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1544.478

ПОКРЫТИЯ ИЗ ОКСИДОВ И ФОСФАТОВ НИОБИЯ НА СПЛАВЕ НИОБИЯ

© 2014 г. В. С. Руднев^{а, б}, Д. Л. Богута^а, Т. П. Яровая^а, П. М. Недозоров^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии

Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100 лет Владивостока, 159

^бДальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8, ДВФУ

e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru; rudnev.52V@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2013 г.

Покрытия сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования в электролитах с гексаметафосфатными комплексами Ni^{II} . В зависимости от величины мольного отношения $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Ni}^{2+}]$ в электролите получены слои с определенными содержанием ниобия, фосфора, никеля и толщиной. После отжига на воздухе при температурах 500 и 800°C, в зависимости от величины n в электролите и температуры, в составе покрытий кристаллизуются либо Nb_2O_5 , либо $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}(\text{PO}_4) + \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$, либо $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NbO}(\text{PO}_4)$, либо $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Поверхностные системы данного состава на ниобии, полученные в течение 10 мин при комнатной температуре одностадийным методом в экологически приемлемых электролитах, могут представлять интерес для испытаний в качестве катализаторов.

DOI: 10.7868/S0044185614030140

ВВЕДЕНИЕ

Одной из областей применения соединений ниобия является катализ [1]. При этом различные оксидные и/или фосфатные соединения ниобия, в том числе, смешанные (с различными M^{I} , M^{II} , в частности с Ni^{II}), применяются как катализаторы и носители катализаторов для реакций конденсации, гидратации, этерификации, фотолиза воды. В научной литературе многочисленны публикации, посвященные исследованию каталитической активности соединений ниобия в различных модельных реакциях, поиску новых способов их получения [1–4].

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) металлов и сплавов является достаточно простым методом для формирования неорганических покрытий, в том числе на подложках сложной геометрической формы [5, 6]. ПЭО анодно или попеременно анодно-катодно поляризованной поверхности металлов и сплавов проводят при напряжениях, вызывающих возникновение искровых и дуговых электрических разрядов в прианодной области. Разряды инициируют образование высокотемпературных фаз в растущем оксидном слое, включение в его состав компонентов из электролита, синтез соединений на основе компонентов электролита и подложки, попадание в состав покрытий продуктов термоллиза электролитического осадка и твердых частиц из электролитов [6, 7].

Один из развитых подходов формирования на поверхности вентильных металлов (Al, Ti, Mg, Zr, Nb и др.) методом ПЭО оксидно-фосфатных по-

крытий – применение электролитов с полифосфатными комплексами M^{2+} , M^{3+} или M^{4+} [8–10]. В этом случае толщиной, составом и морфологией покрытий можно управлять, меняя в электролите мольное отношение $n = [\text{полифосфат}]/[\text{катион двух-, трех- или четырехзарядного металла}]$.

Ранее исследованы закономерности ПЭО в электролитах с полифосфатными комплексами разнозарядных металлов преимущественно для образцов из алюминия или титана. Цель настоящей работы – исследовать состав и некоторые характеристики покрытий, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на ниобии в электролитах с полифосфатными комплексами $\text{Ni}(\text{II})$.

Водный электролит содержал 30 г/л гексаметафосфата натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и нужные для задания определенной величины $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Ni}^{2+}]$ концентрации $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При этом, расчетное мольное соотношение компонентов $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Ni}^{2+}]$ в электролите изменялось в интервале от 10 до 0.5. Электрохимическая ячейка для анодирования состояла из стеклянного стакана объемом 1 л, катода, выполненного в виде змеевика из полый трубки сплава никеля и магнитной мешалки. Через полость змеевика пропускали холодную водопроводную воду для охлаждения электролита. В процессе ПЭО температура электролита не превышала 30°C.

Покрытия формировали в анодном гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 0.05 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин с использованием тиристорно-

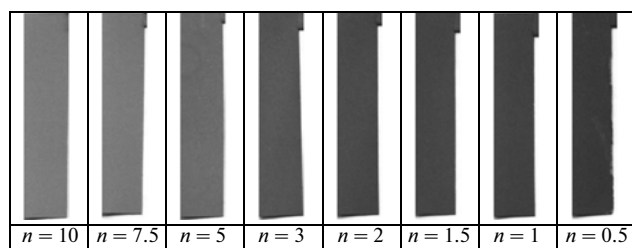


Рис. 1. Внешний вид покрытий на сплаве ниобия, сформированных в электролитах с различными значениями n .

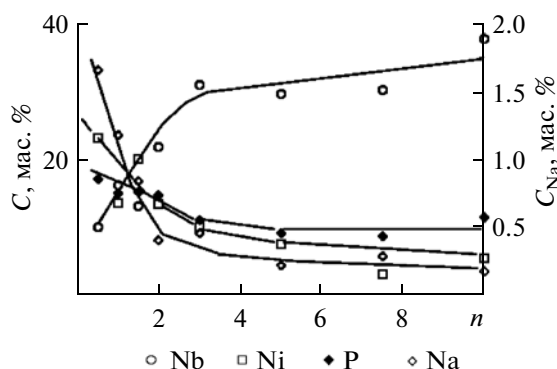


Рис. 2. Элементный состав покрытий на сплаве ниобия по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа, остальное — кислород.

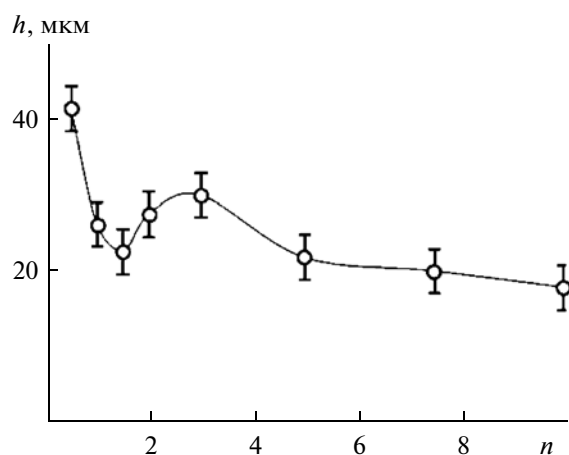


Рис. 3. Зависимость толщины покрытий на сплаве ниобия от величины n в электролите.

го агрегата, управляемого компьютером. Образцы представляли собой пластины размерами $10 \times 50 \times 0.15$ мм из сплава ниобия (96% Nb), предварительную подготовку (химическую очистку) поверхности которых не проводили.

Толщину слоев определяли вихретоковым толщиномером ВТ-201. Данные об элементном составе получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Для предотвращения зарядки поверхности предварительно на образцы

напыляли углерод. Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”.

По мере увеличения в электролите концентрации ацетата никеля, цвет формируемых покрытий изменяется от серого до темно-коричневого, рис. 1. При этом в их составе возрастает доля элементов электролита и увеличивается толщина, при неизменной величине количества электричества, затраченного на процесс, рис. 2 и 3. Наиболее существенно толщина и элементный состав изменяются при переходе электролита в коллоидное состояние (при $n < 1.5$), то есть, когда электролит выделяет в осадок твердые коллоидные частицы гидратированных полифосфатов Ni(II) [8–10]. В целом, общий вид зависимостей элементного состава и толщины покрытий на ниобии от величины $n = [\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}]/[\text{Ni}^{2+}]$ в электролите подобен полученным ранее зависимостям для покрытий, как на сплавах алюминия, так и на сплавах титана, формируемым в электролитах с $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и ацетатами различных M(II) , M(III) или M(IV) [8–10]. Тем не менее, в отличие от покрытий, сформированных в этом же электролите на сплавах алюминия [11], в случае сплава ниобия можно отметить следующие особенности.

1. Повышенное содержание металла подложки в покрытиях, полученных в электролитах с малыми значениями n ($n < 3$). Для электролита с $n = 0.5$ покрытия на алюминии содержат менее 1 мас. % алюминия. В данном же случае содержание ниобия не уменьшается менее 10 мас. %.

2. Повышенное содержание фосфора в покрытиях, сформированных в электролитах с $n > 3$. В случае сплава алюминия при уменьшении n от 10 до 3 концентрация фосфора монотонно возрастает от 3–4% до 12–13 мас. %, а для полифосфатных электролитов с ацетатами других M(II) (Mg , Mn , PbZn) — остается на уровне 4–5 мас. %. В случае сплава ниобия в этих же условиях концентрация последнего остается постоянной на уровне 10–11 мас. % и возрастает лишь при дальнейшем уменьшении величины n в электролите.

3. Повышенная толщина покрытий во всем диапазоне величин n в электролите. Толщина покрытий на сплавах алюминия, формируемых в электролитах с $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и ацетатом никеля (равно как и с ацетатами других металлов), в данных условиях (плотность тока и время формирования), в области n от 10 до 3 составляет 8–10 мкм и монотонно возрастает до величины 20–30 мкм, в зависимости от природы M(II) , при дальнейшем уменьшении n до 0.5. Для сплава ниобия при n от 10 до 5 толщина покрытий в два раза больше. На зависимости $h = f(n)$, рис. 3, имеется максимум в области $n \approx 3$. При переходе электролита в колло-

Фазовый состав покрытий на сплаве ниобия

<i>n</i>	Фазовый состав исходных покрытий и после отжига			
	исходный	300°С	500°С	800°С
10	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
7.5	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + NbO(PO ₄) + P ₂ O ₅ · 9Nb ₂ O ₅
5	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + NbO(PO ₄) + P ₂ O ₅ · 9Nb ₂ O ₅
3	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + NbO(PO ₄)
2	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + NbO(PO ₄)
1.5	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ + NbO(PO ₄)
1	p/a	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅ + Ni ₂ P ₂ O ₇
0.5	p/a	p/a	p/a	Nb ₂ O ₅ + Ni ₂ P ₂ O ₇

Примечание. “p/a” — рентгеноаморфный образец. Образцы отжигали на воздухе в течение 2-х часов.

идное состояние толщина резко возрастает, превышая 40 мкм.

Результаты рентгенофазового анализа покрытий, в том числе, после отжига при различных температурах, приведены в таблице. Исходные образцы, а также, образцы, отожженные при температуре 300°С, рентгеноаморфны. Отжиг при 500°С приводит к кристаллизации фазы Nb₂O₅ в составе покрытий, сформированных в электролитах с *n* от 10 до 1.5. Фазовый состав покрытий, отожженных при температуре 800°С, существенно зависит от величины *n* в электролите (см. таблицу). Кроме Nb₂O₅, в их составе присутствуют оксифосфат NbO(PO₄) и двойной оксид P₂O₅ · 9Nb₂O₅ при *n* от 7.5 до 1.5. В покрытиях, сформированных при *n* = 1 и *n* = 0.5, кристаллизуются Nb₂O₅ и пирофосфат никеля Ni₂P₂O₇.

Учитывая полученные ранее данные по фазовому составу покрытий на сплавах алюминия и титана [8–11] и результаты данной работы можно отметить, что для электролитов с полифосфатами и ацетатами различных М(II) характерно формирование рентгеноаморфных ПЭО-слоев на алюминии, титане и ниобии. Кристаллические оксиды и фосфаты обнаружены в составе покрытий только после высокотемпературного отжига.

Таким образом, плазменно-электролитическое оксидирование ниобия в электролитах с гексаметафосфатными комплексами Ni(II) позволяет, в зависимости от величины мольного отношения $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ni^{2+}]$, получать покрытия с определенными содержанием ниобия, фосфора, никеля и толщиной. Закономерности изменения элементного состава ЭС = *f*(*n*) и толщины *h* = *f*(*n*) покрытий аналогичны наблюдаемым на алюминии и титане, но есть и отличительные особенности. Исходя из данных, полученных ранее для титана и алюминия [8–11], можно ожидать формирования, применяя электролиты с полифосфатными комплексами разнозарядных металлов, методом ПЭО на ниобии покрытий, включающих в состав металлы различной природы или их смеси. Из полученных результатов следует, что после отжига на воздухе при температурах 500 и 800°С в зависимости от

величины мольного отношения $n = [P_6O_{18}^{6-}]/[Ni^{2+}]$, в электролите в составе покрытий кристаллизуются либо оксид ниобия, либо оксид и фосфат ниобия, либо оксид ниобия и фосфат М(II). По-видимому, кристаллизующиеся соединения присутствуют в исходных покрытиях в аморфном состоянии. Полученные в течение 10 мин при комнатной температуре одностадийным методом ПЭО в экологически приемлемых электролитах, поверхностные системы на ниобии, содержащие либо оксид ниобия, либо оксид ниобия и фосфаты М, могут представлять интерес для испытаний в качестве катализаторов.

Работа поддержана грантом Президиума ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышкова Ф.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 8. С. 788. [Chernyshkova F.A. Russ. Chem. Rev. 1993. V. 62. P. 743.]
2. Nowak I., Ziolek M. // Chemical Reviews. 1999. V. 99. № 12. P. 3603.
3. Tanabe K. // Catalysis Today. 2003. V. 78. № 1–4. P. 65.
4. Carniti P., Gervasini A., Biella S., Auroux A. // Catalysis Today. 2006. V. 118. № 3–4. P. 373.
5. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
6. Walsh F.C., Low C.T.J. et al. // Trans. Inst. Metal Finish. 2009. V. 87. № 3. P. 122.
7. Руднев В.С. Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283. [Rudnev V.S. Prot. Met. 2008. V. 44. № 3. P. 263.]
8. Руднев В.С., Яровая Т.П., Богута Д.Л. и др. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 12. С. 1457. [Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L. et al. Russ. J. of Electrochem. V. 36. № 12. P. 1291.]
9. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L. et al. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 497. № 1–2. P. 150.
10. Руднев В.С., Богута Д.Л., Килин К.Н. и др. // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1530. [Rudnev V.S., Boguta D.L., Kilin K.N. et al. // Russ. J. of Physic. Chem. 2006. V. 80. № 8. P. 1350.]
11. Богута Д.Л., Руднев В.С., Яровая Т.П. и др. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. № 8. С. 1296. [Boguta D.L., Rudnev V.S., Yarovaya T.P. et al. // Russ. J. of Appl. Chem. V. 73. № 8. P. 1368.]