ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2014, том 50, № 4, с. 411–419

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.23:546.28:66.097.5

# ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2014 г. М. С. Васильева<sup>1, 2</sup>, А. П. Артемьянов<sup>1</sup>, В. С. Руднев<sup>1, 2</sup>, Н. Б. Кондриков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное учреждение ВПО Министерства образования и науки Российской федерации Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, д. 8, Россия <sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток-22, Проспект 100-лет Владивостоку, 159 Институт химии ДВО РАН, Россия е-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.12.2013 г.

Исследованы элементный и фазовый составы, морфология поверхности и параметры пористой структуры оксидных покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в водных силикатных электролитах. Покрытия изучены рентгеноспектральным методом, рентгенофазовым анализом, электронной микроскопией и методом адсорбции паров воды. Параметры пористой структуры покрытий зависят от времени формирования покрытий, состава электролита и дополнительной термической обработки.

DOI: 10.7868/S0044185614040184

### **ВВЕДЕНИЕ**

В связи с интенсивным развитием гетерогенных каталитических процессов остается актуальной проблема создания и исследования катализаторов, обладающих высокой активностью, развитой величиной удельной поверхности, термостойкостью, способных сохранять указанные характеристики в условиях эксплуатации. Для увеличения поверхности работающего катализатора, предотвращения рекристаллизации и спекания активного компонента при высоких температурах, удлинения срока работы катализатора, а в ряде случаев стабилизации его в определенной химической форме, большой интерес представляет использование нанесенных каталитических систем.

Одним из путей повышения термостойкости катализаторов является применение каталитических систем на металлической основе, благодаря чему значительно увеличивается скорость теплоотвода [1]. Для формирования оксидных систем на металлической основе используют термические, химические и электрохимические способы [2]. Определенные перспективы в электрохимическом синтезе оксидных структур нужного химического состава открывает метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который позволяет формировать оксидные покрытия, имеющие хорошее сцепление с металлической основой. Варьируя условия процесса, состав электролита, можно получать покрытия, различные по составу, пористости, толщине и другим физико-химическим свойствам [3]. В последние годы ведутся работы по применению плазменно-электролитического метода для получения как носителей каталитически активных структур [4], так и для получения непосредственно катализаторов различных процессов [5–7].

Одним из широко используемых носителей материалов для ряда металлических и металлоксидных катализаторов является кремнезем (SiO<sub>2</sub>), что обусловлено его высокой площадью поверхности, каталитической инертностью, высокой дисперсионной способностью по отношению к нанесенным каталитическим частицам и стабилизирующим эффектом при различии коэффициентов температурного расширения носителя и тонкослойного покрытия [8, 9].

На вентильных металлах оксидные слои с высоким содержанием кремния, с развитой поверхностью и пористой структурой формируют методом ПЭО в водных электролитах на основе метасиликатов щелочных металлов, например,  $Na_2SiO_3$  [3, 10–12]. Полученные методом ПЭО в силикатном электролите оксидные слои на титане обладают высоким влагопоглощением, что вероятно связано, как с их высокой пористостью, так и с гидрофильностью кремнезема [8, 12].

Серия	Состав электролита	<i>t</i> , мин	Отжиг
A1		15	_
A2		20	_
A3	$0.1 \text{ M} \text{ N}_2 \text{ SiO}$	25	_
<b>B</b> 1	$0.1 \text{ Wi} \text{ Na}_2 \text{SIO}_3$	15	+
B2		20	+
B3		25	+
C1		15	+
C2	0.1 M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 20 г/л MnO <sub>2</sub>	20	+
C3		25	+

Таблица 1. Обозначения образцов в зависимости от условий их получения

Строение растворов силикатов натрия в воде рассматривают либо как лиофильных коллоидных систем, либо как истинных равновесных растворов неорганических полимеров, способных взаимодействовать с добавляемыми наполнителями с образованием комплексов и мицелл [8]. Попадая в канал плазменных разрядов, такие силикатные частицы под действием высоких локальных температур и давления могут сплавляться с другими компонентами электролита и встраиваются в растущую оксидную пленку с образованием оксидных кремнийсодержащих соединений. Электролитысуспензии на основе водного раствора силиката натрия используют также для получения оксидных пленок на металлах с включенными частичками оксидов различных металлов [13–16].

Перспективной и широко исследуемой каталитической системой является  $MnO_x/SiO_2$ , структура и свойства которой определяются межфазными взаимодействиями, зависящими от процедуры приготовления, содержания марганца и температурного режима. Например, авторами [17] было показано, что на кремнеземе происходит адсорбция соединений  $Mn^{2+}$ , при этом последующая обработка в высокотемпературном режиме позволяет получить высокодисперсные структуры, включающие  $MnO_x$ -частицы, с одновременным изменением кристаллической структуры кремнийсодержащей матрицы: аморфный силикагель переходит в кристаллическую форму альфа-кварц.

Очевидно, что различные взаимодействия кремнезема и активных компонентов, термическое воздействие будут оказывать влияние не только на химический состав, но также на строение и пористость поверхности, от которых в значительной степени зависит каталитическая активность нанесенных оксидных катализаторов. Пористая структура покрытия обеспечивает оптимальные условия для протекания каталитической реакции по всей толщине покрытия, то есть равнодоступность всех участков реакционной поверхности. Изучение пористости важно в каталитических процессах для оценки влияния внутренней диффузии на их скорость, а также для синтеза оптимальных структур в производстве катализаторов, строительных и теплоизолирующих материалов, наполнителей, адсорбентов для газовой хроматографии.

Таким образом, в силикатсодержащих электролитах на титане методом ПЭО формируются покрытия, содержащие значительное количество кремния. Кремний концентрируется во внешней части покрытий в виде аморфного оксида кремния с высокой пористостью и влагопоглощением. Учитывая эти факты, такие электролиты могут быть перспективными для получения как носителей SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ti, так и непосредственно каталитически активных систем. Однако параметры пористой структуры кремнийсодержащих покрытий на титане, их термическое поведение, в литературе практически не описаны.

Целью данной работы являлось исследование пористой структуры поверхности кремнийсодержащих оксидных покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электроды для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового титана марки BT1 0 в виде пластинок размером  $2.2 \times 2.2 \times 0.4$  см<sup>2</sup>. Образцы химически полировали в смеси концентрированных кислот HF : HNO<sub>3</sub> = = 1:3 при 60–80°C в течение 2–3 с и промывали дистиллированной водой.

Электрохимическая ячейка, в которой проводили процесс ПЭО, представляет собой стакан из термостойкого стекла, объемом 0.5 л. Внутри стакана находится полый катод из нержавеющей стали, выполненный в виде змеевика, служивший одновременно холодильником. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки.

Обработку проводили в гальваностатических условиях при постоянной плотности тока  $i = 0.1/A \text{ см}^2$  в течение 15; 20; 25 мин в 0.1 М Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, в том числе и с добавлением 20 г/л коммерческого порошка MnO<sub>2</sub>, как и в работе [16]. Для приготовления электролитов использовали соответствующие коммерческие реактивы марок "хч" и дистиллированную воду. В качестве источника питания использовали тиристорный агрегат TEP4-63/460H с однополярной импульсной формой тока. После оксидирования образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

В ряде случаев ПЭО-слои подвергались отжигу на воздухе в течение 5 часов при температуре 500°С. Время и температуру отжига выбирали исходя из ранее полученных данных [5, 12]. В зависимости от состава электролита, времени оксидирования и дальнейшей их термической обработки были получены серии образцов, приведенные в табл. 1. Фазовый состав образцов был определен методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.0 (Си<sub>кα</sub>-излучение).

Для исследования пористой структуры ПЭО-покрытий поверхностный слой ПЭО-образцов механически снимали (соскабливали) с помощью скальпеля, взвешивали на аналитических весах и помещали в бюкс.

Изотермы адсорбции снимали с использованием собранной в лаборатории изопиестической установки, в которую помещали предварительно высушенные образцы. Измерения проводили при  $25^{\circ}$ С. Давление паров воды в установке регулировали с помощью раствора серной кислоты соответствующей концентрации. Истинное значение  $P/P_s$  определяли, исходя из равновесных значений концентрации [18]. Величины адсорбции рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{q_1 - q_0}{18q_0},\tag{1}$$

где a — величина адсорбции, моль/г;  $q_0$  — масса высушенного сорбента, г;  $q_1$  — масса сорбента с адсорбированными парами воды, г.

Объем пор  $W_0$  (см<sup>3</sup>/г) определялся по формуле:

$$W_0 = a_{\max} V_0, \tag{2}$$

где  $V_0$  – молярный объем жидкой воды, см<sup>3</sup>/моль;  $a_{\max}$  – максимальное количество адсорбированной воды, моль/г.

Величины удельной поверхности полученных покрытий были рассчитаны методом Киселева по изотермам адсорбции и десорбции паров воды [19]. Расчет, проведенный для области капиллярной конденсации, позволяет определить удельную поверхность адсорбционной пленки, которая в данном методе предполагается равной удельной поверхности пористого образца. Уравнение для определения удельной поверхности пленки s', на которой начинается капиллярная конденсация, имеет следующий вид:

$$s' = \frac{1}{\sigma} \int_{a_h}^{a_s} A_a da, \qquad (3)$$

где  $\sigma'$  — поверхностное натяжение жидкости, пар которой адсорбируется;  $a_s$  — количество адсорбированного вещества при насыщении, т.е. при  $P/P_s = 1$ , моль/г;  $a_h$  — количество адсорбированного вещества в начале капиллярной конденсации, s' — поверхность,  $m^2/\Gamma$ ;  $A_a$  — дифференциальная работа адсорбции, Дж/моль. Дифференциальная работа адсорбции рассчитывалась по уравнению:

$$A_{\rm a} = RT \ln P_{\rm s}/P,\tag{4}$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль K); T — температура, K. **Таблица 2.** Фазовый состав поверхности покрытий, полученных в водном электролите с 0.1 M  $Na_2SiO_3$  и 20 г/л MnO<sub>2</sub> после прокаливания в течение 5 ч при 500°C

Образцы серии С	Фазовый состав поверхности
C1	$Mn_2O_3$ , $MnO_2$ ,
CI	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> (рутил)
63	$Mn_2O_3, Mn_2SiO_4, Mn_3O_4,$
C2	$Mn_3Mn_2(SiO_4)_3$
Cl	$Mn_2O_4, Mn_2SiO_4,$
CS	$MnO_2$ , $Mn_3O_4$

Значения средних радиусов пор  $r_{cp}$  в образцах рассчитывали из дифференциальных кривых распределения объема пор по радиусам полученных их изотерм десорбции паров воды. Объемы пор, заполненных при данном равновесном давлении паров воды, определялись по формуле:

$$V = aV_0. \tag{5}$$

Средний радиус пор рассчитывался по уравнению Томсона-Кельвина:

$$r_{\rm cp} = \frac{2\sigma V}{RT \ln P_s/P},\tag{6}$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение воды, 71.96 × × 10<sup>-7</sup> Дж/см<sup>2;</sup>, *V* – молярный объем воды, см<sup>3</sup>/моль; *T* – температура, К; *P<sub>s</sub>* – давление насыщенных паров воды, мм рт. ст.; *P* – равновесное давление паров воды, мм рт. ст.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные испытания показали, что кремнийсодержащие слои серии А устойчивы во времени: состав и масса образцов не изменялись при сушке их на воздухе. В то же время масса кремнийсодержащих слоев, сформированных в силикатном электролите с добавлением оксида марганца, непрерывно изменялась, очевидно, вследствие химической лабильности соединений марганца в поверхностной фазе и их реакций с кислородом воздуха. Для стабилизации состава оксидно-марганцевых структур образцы были подвергнуты термической обработке в течение 5 ч при температуре 500°С, после чего масса высушенных образцов оставалась постоянной при хранении на воздухе (образцы серии С). По данным рентгенофазового анализа исследуемые поверхностные структуры после прокаливания содержат в основном кислородные соединения марганца и кремния (табл. 2).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 50 № 4 2014



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции–десорбции паров воды на образцах покрытий, полученных при разном времени оксидирования, мин: *1* – 15; *2* – 20; *3* – 25. а) – образцы серии А; б) – образцы серии В; в) – образцы серии С. *1*, *2*, *3* – ветви адсорбции; *I*', *2*', *3*' – ветви десорбции.

Согласно данным элементного анализа (табл. 3) покрытия, сформированные в силикатном электролите, включают в состав до 10 ат. % углерода, 67 ат. % кислорода, 22 ат. % кремния и около 5 ат. % титана. Отжиг кремнийсодержащих образцов (серия В) незначительно влияет на элементный состав поверхностных слоев: уменьшается содержание углерода, повышается содержание титана и кислорода. Марганецсодержащие образцы (серия С), отличаются более низким содержанием кремния и кислорода за счет включения до 15 ат. % Мп. Во всех случаях элементный состав поверхностных слоев исследуемых образцов не зависит от времени оксидирования.

Общий объем пор, удельная поверхность и средний радиус преобладающих пор кремнийсодержащих покрытий были определены методом адсорбции паров воды.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции и десорбции паров воды на образцах серии A, B, C в диапазоне  $P/P_s$  от 0 до 1.

На изотермах адсорбции паров воды для всех образцов (рис. 1a, 1б, 1в) можно выделить три участка. Первый участок отвечает возрастанию адсорбции за счет накопления вещества в поверхностной фазе. Второй участок при значениях относительного давления пара воды от 0.2-0.3 до 0.6 соответствует адсорбции паров воды с образованием монослоя и соответствует незначительному росту адсорбции. На третьем участке при  $P/P_s$  больше 0.7 наблюдается заметное возрастание адсорбции, что обусловлено капиллярной конденсацией паров воды в порах поверхностной фазы.

Из рис. 1 видно, что с увеличением времени оксидирования от 15 до 20-25 мин адсорбционная емкость по отношению к парам воды возрастает. Для всех образцов наблюдается гистерезис между адсорбционной и десорбционной ветвями цикла. Существование гистерезиса обусловлено не только особой конфигурацией пор, в которых не совпадают радиусы кривизны поверхности жидкой фазы при адсорбции и десорбции паров, но и специфической адсорбцией паров за счет связывания молекул воды с оксидами кремния в аморфной поверхностной фазе и образования гидратированных форм оксидов кремния  $xSiO_2 \cdot yH_2O$ . Это подтверждается тем, что десорбционные ветви не приходят к точке нулевой адсорбции, что показывает остаточное содержание воды в поверхностном слое.

Количества необратимо адсорбированной воды составляют для образцов  $A_1$ ;  $A_2$ ;  $A_3$  6.0; 7.0; 4.0 ммоль/г, соответственно. Гистерезис заметно выражен для образца A1 (рис. 1а) и обусловлен, вероятно, существованием значительного количества микропор в данном образце.

Термическая обработка кремнийсодержащих образцов заметно уменьшает адсорбцию паров

Таблица 3. Элементный состав кремнийсодержащих образцов на титане

Обра-	Элементный состав, ат. %					
зец	С	0	Na	Si	Ti	Mn
A1	9.6	63.6	1.2	22.5	3.1	_
A2	7.9	64.5	1.2	22.2	4.1	—
A3	4.6	67.3	1.0	22.2	4.9	—
<b>B</b> 1	2.6	68.7	0.6	19.2	8.4	—
B2	0	69.7	0.9	21.8	7.4	—
B3	0	69.3	0.8	22.1	6.9	—
C1	4.4	62.8	1.6	14.7	3.8	12.7
C2	4.9	60.4	2.3	14.5	2.2	15.5
C3	5.1	60.1	2.4	14.5	2.3	15.7

воды (образцы серии В) по сравнению с образцами серии А (рис. 16). Это согласуется с полученными ранее данными [12] и объясняется уменьшением пористости покрытий и изменением природы поверхности отожженного силикагеля после удаления большинства силанольных групп, которые являются адсорбционными центрами за счет образования водородных связей с молекулами воды. Так, например, для образца В1 наблюдается уменьшение предельной адсорбции воды в 1.6 раза; для образца В2 – в 1.9; для образца В3 – в 1.6 раза по сравнению с величинами адсорбции на соответствующих образцах серии А.

Введение оксидов марганца в кремнийсодержащие покрытия и последующая термическая обработка также приводят к резкому уменьшению адсорбции паров воды (образцы серии С, рис. 1в). Предельная адсорбция воды в данном случае уменьшается для образца С1 в 7 раз; для образца С2 – в 6 раз; для образца С3 – в 8.8 раз по сравнению с соответствующими образцами серии А. Очевидно, внедрение марганца в структуру силикатного покрытия понижает гидрофильность поверхности, что приводит к понижению предельной адсорбции воды.

Было обнаружено, что при введении оксидов марганца в состав кремнийсодержащих покрытий изотермы адсорбции—десорбции паров воды на соответствующих образцах имеют форму отличную от обычной, а именно десорбционная ветвь расположена ниже адсорбционной ветви (рис. 1в). Это можно объяснить вкладом эффекта хемосорбции воды на оксидах марганца, в результате чего при адсорбции на такой поверхности могут образоваться новые гидратированные формы  $MnO_x \cdot nH_2O$ , и последующая десорбция воды происходит уже с гидратированной поверхности. Таким образом, характер поверхности является

Таблица 4.	Параметры	пористой	структуры	образцов
------------	-----------	----------	-----------	----------

Серии образцов		<i>t</i> , мин	$W_0$ , cm <sup>3</sup> /r	<i>r</i> <sub>ср</sub> , нм	$S_{\rm yg},{\rm m}^2/{\rm f}$
А	A1	15	0.140	25	50
	A2	20	0.180	40	75
	A3	25	0.220	110	75
В	B1	15	0.090	4	26
	B2	20	0.100	5	45
	B3	25	0.140	7	41
С	C1	15	0.020	2	7
	C2	20	0.030	2	12
	C3	25	0.025	4	9

Примечание.  $W_0$  – объем пор, см<sup>3</sup>/г;  $r_{\rm cp}$  – средний эффективный радиус пор, нм;  $S_{\rm yg}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

различным в прямом процессе адсорбции и обратном процессе десорбции паров воды.

Рассчитанные по формулам 2–6 параметры пористой структуры изученных образцов приведены в табл. 4. Величины удельной поверхности имеют наибольшие значения для образцов серии А и наименьшие для образцов серии С, и в последнем случае практически не зависят от времени оксидирования.

Для образцов серии A с увеличением времени оксидирования происходит увеличение объема и преобладающего радиуса пор. Подобная динамика изменения средних радиусов пор покрытий может объясняться тем, что при большей длительности процесса происходит увеличение мощности электрических разрядов и, соответственно, расширение каналов пробоев в структуре образующихся покрытий.

Из распределения объема пор по радиусам (рис. 2) следует, что средние радиусы пор на образце A1, полученном в силикатсодержащем электролите в течение 15 мин, заметно меньше, чем на других образцах серии А. Средний радиус пор составляет 25 нм (табл. 4), что позволяет от-



Рис. 2. Распределение объема пор по радиусам для образцов серии А.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 50 № 4 2014



**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности покрытий на титане, сформированных в силикатном электролите (серия A) при времени оксидирования, мин: a) -15; 6) -20; в) -25.

нести эти поры к разряду мезопор по классификации пористых структур [19]. Это подтверждается также значительным гистерезисом адсорбционно-десорбционного цикла для данного образца (рис. 1а), поскольку известно, что микропоры затрудняют десорбцию воды и приводят к возникновению существенного гистерезиса в процессах адсорбции—десорбции.

Для образцов серии A<sub>2</sub> и A<sub>3</sub> средние эффективные радиусы пор составляют 40 и 110 нм (табл. 4). Поры такого размера могут быть отнесены к разряду мезопор и макропор, соответственно [19]. Достаточны высокие значения удельной поверхности образцов А2 и А3, очевидно, обусловлены высокой пористостью покрытий и формированием вторичной структуры — системы микропор.

Как видно из табл. 4, температурная обработка существенно влияет на пористую структуру покрытий: общий объем и эффективный радиус пор образцов серии В заметно уменьшаются по сравнению с кремнийсодержащими покрытиями, не подвергнутыми температурной обработке (серия А). Данные изменения очевидно, обусловлены, перестройкой кристаллической структуры кремнезема при термической обработке. Термическая обработка образцов приводит также к уменьшению их удельной поверхности в 2–3 раза. Подобное изменение пористой структуры силикатных носителей при отжиге было описано в работе [20].

Сопоставление полученных данных пористых структур кремнийсодержащих поверхностных слоев показывает, что введение оксида марганца в состав силикатного электролита также приводит к заметному изменению пористой структуры поверхностных кремнийсодержащих слоев.

Для образцов серии С общий объем пор и удельная поверхность значительно меньше, чем на исходных силикатных покрытиях и силикатных покрытиях после термической обработки (серии А и В). Эффективный радиус пор для марганецсодержащих покрытий существенно уменьшается по сравнению с радиусами пор исходных силикатных покрытий и эти поры можно отнести к области промежуточной между микро- и мезопорами, к так называемому разряду субмикропор. Подобное изменение структурных параметров покрытий очевидно связано с тем, что введение частиц диоксида марганца в силикатный электролит влияет на пористую структуру образующихся силикатных покрытий в процессе оксидирования. Можно предположить, что оксиды марганца образуют новую фазу в структуре исходной матрицы кремнийсодержащего покрытия, или происходит частичная блокировка пор по механизму "пробка" отдельных пор частицами оксида марганца. При этом полностью блокируется большая часть микропор и значительно уменьшаются радиусы мезопор, что приводит к существенному сокращению удельной поверхности образцов покрытий.

По всей совокупности параметров пористой структуры, формирующиеся покрытия образцов  $A_2$  и  $A_3$  могут быть отнесены к неоднороднопористым образованиям, которые сочетают достаточно высокую рабочую поверхность с развитой системой крупных транспортных пор и вторичной системой микропор. Следовательно, использование формируемых покрытий в качестве подложек для нанесения каталитически активных соединений позволит получить каталитические системы с



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности покрытий на титане, сформированных в силикатном электролите и отожженных (серия B) при времени оксидирования, мин: a), (5) - 15; b), (r) - 20; д), e) - 25.

развитой поверхностью и пористой структурой, что обеспечивает достаточно высокую эффективность в каталитических гетерогенных реакциях.

На рис. 3–5 представлены СЭМ-изображения поверхности кремнийсодержащих оксидных слоев на титане.

На поверхности образцов, сформированных в силикатном электролите (серия А), наблюдаются кораллообразные структуры с ярко выраженным рельефом (рис. 3а). На поверхности наблюдаются конгломераты диаметром 15–20 мкм и мелкие несферичные частицы неправильной формы диаметром 100–200 нм. С увеличением времени формирования образцов происходит некоторое изменение строения поверхности образцов – диаметр конгломератов уменьшается до 10–15 мкм, формируются новые поры.

На рис. 4 представлены снимки поверхностей образцов серии В. Видно, что термическая обработка образцов приводит к значительному изменению структуры поверхности. Объемные кораллообразные структуры не наблюдаются, поверхность несколько сглаживается, отчетливо наблюдается пористая структура поверхности, на поверхности образцов после отжига появляются трещины шириной 150-200 нм. Число видимых пор и их размер несколько возрастают с увеличением времени формирования покрытий. На поверхности образца серии В1 наблюдаются крупные поры, размер которых составляет 2–5 мкм, мелкие цилиндрические поры диаметром 150-800 нм. При увеличении времени оксидирования до 20 мин (серия В2) на поверхности образца размер крупных пор возрастает до 6-8 мкм, диаметр мелких



**Рис. 5.** СЭМ-изображения поверхности покрытий на титане, сформированных в силикатном электролите с добавлением 20 г/л MnO<sub>2</sub> и отожженных (серия C) при времени оксидирования, мин: a), (5) - 15; b), (r) - 20; d), e) - 25.

пор составляет 300-800 нм (рис. 4в, 4г). Следует отметить, что с увеличением времени формирования увеличивается также глубина пор и их строение. На рис. 4г, 4е отчетливо видно, что поверхность внутри больших пор имеет развитую структуру и унизана сеткой мелких пор.

Структура кремнийсодержащих образцов с включениями соединений марганца значительно отличается от чисто кремнийсодержащих покрытий. Поверхность марганецсодержащих структур имеет менее выраженный рельеф, пористость заметно уменьшается.

На поверхности образца серии C1 присутствуют поры в основном крупного размера (5–10 мкм) и трещины шириной 2–3 мкм (рис. 5а, 5б). Кроме то-

го наблюдаются конгломераты размером 5–7 мкм и мелкие частички размером 0.5-1 мкм. При увеличении времени формирования образцов до 20 и 25 мин строение покрытий при небольших увеличениях изменяется незначительно (рис. 5в, 5д). Структура поверхности образцов серии C2 и C3 также пористая и покрыта трещинами, размер крупных пор составляет 7–10 мкм, ширина трещин 1–2 мкм. Так же присутствуют конгломераты размером 3–10 мкм и мелкие частицы размером 0.5–1 мкм. При больших увеличениях (рис. 5г, 5е) на поверхности марганецсодержащих образцов явно видны вискеры.

Следовательно, можно отметить корреляцию между пористой структурой покрытий, определенной методом адсорбции воды, и строением поверхности, исследованных с помощью растро-

вой микроскопии. Так, увеличение времени формирования образцов в большинстве случаев приводит к увеличению размеров и числа видимых пор, а также получению более развитой поверхности, что согласуется с изменением параметров пористости покрытий. Термическая обработка образцов, также сопровождающаяся изменением параметров пористости покрытий, приводит к заметному изменению их рельефа, сглаживанию поверхности, уменьшению числа и размеров видимых пор, что особенно выражено в случае марганецсодержащих покрытий.

Таким образом, в настояшей работе изучены состав, строение поверхности и параметры пористой структуры кремний- и марганецсодержащих оксидных структур, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане. Показано, что с увеличением времени оксидирования увеличиваются общий объем пор, эффективный радиус пор и удельная поверхность покрытий, формируемых в силикатном электролите. Термическая обработка на воздухе кремнийсодержащих оксидных слоев и введение оксидов марганца в силикатную матрицу при выбранных условиях эксперимента изменяет пористую структуру покрытия: приводит к уменьшению удельной поверхности, общего объема пор и среднего радиуса пор.

Авторы статьи выражают благодарность сотруднику Института химии ДВО РАН Кайдаловой Т.А и сотруднику лаборатории электронной микроскопии Школы естественных наук ДВФУ Смирнову И.С. за помощь при проведении исследований.

Исследование выполнено при поддержке Программы "Научный фонд" ДВФУ, Проект № 12-03-13003-13/13 и Государственного задания Министерства образования и науки РФ, код проекта - 179.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.М., Бурместров С.В. Применение катализаторов на металлических носителях в катализе. Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1975. С. 140.

- 2. Meille V. // Appl. Catalysis A. 2006. V. 315. P. 1.
- 3. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
- 4. *Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al.* // Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639.
- 5. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A.Yu. et al. //Appl. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 1239.
- 6. *Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 4. P. 1211.
- Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catalysis A. 2007. V. 316. P. 240.
- 8. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 712 с.
- 9. *Крылов О.В.* Технология катализаторов / Под ред. Мухленова И.П. 3-е изд. Л.: Химия, 1989. С. 52.
- Zhang W., Du K., Yan C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. № 16. P. 5216.
- 11. *Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I. et al.* // Prot. Met. 2006. V. 42. № 3. P. 272.
- Васильева М.С., Руднев В.С., Скляренко О.Е. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 8. С. 1247. [Vasil'eva M.S., Rudnev V.S., Sklyarenko O.E. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. № 8. Р. 1557.]
- Malyshev V.N., Zorin K.M. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. № 5. P. 1511.
- Arrabal R., Matykina E., Viejo F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. № 21. P. 6937.
- 15. *Matykina E., Arrabal R., Monfort F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. № 5. P. 2830.
- 16. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 521. [Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Korotenko I.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 5. Р. 593.]
- Nohman A.K.H. // Chemical Monthly. 2004. V. 135. № 3. P. 269.
- 18. *Перельман В.И.* Краткий справочник химика. 7-е изд. М.: Химия, 1964. 622 с.
- 19. Adsorption, Surface Area and Porosity / Ed. Gregg S.J., Sing K.S.W.: London: Academic Press INC., 1982.
- Matsuda A., Matsuno Y., Tatsumisago M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2001. V. 20. P. 129.