

УДК 546.74:66.094.1

ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОЙ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА НАНОСЛОЯ TiC

© 2019 г. Е. Г. Земцова*, П. Е. Морозов, Б. Н. Семенов Н. Ф. Морозов, В. М. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
*e-mail: ezimsova@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 августа 2018 г.
После доработки 3 сентября 2018 г.
Принято к печати 6 сентября 2018 г.

Изучены особенности подготовки поверхности пористого никеля для осуществления химических процессов поверхностного наноструктурирования дисперсной фазы TiC на поверхности никеля.

Ключевые слова: композит, пористый никель, поверхность, нанослой, карбид титана

DOI: 10.1134/S0044460X1901027X

В настоящее время активно развивается направление в химии, связанное с синтезом и изучением организованных, но неупорядоченных структур [1]. Фактически при решении задачи создания новых высокоорганизованных твердых соединений приходится решать проблему выбора и реализации определенного типа структурной организации, а не просто проблему метода синтеза [2, 3]. Исходя из вышеизложенного изучение организованных, но неупорядоченных структур является одним из перспективных направлений развития химии и химического материаловедения [1].

Целью данной работы являлось исследование условий химической подготовки поверхности наночастиц никеля для проведения поверхностных химических реакций синтеза нанослоя титануглеродных групп на поверхности никеля. Следует отметить, что поверхностные химические реакции на поверхности никеля при синтезе нанослоя TiC ранее не изучались. Актуальность изучения таких реакций связана с получением новых композиционных материалов на основе никелевой матрицы. Для получения металлической (никель) матрицы мы посчитали целесообразным использовать в качестве исходного реагента аморфный

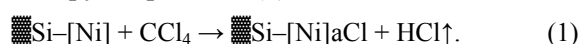
гидроксид никеля(II). Для получения ультрадисперсного металлического порошка никеля использовали метод химического диспергирования [4]. Данный способ синтеза включает в себя две стадии: осаждение гидроксидов металлов из растворов солей щелочью при постоянном pH [5] и последующее восстановление водородом полученных кислородсодержащих продуктов. Установлено, что металлизацию следует проводить непосредственно из гидроксида никеля, так как он обладает большей удельной поверхностью, чем оксид никеля, и, следовательно, дисперсность металлических порошков будет выше. Получение в результате осаждения аморфного гидроксида никеля было подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

В результате восстановления при указанных условиях, по данным рентгенофазового анализа, ультрадисперсный порошок представляет собой металлический никель. Фазы оксидных соединений никеля рентгенографически не обнаружены, что позволяет сделать вывод о том, что полностью восстановленный металлический ультрадисперсный порошок никеля с минимальным размером частиц можно получить восстановлением Ni(OH)₂ в течение 60 мин при 200°C (табл. 1).

Таблица 1. Средний размер частиц ультрадисперсного порошка никеля, полученного при различных условиях

Условия восстановления		$d_{\text{ср}}$, нм
температура, °C	время, мин	
200	60	20
300	60	50
500	60	50

В работе в качестве объектов исследования на которых изучались поверхностные химические реакции были использованы пластины монокристаллического кремния размером 5×5 см марки КДБ-7.5 с ориентацией (100) с напыленным на него слоем металлического никеля (толщина слоя никеля ~ 100 нм) в качестве модельных образцов и частицы дисперсного никеля, полученного по методике описанной выше. Наночастицы дисперсного никеля имели следующие характеристики: размер – 20 нм, удельная поверхность – $7 \text{ м}^2/\text{г}$. Поскольку поверхность частиц никеля всегда окислена и неизвестна толщина этого оксидного слоя, то первоначально был выбран реагент для очистки поверхности от окисного слоя. В качестве хлорирующих агентов были исследованы пары CCl_4 в токе аргона при 350°C и раствор SOCl_2 при 30°C . Установлено, что четыреххлористый углерод является наиболее эффективным реагентом для удаления оксидного слоя и получения активных для последующих поверхностных реакций функциональных групп [реакция (1)] .



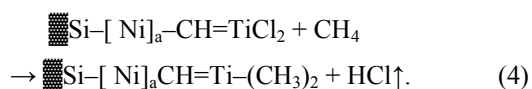
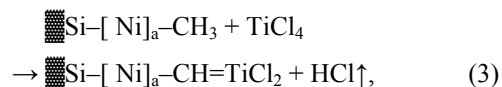
где Si – подложка кремния; $\text{Si}[\text{Ni}]$ – подложка кремния с нанесенным слоем никеля; $\text{Si}[\text{Ni}]_a\text{Cl}$ – подложка кремния с нанесенным никелем и функциональными хлоридными группами после проведения реакции хлорирования (1).

Для уточнения режимов нанесения нанослоя карбида титана использовали модельные образцы, представляющие собой пластины монокристаллического кремния с напыленным на него слоем чистого титана. При проведении химических реакций на поверхности их протекание зависит от температуры и времени пребывания кремния в реакционной зоне. Отметим, что реакции протекают в интервале $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Использованный нами газофазный метод синтеза нанослоя титануглеродных групп методом ML-ALD [6, 7]

Таблица 2. Значения углов смачивания водой (θ) для образцов кремния со слоем никеля с различными функциональными группами: OH, OCH_3 , TiC

Номер измерения	Угол смачивания водой, град		
	$\text{Si}[\text{Ni}]\text{OH}$	$\text{Si}[\text{Ni}]\text{OCH}_3$	$\text{Si}[\text{Ni}]\text{TiC}$
1	39.8	76.8	94.8
2	42.8	76.1	94.6
3	43.1	75.4	95.5
4	43.5	75.4	93.8
5	44.6	75.3	95.0
θ среднее	42.8	75.8	94.7

основан на реакциях химической сорбции (хемосорбции) и включает следующие реакции:



При изучении синтеза нанослоя титануглеродных групп на поверхности дисперсного никеля методом ML-ALD первоначально реакции (2)–(4) проводили на поверхности порошка никеля с ИК-спектроскопическим контролем, чтобы зафиксировать протекание реакции. После обработки метаном титанхлоридных групп наблюдалось увеличение интенсивности колебаний связей CH -групп в областях $2940\text{--}2920$ и $2850\text{--}2870 \text{ см}^{-1}$. В результате были синтезированы образцы порошка никеля с различным числом нанесенных на поверхность титануглеродных групп. При необходимости увеличения толщины слоя повторяли цикл снова. Для оценки степени замещения функциональных CH_3 -групп поверхностными $\text{CH}=\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ -группами были изучены углы смачивания поверхности образцов водой. Исследование углов смачивания проводили микрофотографическим методом. На основе исследования образцов (исходного кремния с гидроксильными группами, кремния с метильными группами и кремния с нанесенными титануглеродными слоями) установлено закономерное увеличение угла смачивания воды от 43° до 76° и 95° , что показывает переход к повышению плотности упаковки поверхностных метильных групп (табл. 2). По результатам

проведенных исследований можно заключить, что четыреххлористый углерод является наиболее эффективным реагентом для удаления оксидного слоя и создания реакционной поверхности никеля с активными функциональными группами, способными участвовать в последующих поверхностных реакциях синтеза дисперсной фазы TiC.

В качестве исходных реагентов для получения гидроксида никеля использовали: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки Ч (ГОСТ 4055-78), NaOH марки ЧДА (ГОСТ 4328-77), водород марки ОСЧ (ТУ 2114-016-78538315-2008). Металлические нанопорошки получали восстановлением навески $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (1 г) в кварцевой трубчатой печи с нихромовым нагревателем в атмосфере водорода при температуре 300–1000°C. Восстановление проводили водородом чистотой не менее 99.99%. Скорость подачи водорода составляла $2\text{--}5 \times 10^{-6}$ м³/с. Анализ содержания титана и углерода проводили химическим методом. Для синтеза модельных образцов никеля на кремнии использовали установку вакуумного напыления UNIVAC500.

Исследования проводили на базе Ресурсных центров «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», Образовательного ресурсного центра по направлению «Химия», Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» Санкт-Петербургского государственного университета.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургский государственный университет (мероприятие 3, id: 26520317).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 333.
2. Смирнов В.М. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 633; Smirnov V.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 4. P. 590. doi 10.1023/A:1016396500708
3. Nazarov D.V., Zemtsova E.G., Valiev R.Z., Smirnov V.M. // Materials. 2015. Vol. 8. N 12. P. 8366. doi 10.3390/ma8125460
4. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. С. 456.
5. Чальый В.П. Гидроксиды металлов. Киев: Наукова думка, 1972. С. 160.
6. Osmolovskaya O.M., Smirnov V.M. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. Vol. 27. N 2. P. 8366.
7. Smirnov V.M., Zemtsova E.G., Ivanov E.B., Osmolovsky M.G., Semenov V.G., Murin I.V. // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 195. N 1–4. P. 89. doi 10.1016/S0169-4332(02)00537-8

Chemical Preparation of the Surface of a Porous Nickel Matrix for Conducting the Synthesis of TiC Nanolayer

E. G. Zemtsova*, P. E. Morozov, B. N. Semenov N. F. Morozov, and V. M. Smirnov

St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Received August 20, 2018

Revised September 3, 2018

Accepted September 6, 2018

The features of the preparation of the surface of porous nickel for conducting the chemical processes of nanostructuring of the dispersed phase TiC on the nickel surface were studied.

Keywords: composite, porous nickel, surface, nanolayer, titanium carbide