

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:621.793:544.478

РОСТ НАНОНИТЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

© 2014 г. В. С. Руднев^{1,2}, S. Wybornov³, И. В. Лукиянчук¹, И. В. Черных¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр-т 100 лет Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия
e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

²Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ

³Institute of Materials Engineering, Chair of Surface and Materials Technology, University of Siegen, 57076 Siegen, Paul-Bonatz-Str. 9-11, Germany

Поступила в редакцию 18.01.2013 г.

Исследовано термическое поведение Ni- и Cu-содержащих покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования и дополнительно модифицированных оксидами никеля и меди. Показано, что отжиги полученных многофазных покрытий на воздухе при температурах 750°C и выше приводят к росту на их поверхности нанонитей, основными компонентами которых являются никель, кислород и титан. Размеры нанонитей зависят от температуры отжига, при этом диаметры нанонитей могут составлять десятки и сотни нанометров при длине от нескольких до десятков микрон. Экспериментальные и литературные данные подтверждают, что метод ПЭО, в том числе и в сочетании с методами импрегнирования и отжига, представляет интерес для получения как систем нанонитей, закрепленных на оксидно-металлической основе, так и для свободных наноструктур определенного состава.

DOI: 10.7868/S0044185614020132

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для формирования сложных оксидных систем на поверхности металлов и сплавов успешно применяют метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1–12] – анодирование в электролитах при напряжениях искровых и дуговых электрических разрядов. Например, для получения биосовместимых слоев с фосфатами кальция [1, 2], железосодержащих покрытий, поглощающих электромагнитное излучение определенного диапазона длин волн [3] или обладающих ферромагнитными свойствами [4], каталитически активных слоев с оксидами никеля, меди, молибдена [5–8] и др.

В частности, Ni- и Cu-содержащие ПЭО-слои на алюминии и титане, активные в окислении СО в СО₂ при температурах выше 300°C, были получены в электролите Na₃PO₄ + Na₂B₄O₇ + Na₂WO₄ + Ni(CH₃COO)₂ + Cu(CH₃COO)₂ [6, 7]. В этих же работах показано, что дополнительная пропитка покрытий в водном растворе Cu(NO₃)₂ + Ni(NO₃)₂ с последующим отжигом на воздухе при 500°C приводит к увеличению содержания кислородных соединений меди и никеля в модифицированных покрытиях, заметному росту их каталитической активности. Окисление СО в СО₂ в последнем случае наблюдается при температурах выше 150°C. Функциональные свойства подобных сложных оксидных систем на металлах, включающих в со-

став наряду с оксидами обрабатываемого металла оксиды металлов другой природы, зависят от многих факторов, в том числе, от состава и строения их поверхности.

Цель настоящей работы – исследовать термическое поведение на воздухе состава и строения поверхности систем с оксидами никеля и меди на титане как структур, перспективных для применения в катализе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в работе [6], плазменно-электролитическую обработку титановых образцов проводили в гальваностатическом режиме (при плотности тока $i = 0.1$ А/см² в течение 10 мин) в водном электролите, содержащем 0.066 М Na₃PO₄ + 0.034 М Na₂B₄O₇ + 0.006 М Na₂WO₄ + 0.1 М Ni(CH₃COO)₂ + 0.025 М Cu(CH₃COO)₂. Покрытия получали на образцах листового технического титана ВТ1-0 (0.2 Fe, 0.1 Si, 0.07C, 0.04N, 0.12 O, 80 0.01H, Ti > 99.6%, допускается содержание Al до 0.7%) размерами 20 × 20 × 1 мм, или проволоки той же марки диаметром ~1.5 мм. Установка для плазменно-электролитической обработки, условия подготовки и оксидирования образцов, источник тока и другие экспериментальные детали аналогичны описанным в работе [6].

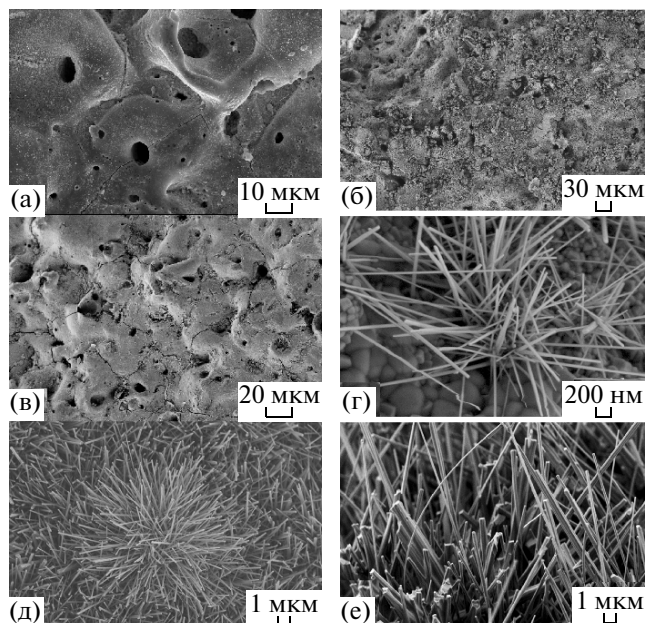


Рис. 1. Поверхность исходного ПЭО-покрытия (а), модифицированного пропиткой и отожженного при 500°C (б), дополнительно отожженного при 650°C (в), 750°C (г), 850°C (д) и 950°C (е).

Дополнительное модифицирование ПЭО-покрытий проводили, как и в [6], путем выдержки образцов с ПЭО-покрытиями в течение 1 ч в водном растворе, содержащем по 1 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Пропитанные образцы подсушивали над электроплитой и отжигали на воздухе в печи (SNOL 7.2/1100) при 500°C в течение 4 часов.

Полученные модифицированные ПЭО-покрытия были дополнительно отожжены на воздухе в течение 1 ч при температурах от 650 до 950°C. При этом образцы помещали в холодную печь, а вынимали после ее естественного остывания до 100–150°C.

Съемки поверхности покрытий с большим разрешением, элементный анализ состава покрытий и нитевидных кристаллов выполнены на электронном микроскопе “ULTRA 55” фирмы Carl Zeiss NTS GmbH (Швейцария), оснащенный специальным детектором.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена морфология поверхности исходных ПЭО-покрытий (рис. 1а), модифицированных Ni- и Cu-содержащих покрытий, отожженных на воздухе при 500°C (б) и затем подвергнутых дополнительно отжигам при 650, 750, 850 и 950°C (в–е). На поверхности исходных (после ПЭО) покрытий чередуются поднятия с порами диаметром до 10 мкм на вершинах и более низкие участки (“долины”) между ними. В долинах хаотично располагаются поры. После модифицирования (пропитка и отжиг при 500°C, рис. 1б) образования на основе компонентов пропиточного раствора заполняют долины, сглаживая рельеф поверхности.

В табл. 1 представлены результаты определения элементного, фазового составов и толщины исходных и модифицированных покрытий. Согласно данным табл. 1 средняя толщина исходных и модифицированных покрытий одинакова. Этот результат подтверждает, что компоненты пропиточного раствора заполняют в основном крупные поры и долины. В отличие от исходных, модифицированные покрытия содержат примерно в 2 раза больше никеля и почти в 4 раза больше меди, а также кристаллические фазы NiO и CuO. Т.е. образовавшиеся за счет пропитки и отжига участки состоят преимущественно из оксидов никеля и меди. Отметим, что как исходные, так и модифицированные Ni- и Cu-содержащие ПЭО-покрытия активны в катализе реакции окисления CO при температурах выше 300–350 и 150–200°C, соответственно [6, 7].

Полученные модифицированные образцы на проволоке были дополнительно отожжены на воздухе в течение 1 ч при температурах 650, 700, 750, 800, 850, 900 и 950°C.

После дополнительного отжига на воздухе при температурах 650 и 700°C имеющаяся в долинах “корка” из компонентов пропиточного раствора,

Таблица 1. Толщина, элементный (данные рентгеноспектрального анализа) и фазовый составы покрытий

Композиция	h , мкм	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %						
			Ni	Cu	P	Ti	O	W	Na
ПЭО/Ti	40 ± 2	TiO_2 (р) TiO_2 (а)	11.9	3.2	8.3	9.5	62.4	1.0	3.7
*ПЭО/Ti	40 ± 2	TiO_2 (р) TiO_2 (а) NiO, CuO	20.8	12.4	4.5	6.2	55.6	0.5	—

* – ПЭО-покрытия, модифицированные путем дополнительной пропитки и отжига на воздухе при 500°C.

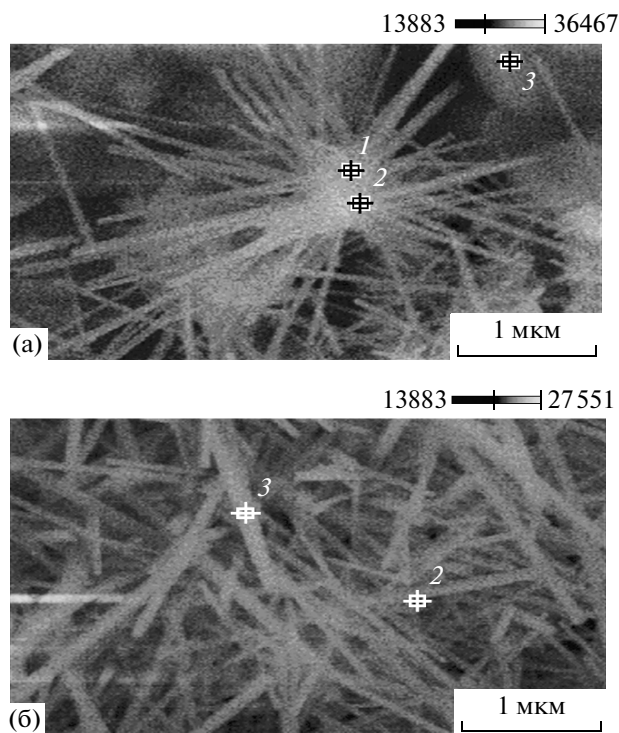


Рис. 2. Определение состава нанонитей на образцах с модифицированными покрытиями, отожженными при 850°C в течение 1 ч.

содержащая оксиды никеля и меди, менее выражена, рис. 1в. По-видимому, вследствие процессов диффузии компоненты “корки” проникают в материал исходного покрытия, образуя соответствующие сплавы. При этом поверхность растрескивается, рис. 1в.

Начиная с температуры отжига ~750°C, на поверхности модифицированных покрытий начинают расти нанонити, рис. 1г. Наиболее часто первоначальный рост нанонитей наблюдается в окрестностях пор и трещин. Но с дальнейшим увеличением температуры отжига они заполняют всю поверхность покрытия, рис. 1д, 1е. Поверхность покрытий, отожженных при 950°C, практически полностью покрыта сплошной “щеткой” нанонитей. В зависимости от температуры отжи-

га нанонити имеют диаметр в десятки и сотни нанометров при длине от нескольких до десятков микрон.

Отметим, что при температурах выше 850°C наблюдаются сколы покрытия, его частичное отслоение от титанового субстрата. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, как с разными значениями коэффициентов термического расширения материала покрытия и титана, так и с интенсивным окислением титана за счет проникновения кислорода воздуха к субстрату основы по образовавшимся трещинам. Последнее показано для ПЭО-покрытий состава $ZrO_2 + TiO_2$ на титане в [10].

Используя энергодисперсионную приставку к микроскопу “ULTRA 55”, был выполнен анализ состава нанонитей с площадок размерами $\sim 50 \times 50 \text{ нм}^2$, рис. 2, и материала основного покрытия (точка 3 на рис. 2а). Полученные данные представлены в табл. 2. Результаты элементного анализа позволяют заключить, что нанонити состоят преимущественно из оксида никеля с примесью соединений титана, фосфора, углерода и алюминия. Нанонити имеют примерно такой же состав, как и материал основного покрытия (основа, табл. 2), за исключением титана. На отожженной поверхности, как и на исходной он отсутствует, но в нанонитях содержится в заметном количестве (5.1–9.6 вес. %), по-видимому, за счет диффузии в растущие нанонити из глубины покрытий.

Отметим, что в ходе анализа определяется состав объема, включающего как нанонити, так и частично материал покрытия. Т.е. связать полученные в данной работе результаты с составом непосредственно нанонитей можно, по-видимому, только качественно.

Из полученных данных (табл. 2) следует, что в составе нанонитей и на поверхности отожженных при 850°C образцов отсутствует медь. Можно предположить, что при повышенных температурах медь с поверхности диффундирует в глубину оксидного покрытия.

Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 1), пропитанные и отожженные при 500°C покрытия содержат кристаллические оксиды никеля, титана и меди. Дальнейший отжиг при более вы-

Таблица 2. Состав нанокристаллов и основного покрытия

Элемент, вес. %	Нанокристаллы				Основа
	Точка 1, Рис. 2 (а)	Точка 2, Рис. 2 (а)	Точка 2, Рис. 2 (б)	Точка 3, Рис. 2 (б)	Точка 3, Рис. 2 (а)
C	1.9	2.1	3.0	3.0	3.5
O	42.9	44.4	41.4	39.6	45.9
Al	2.3	3.0	2.2	1.5	2.2
Si	—	—	—	0.3	—
P	4.6	9.4	3.9	1.5	10.6
Ti	8.4	5.1	9.2	9.6	—
Ni	39.9	36.1	40.3	44.5	37.9

соких температурах приводит к уменьшению сигналов от кристаллических оксидов никеля и меди, росту интенсивности сигналов кристаллического TiO_2 в модификациях рутил и анатаз.

Данные рентгенофазового анализа относятся к системе нанонити-покрытие в целом, и сделать на их основе заключение о фазовом составе нанонитей затруднительно. Анализ элементного состава (рис. 2 и табл. 2) показывает, что основными составляющими нанонитей являются кислород, никель и титан, причем в нанонитях атомные отношения (рассчитанные на основе данных табл. 2), в среднем, составляют $\text{Ni/Ti} \approx 4.2$, а $\text{O/Ti} \approx 16.8$. Возможно, нанонити содержат сложное кислородное соединение никеля и титана.

Таким образом, отжиг на воздухе модифицированного оксидами никеля и меди ПЭО-покрытия на титане при температурах 750°C и выше приводит к росту на его поверхности нанонитей, основными компонентами которых являются никель, кислород и титан. Размеры нанонитей зависят от температуры отжига, при этом диаметры нанонитей могут составлять десятки и сотни нанометров при длине от нескольких до десятков микрон.

Заполняя поверхность, нанонити существенно увеличивают активную поверхность образцов, что важно, например, для катализа. Т.к. нанонити включают в свой состав либо оксиды никеля (преимущественно) и титана, либо сложные двойные оксиды никеля и титана, они могут быть каталитически активны в окислительно-восстановительных реакциях. Катализаторы на основе нанонитей оксида никеля, закрепленных на оксидно-титановой основе перспективны для применения в процессах конверсии органических соединений. В частности, недавно немецкими коллегами показано, что исследуемые в данной работе модифицированные системы $\text{NiO} + \text{CuO/TiO}_2/\text{Ti}$ каталитически активны в реакции конверсии нафталина [13].

Согласно полученным данным по температурной устойчивости полученных систем, они могут применяться при температурах до 800°C . При более высоких температурах наблюдается отслаивание отдельных участков покрытий от титановой основы.

С другой стороны, установленное явление роста нанонитей на поверхности модифицированных ПЭО-покрытий может быть применено для получения свободных нанонитей путем их механического отделения от оксидной основы.

Отметим, что при исследовании температурного поведения Ni- и Cu-содержащих ПЭО-слоев, полученных на титане по такой же, как и в данной работе схеме (электролит, условия формирования), но без дополнительной операции пропитки, после отжига на воздухе при температурах до 900°C не наблюдали на поверхности роста нанонитей [9]. В то же время, отдельные нанообразования в виде нанополосок, состоящих преимущественно

из Zr и Ti, наблюдали на поверхности покрытий, сформированных на титане в электролите, содержащем $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, после ПЭО [10]. На поверхности покрытий, сформированных на титане методом ПЭО в электролите с Na_2SiO_3 и затем пропитанных в растворе нитрата марганца с последующим отжигом на воздухе при температуре 500°C , присутствуют нанонити [11]. Последние не обнаружены после отжигов при $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Т.е. нанонити, состоящие, по-видимому, из оксидов марганца, образуются и стабильны в определенном интервале температур. Образование наностержней наблюдали и на поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в электролите-суспензии на основе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NiO}$ с добавлением ПАВ $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$ и без, после отжига на воздухе в течение 24 ч [12].

Таким образом, полученные в данной работе и имеющиеся литературные данные подтверждают, что метод ПЭО, в том числе и в сочетании с операциями пропитки и отжига, представляет интерес как для формирования наноструктур, закрепленных на оксидно-металлической основе, так и для получения свободных нанообразований определенного состава. Выяснение условий образования наноструктур заданного строения и состава, используя описанный в сообщении подход, требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishizawa H., Ogino M.* // J. Biomed. Mater. Res. 1995. V. 29. № 1. P. 65.
2. *Song W.H., Ryu H.S., Hong S.H.* // J. Biomed. Mater. Res. 2009. V. 88A. № 1. P. 246.
3. *Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292.
4. *Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукианчук И.В. и др.* // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
5. *Patcas F., Krysmann W.* // Appl. Catalysis A: General. 2007. V. 16. P. 240.
6. *Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 31. № 2. С. 281.
7. *Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1787.
8. *Liu D.J., Jiang B.L., Zhai M., Li Q.* // Eco-materials proc. and design XII Book Series: Materials Science Forum. 2011. V. 695. P. 21.
9. *Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П., Малышев И.В.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 1957.
10. *Руднев В.С., Малышев И.В., Лукианчук И.В., Курявый В.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 391.
11. *Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 2. С. 173.
12. *Васильева М.С., Руднев В.С.* // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 4. С. 557.
13. *Wiedenmann F., Hein D., Krumm W.* // Proc. of the 18-th European Biomass Conf. and Exhibition. France, Lyon. 03–07 May, 2010. P. 704.