

УДК 621.35

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА

© 2022 г. А. В. Храменкова^а, *, Д. Н. Арискина^а, В. В. Мощенко^а, О. Е. Положенцев^б

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
Новочеркасск, 346428 Россия

^бЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 27.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

Показана возможность получения гибридных покрытий на основе оксидных соединений кобальта и никеля, иммобилизованных в полимерную матрицу хитозана, на поверхности нержавеющей стали AISI 304 с использованием метода нестационарного электролиза. Проведено исследование морфологии и структуры поверхности разработанных гибридных покрытий с помощью растровой электронной микроскопии. По данным рентгеноспектрального микроанализа основными элементами гибридных покрытий являются O, C, Co, Ni. Методом ИК-спектроскопии доказано образование полиэлектролитных комплексов и факт иммобилизации оксидов металлов в полимерной матрице хитозана. Исследование фазового состава разработанных гибридных покрытий проводили с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Расшифровка дифрактограммы была затруднена ввиду рентгеноаморфности структуры и высокой степени дисперсности вещества покрытий. Поэтому структура и наиболее вероятные основные фазы разработанного гибридного покрытия были определены только с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что оксидные соединения в составе покрытия находятся в виде агломератов частиц. Показано, что результаты исследования структуры гибридных покрытий, полученных с помощью разных физико-химических методов анализа, коррелируют между собой и взаимно дополняют друг друга.

Ключевые слова: гибридные покрытия, оксиды металлов, иммобилизация, переменный асимметричный ток.

DOI: 10.31857/S1028096022090072

ВВЕДЕНИЕ

Получение покрытий на основе оксидов переходных металлов привлекает все большее внимание исследователей благодаря возможности их применения в различных областях науки и техники [1]. Известно, что оксидные материалы и покрытия на их основе широко используют в магнитных устройствах, солнечных элементах, в качестве электрохромных тонких пленок, гетерогенных катализаторов и для защиты металлов от коррозии [1–4]. Переходные металлы и их оксиды представляют большой интерес для использования в качестве антиоксидантов, антибактериальных, противогрибковых и противовоспалительных средств [5]. Согласно литературным данным, антибактериальной активностью обладают наночастицы Ag, Cu, TiO₂, MgO, CuO, ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MoO₃, NiO, CoO, CoFe₂O₄ [6–13].

Кроме того, наночастицы оксидов никеля и кобальта обладают также противоопухолевыми свойствами наряду с достаточно низкой цитотоксической активностью [2].

Большое развитие получило направление, связанное с получением органо-неорганических гибридных материалов, что позволило создавать материалы и покрытия на их основе с уникальными характеристиками за счет синергии свойств составляющих их частей [14–17]. Например, гибридные полимер-оксидные материалы могут сочетать в себе биоактивность неорганических компонентов и механические свойства полимеров. К таким полимерам можно отнести хитозан – биоразлагаемый полисахарид, обладающий фунгицидными и бактерицидными свойствами, имеющий высокие сорбционные характеристики [18].

В настоящее время органо-неорганические покрытия получают в основном физическими и химическими методами: осаждением из газовой фазы, методом химического осаждения из растворов, золь-гель методом, пиролизом [19–21]. Среди методов направленного синтеза покрытий подобного рода особого внимания заслуживает метод нестационарного электролиза, который основан на использовании периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токов. Переменный ток дает возможность нанесения покрытий при пониженных температурах, делает процесс более энергетически выгодным ввиду возможности использования низких напряжений, увеличивает скорость электролиза и, соответственно, производительность процесса, позволяет в широком интервале изменять физико-химические свойства покрытий с помощью параметров электролиза (плотности тока, состава и концентрации компонентов электролита) [22–25].

Целью настоящей работы является получение гибридных покрытий на основе оксидов кобальта и никеля, иммобилизованных в полимерной матрице хитозана, на поверхности стали марки AISI 304 с использованием переменного асимметричного тока и исследование их структуры.

МЕТОДИКА

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали марки AISI 304 размером 30 × 20 мм (с обеих сторон), материалом противоэлектродов служил никель. В состав электролита входили следующие компоненты: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 80.0–100.0 г/л; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 20.0–30.0 г/л; нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 20.0–30.0 г/л; ПАВ (полиЭХГДМА) – 2.0–4.0 г/л; хитозан (пищевой водорастворимый производства ООО “Биопрогресс”) – 1.5–3.0 г/л. Соотношение плотностей средних за период электролиза катодного и анодного токов $j_k : j_a$ составило 2. Процесс формирования покрытий проводили при комнатной температуре, pH 2–3, в течение 60 мин.

Морфологию полученных на поверхности нержавеющей стали гибридных покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30 (ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ)). Для установления структуры и фазового состава разработанных гибридных покрытий использовали порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'tra (излучение – $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, скорость съемки

5 град/мин) и просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE (длина камеры 567 мм, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0.12 нм) (РЦ “Нанотехнологии” СПбГУ). Измерение оптических спектров в ИК-области проводили на лабораторном инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 50–5000 cm^{-1} , со стандартным спектральным разрешением 0.5 cm^{-1} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гибридные полимер-оксидные покрытия наносили на предварительно подготовленную поверхность нержавеющей стали марки AISI 304. Сопоставление РЭМ-изображений поверхности полученных покрытий (рис. 1) при разном увеличении позволило выявить следующее. На РЭМ-изображении, полученном при увеличении ×1000, видно, что поверхность состоит из отдельных фрагментов, разделенных трещинами (рис. 1а). Такая морфология характерна для кислородных соединений переходных металлов [26]. В то же время на снимках найдены некоторые светлые агрегаты, равномерно распределенные по поверхности покрытия. При большем увеличении (рис. 1б) видно, что морфология поверхности несколько неоднородна из-за присутствия полимерной сетки. Из анализа литературных данных известно, что такая структура присуща полиэлектролитным комплексам хитозана [27–29].

Данные рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) показали, что основными элементами в полученном на поверхности нержавеющей стали гибридном покрытии являются С, О, Со, Ni и Fe. Наличие углерода в элементном составе покрытия уже может служить косвенным подтверждением осаждения хитозана в процессе электролиза. Известно, что при pH < 6.3 аминогруппа хитозана протонируется, и он становится катионным полиэлектролитом [30]. Вероятно, молекулы хитозана в электролите приобретают положительный заряд и в процессе электролиза в катодный полупериод двигаются к электроду, осаждаясь на подложке в виде тонкой пленки.

Исследование фазового состава разработанных гибридных покрытий проводили с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Расшифровка дифрактограммы затруднена ввиду рентгеноаморфности структуры и высокой степени дисперсности вещества покрытий (рис. 2а). Определение фазового состава с помощью ПЭМ осуществляли путем сопоставления межплоскостных расстояний, определенных по электронограммам (рис. 2б), со справочными значениями [31]. Было установлено, что основными фазами гибридного покрытия являются СоО и Ni(OH)₂ (табл. 2). Также дан-

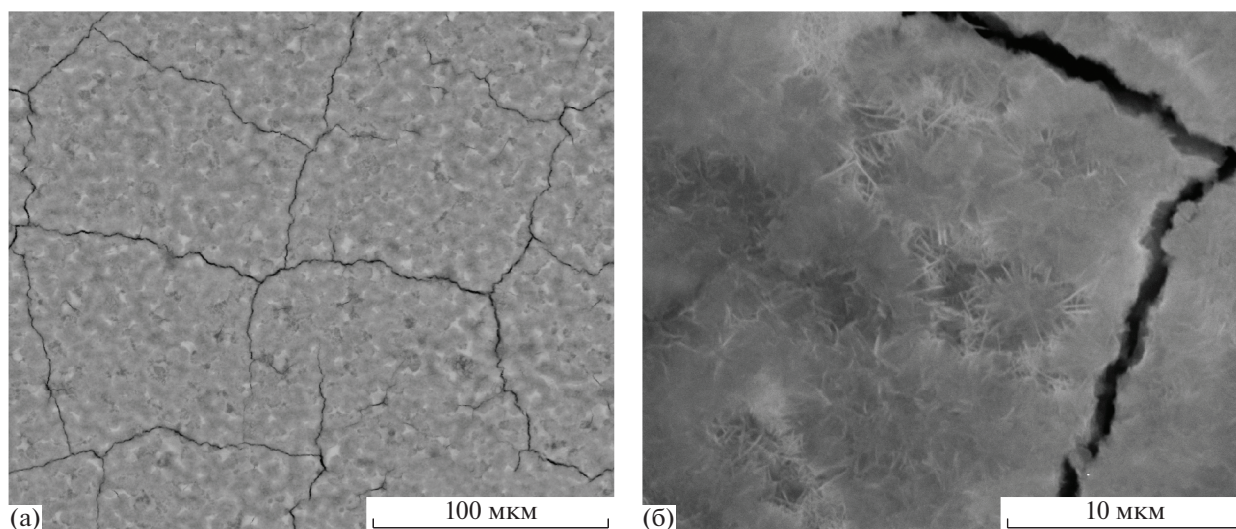


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности гибридного покрытия при разном увеличении: $\times 1000$ (а) и $\times 10000$ (б).

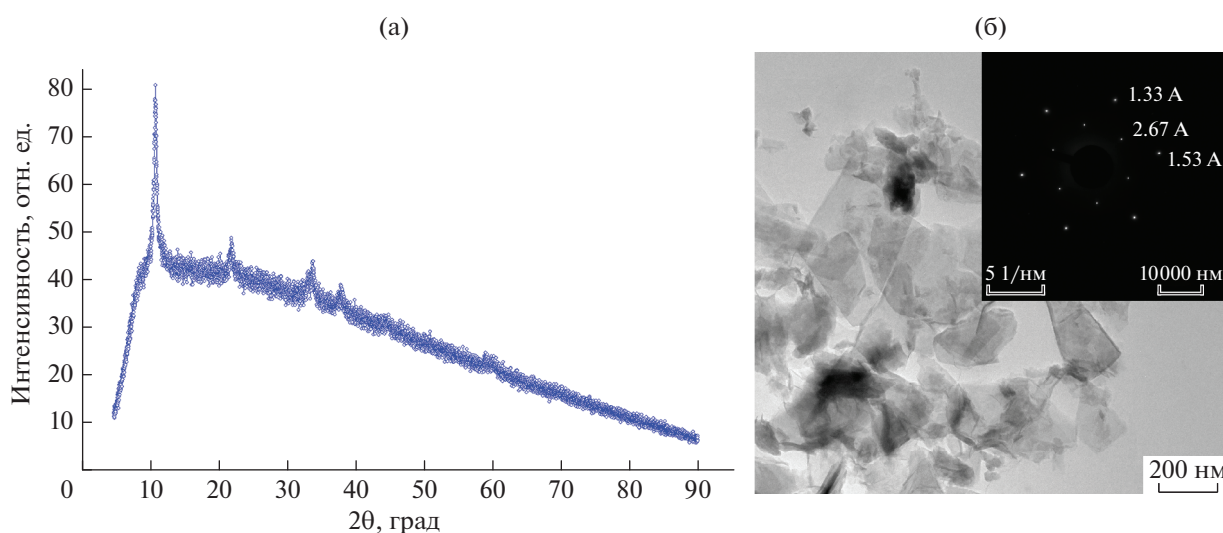


Рис. 2. Дифрактограмма гибридного покрытия (а) и результаты измерений методом ПЭМ (б), совмещенные с электронограммой (на вставке).

ные ПЭМ визуально позволяют сделать вывод, что оксидные соединения в составе покрытия находятся в виде агломератов частиц (рис. 2б).

Для убедительного доказательства факта осаждения хитозана под действием переменного асимметричного тока, включения его в состав покрытия и образования полиэлектролитных комплексов проводили исследование разработанных гибридных покрытий с помощью ИК-спектроскопии [32–40].

На ИК-спектрах чистого хитозана и полученного электролизом гибридного покрытия (табл. 3) обнаружены пики, присущие “ножничным” колебаниям NH_2 -групп. На спектре гибридного покрытия они смещены в область более низких волновых чисел (1617.7 см^{-1}) по сравнению со

спектром чистого хитозана (1627.8 см^{-1}) [36]. Последнее может говорить о раскрытии цепи и химической иммобилизации оксидов, например,

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа гибридного покрытия

Элемент	Содержание элементов в покрытии	
	мас. %	ат. %
C	6.2	14.0
O	34.3	58.4
Fe	0.9	0.5
Co	46.2	21.4
Ni	12.4	5.7

Таблица 2. Фазовый состав гибридного покрытия, основанный на данных электронограмм

Межплоскостное расстояние d , Å		Фаза
Экспериментальное	Табличное	
2.67	–	Не идентифицирована
1.53	1.50	CoO
1.33	1.34	Ni(OH) ₂

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии гибридного покрытия и чистого хитозана

№	Полоса поглощения, см ⁻¹	Функциональная связь	Ссылка на источник
Хитозан			
1	3489.0	Валентные колебания –O–H групп молекул межслоевой воды	[32]
2	3344.3	Группы –OH и –NH ₂	[33]
3	2884.3	Валентные колебания CH ₂ групп пиранозного кольца	[34, 35]
4	1627.8	Ножничные колебания NH ₂ групп	[36]
5	1378.0	Симметричная угловая деформация CH ₃	[37]
6	1151.4	Валентные колебания C–O	[35]
7	1062.7	(при –C–O–C– в гликозидной связи)	
Гибридное покрытие			
8	1617.7	Ножничные колебания NH ₂ -групп	[36]
9	598.4	Поверхностная дисперсная фаза оксида кобальта CoO	[38, 39]
10	132–307.6	Продольные акустические моды NiO	[40]

CoO, в полимерной матрице хитозана. Сопоставление спектров чистого хитозана и гибридного покрытия также свидетельствует об исчезновении на спектре последнего полос поглощения, характерных для –C–O–C– и CH₂ групп полисахарида. Это может свидетельствовать об образовании особо прочных связей между этими функциональными группами полисахарида и оксидов металлов [41].

Таким образом, результаты исследования структуры гибридных покрытий, полученных с помощью разных физико-химических методов анализа, коррелируют между собой и взаимно дополняют друг друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования на поверхности нержавеющей стали марки AISI 304 гибридных покрытий на основе оксидных соединений переходных металлов (Co, Ni) и хитозана при поляризации переменным асимметричным током. По данным рентгеноспектрального микроанализа основными элементами в составе по-

крытия являются С, О, Со, Ni. Наличие углерода в элементном составе служит косвенным подтверждением соосаждения хитозана и иммобилизации наночастиц оксидов металлов в полимерной матрице. По данным ПЭМ наиболее вероятными основными фазами вещества разработанного гибридного покрытия являются CoO, Ni(OH)₂. Данные ИК-спектроскопии подтвердили факт иммобилизации оксидных соединений в полимерной матрице хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casella I.G. // J. Electroanalyt. Chem. 2002. V. 520. P. 119. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00642-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00642-3)
2. Anand G.T., Nithiyavathi R., Ramesh R. et al. // Surf. Interfaces. 2020. V. 18. P. 100460. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100460>
3. Raeisi M., Alijani H.Q., Peydayesh M. et al. // Bioprocess Biosys. Engin. 2021. V. 44. P. 1423. <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02518-6>

4. Wang Y., Lu X., Yuan N., Ding J. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 849. P. 156222.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156222>
5. Zollfrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J.P. // *Materials Sci. Engin. C.* 2012. V. 32. Iss. 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>
6. Rufus A., Sreeju N., Daizy P. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 94206.
<https://doi.org/10.1039/C6RA20240C>
7. Sharma P., Rana D.S., Ahmad U. // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2016. V. 8. № 11. P. 1014.
<https://doi.org/10.1166/nnl.2016.2189>
8. Moodley J.S., Krishna S.B.N., Pillay K. et al. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 9. № 1. P. 015011.
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aaabb2>
9. Yuan Y.G., Peng Q.L., Gurunathan S.J. // *Mol. Sci.* 2017. V. 18. № 3. P. 569.
<https://doi.org/10.3390/ijms18030569>
10. Hameed A.S.H., Karthikeyan C., Ahamed A.P. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 24312.
<https://doi.org/10.1038/srep24312>
11. Saxena V., Chandra P., Pandey L.M. // *Nanosci.* 2018. V. 8. № 8. P. 1925.
<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0863-0>
12. Trujillo W., Zarria J., Pino J. et al. // *Subtilis J. Phys.: Conf. Series.* 2018. V. 987. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/987/1/012044>
13. Davarpanah A.M., Rahdar A., Dastnae M.A. et al. // *J. Molecular Struct.* 2019. V. 1175. P. 445.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.092>
14. Brunet E., Colon J.L., Clearfield F. *Tailored Organic-Inorganic Materials.* John Wiley & Sons, Inc., 2015. 469 p.
15. Choudhary N., Islam Md.A., Kim J.H. et al. // *Nano Today.* 2018. V. 19. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.007>
16. Park Y.-S., Kim H., Cho B. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 27. P. 17489.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b01856>
17. Sosa J.D., Bennett T.F., Nelms K.J. et al. // *Crystals.* 2018. V. 8. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst8080325>
18. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. // *Carbohydrate Polymers.* 2004. V. 55. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.08.005>
19. Raj R.A., Alsaihi S.M.S., Devanesan S. // *J. Metals.* 2017. 10. № 5. P. 460.
<https://doi.org/10.3390/ma10050460>
20. Amanulla A.M., Shahina S.K.J., Sundaram R. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2018. V. 183. P. 233.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.04.034>
21. Raja A., Ashokkumar S., Marthandam R.P. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2018. V. 181. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.02.011>
22. Bayeshov A., Bayeshova A., Abizhanova D., Abduvaliyeva U. // *Orient. J. Chem.* 2019. V. 35. №2. P. 689.
<https://doi.org/10.13005/ojc/350225>
23. Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Dolinina A.S., Ustyugov A.M. // *Key Engineering Materials.* 2016. V. 712. P. 65–70.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.712.65>
24. Glebov M.V., Kireev S.Yu., Kireeva S.N. // *IOP Conf. Series: Materials Sci. Engin.* 2019. V. 537. P. 022010.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/537/2/022010>
25. Bespalova Zh.I., Khramenkova A.V. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. № 3. P. 433.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450>
26. Khramenkova A.V., Ariskina D.N., Yatsenko E.A. // *Chernye Metally.* 2020. V. 10. P. 39.
27. Sytina E.V., Tenchurin T.H., Rudyak S.G. et al. // *Molecular Medicine.* 2014. V. 6. P. 38.
28. Liu Y., Cai Z., Sheng L. et al. // *Carbohydrate Polymers.* 2019. V. 212. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.079>
29. Wu L.-Q., Gadre A.P., Yi H. et al. // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 8620.
<https://doi.org/10.1021/la020381p>
30. Patake V.D., Ghogare T.T., Gulbake A.D., Lokhande C.D. // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. P. 1063.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1054-7>
31. Миркин Л.И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.* М.: Государственное издательство физико-математических литературы, 1961. 862 с.
32. Elabd A.A., Zidan W.I., Abo-Aly M.M. et al. // *J. Environmental Radioact.* 2014. V. 134. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.008>
33. Fideles T.B., Santos J.L., Tomás H. et al. // *Open Access Library J.* 2018. V. 5. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.4236/oalib.1104336>
34. Demir D., Ofkeli F., Ceylan S., Karagulle N.B. // *JOTCSA.* 2016. V. 3. № 3. P. 131.
<https://doi.org/10.18596/jotcsa.00634>
35. Pawlak A., Mucha M. // *Thermochimica Acta.* 2003. V. 396. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00523-3)
36. Chattopadhyay S., Dash S.K., Mahapatra S.K. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2014. V. 19. P. 399.
<https://doi.org/10.1007/s00775-013-1085-2>
37. Azevedo J.R., Sizilio R.H., Brito M.B. et al. // *J. Therm. Analit. Calorim.* 2011. V. 106. P. 685.
<https://doi.org/10.1007/s10973-011-1429-5>
38. Meza D.R.A., Gastélum M.I.S., Sicairos S.P. et al. // *Revista de Ciencias Tecnológicas (RECIT).* 2019. V. 2. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.37636/recit.v214044>
39. He D., Liu Y., Zhao T. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 409.
<https://doi.org/10.1007/s11051-007-9265-z>
40. Maniammal K., Madhu G., Biju V. // *Nano-Structures & Nano-Objects.* 2018. V. 16. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.07.007>
41. Zhang D., Wang J., Pan X. // *J. Hazardous Mater. B.* 2006. V. 138. P. 589.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006/05/092>

Study of the Structure of Hybrid Coatings on the Surface of Stainless Steel Obtained Using Alternating Asymmetric Current

A. V. Khramenkova^{1, *}, D. N. Ariskina¹, V. V. Moshchenko¹, O. E. Polozhentsev²

¹*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia*

²*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

**e-mail: anna.vl7@yandex.ru*

The possibility of formation of hybrid coatings based on cobalt and nickel oxides immobilized in a chitosan polymer matrix on the surface of AISI 304 stainless steel using non-stationary electrolysis method was shown. The study of the morphology and surface structure of the coatings developed was carried out using scanning electron microscopy. According to X-ray spectral microanalysis, the main elements of hybrid coatings were O, C, Co, Ni. The formation of polyelectrolyte complexes and the fact of metal oxides immobilization in chitosan polymer matrix have been proved by IR spectroscopy. The study of phase composition of the hybrid coatings developed was carried out using X-ray diffraction and transmission electron microscopy methods. The identification of X-ray diffraction patterns was difficult because of the amorphous structure and high dispersity of the coating substance. Therefore, the structure and most probable main phases of the hybrid coatings developed were established using transmission electron microscopy. It has been established that oxide compounds of the coating represent particle agglomerates. It was shown that the results of the structure investigation of hybrid coatings obtained using different physicochemical methods are correlated and complementary.

Keywords: hybrid coatings, metal oxides, immobilization, non-stationary electrolysis.