

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197:546.82:544.023.2

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ni-, Cu-
СОДЕРЖАЩИХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ
ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

© 2019 г. В. С. Руднев^{1,2, *}, И. В. Лукиянчук¹, М. С. Васильева^{1,2}, А. А. Зверева¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690091 Россия

*e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 28.03.2018 г.

После доработки 19.04.2018 г.

Принята к публикации 25.05.2018 г.

Изучено влияние температуры отжига на воздухе на архитектуру поверхности и состав оксидных покрытий. При температурах отжига 500–700°C на поверхности присутствуют обогащенные медью наноразмерные кристаллы треугольной формы. Прямоугольные нано- и микрокристаллы с вероятным составом NiWO₄, образуются на поверхности после отжига при 750–850°C. Щетки нановискеров, близкие по составу к титанатам никеля, покрывают поверхность после отжига при 900–950°C. Трансформация архитектуры и состава поверхности на микро- и наноразмерах коррелирует с активностью покрытий в катализе реакции окисления CO в CO₂.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое окисление, титан, покрытия, окислительный отжиг, архитектура поверхности, нано- и микрообразования

DOI: 10.1134/S004418561904017X

1. ВВЕДЕНИЕ

Композиты “металл/оксидное покрытие” находят широкое применение в катализе [1–3], медицине [4, 5], сенсорике [6, 7]. С целью усиления функциональных свойств, в последнее время особое внимание уделяют разработке способов увеличения поверхности таких композитов, в частности, формированию на их поверхности ансамблей наноразмерных частиц [8–14].

Закрепленные на поверхности металлов оксидные наноструктуры могут быть получены разными способами: термическим окислением металлических субстратов [8, 9], обработкой парами NH₃–H₂O₂ [10], анодным окислением [11], темплатным синтезом [12–14]. В работе [15] оксидные слои V₂O₅–TiO₂ с нанолитовой морфологией были синтезированы на поверхности титана методом плазменно-электролитического окисления (ПЭО).

Оригинальный способ получения Ni-содержащих оксидных нановискеров на поверхности титана впервые был предложен в работах [16, 17]. Предыстория развития этих исследований следующая. Ранее в работе [18] было показано, что ПЭО-покрытия, сформированные на титане в фосфатно-боратно-вольфраматном (PBW) элек-

тролите (0.052–0.079 моль/л Na₃PO₄ + 0.026–0.039 моль/л Na₂B₄O₇ + 0.003–0.009 моль/л Na₂WO₄ [19, 20]), содержащем ацетаты Ni(II) и Cu(II), катализируют реакцию окисления CO в CO₂ при температурах выше 350°C. Дополнительная пропитка таких композитов в растворах нитратов Ni(II) и Cu(II) с последующим отжигом на воздухе в течение 4 ч при 500°C приводит к увеличению их каталитической активности в этой реакции, уменьшает температуру начала конверсии до 200°C [18]. Концентрация никеля и меди на поверхности таких покрытий составляет около 20 ат. %. При исследовании температурного поведения покрытий показано, что, начиная с температуры отжига 750°C, на их поверхности появляются одиночные вискеры, а после отжига при температурах >850°C поверхность покрывается щеткой вискероидов длиной около 10 мкм и диаметром от нескольких десятков до 200 нм [16, 17], рис. 1. Отмечено, что при повышении температуры отжига с поверхности в глубину покрытия уходит медь, по-видимому, за счет процессов термодиффузии [16, 17]. Состав вискероидов был определен как Ni₅TiO₇. Однако согласно [21], состав вискероидов скорее соответствует Ni₅TiO₄(VO₃)₂.

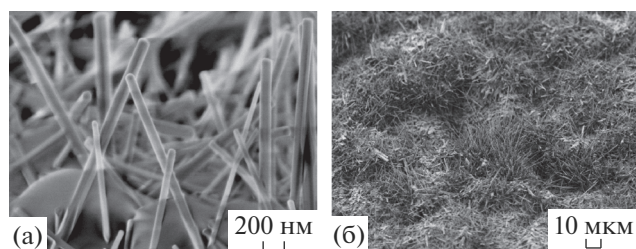


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности модифицированных Ni-, Cu-содержащих покрытий после дополнительного отжига на воздухе при 850°C (а) и 950°C (б) [17].

Одновременно с увеличением температуры отжига и уменьшением содержания на поверхности меди уменьшается активность образцов в окислении CO в CO₂ [17]. Между тем, образцы, покрытые щеткой никель-титановых оксидных нановискеров, эффективно разлагают нафталин в качестве модельного соединения смолы в процессе каталитического парового риформинга, что делает перспективным их применение в процессах газификации биомассы [16].

Развитие данного подхода было продолжено в исследованиях [22–24]. Исключив соли меди из составов электролита для ПЭО и пропиточного раствора, авторы [22] также получили нановискеры Ni₅TiO₇ на поверхности покрытия. Авторы [22] считают, что Ni₅TiO₇ в аморфном состоянии присутствует уже в исходном ПЭО-покрытии и выступает зародышем роста нановискеров при температуре отжига 1050°C. Материалом для их роста служат оксид титана (рутил) в покрытии и никель, сорбированный в покрытии и порах. Используя ту же стратегию, но при температурах отжига 650–850°C на поверхности были получены вольфраматы Zn(II) и Ni(II) в виде наностержней, наносеток, наночетов или нанополос, то есть, сформированы композиты ZnWO₄/TiO₂/Ti, NiWO₄/TiO₂/Ti [23]. Новая стратегия, заключающаяся в исключении стадии пропитки в растворе нитратов, была использована в [24] для синтеза композитов MnWO₄/TiO₂/Ti. По сути в качестве пропиточного раствора служил электролит для ПЭО. Отжиг при 850°C приводил к росту нановискеров MnWO₄ на поверхности. Авторы [23, 24] считают, что в описанных случаях вольфраматы ZnWO₃, NiWO₃, MnWO₃ в аморфном состоянии присутствуют уже в исходном ПЭО-покрытии и служат зародышами для соответствующих нанобразований при повышенных температурах. Описанные примеры показывают перспективу применения ПЭО-слоев, формируемых в РВЭ-электролите, как основы для термостимулированного роста закрепленных на их поверхности нанобъектов определенного состава.

В предыдущей работе [17] мы исследовали термическое поведение композитов NiO + CuO/TiO₂/Ti, полученных сочетанием методов ПЭО и импрегнирования с последующим отжигом при 500°C. Однако исследование было проведено без контроля изменения морфологии и состава микро- и наноструктур, образующихся на каждом этапе. Цель настоящей работы – изучить эволюцию и состав микро- и наноструктур на поверхности композитов NiO + CuO/TiO₂/Ti во всем диапазоне температур отжига 500–950°C.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Приготовление образцов. ПЭО-слои формировали на титановой проволоке диаметром 2 мм и длиной 16 см из сплава титана VT1-0 (содержание Ti выше 99.6%). Перед оксидированием, для стандартизации поверхности, проволоку полировали химическим способом до зеркального блеска (8–9 класс чистоты) в смеси HF : HNO₃ = 1 : 3 (по объему) при 70°C. Затем образцы промывали дистиллированной водой и сушили при 70°C на воздухе.

ПЭО-слои, содержащие соединения никеля и меди, формировали, как и в работах [16, 17], в водном электролите состава 0.066 M Na₃PO₄ + 0.034 M Na₂B₄O₇ + 0.006 M Na₂WO₄ + 0.1 M Ni(CH₃COO)₂ + 0.025 M Cu(CH₃COO)₂ в гальваностатическом режиме при анодной поляризации с эффективной плотностью тока $i = 0.1$ A/cm² в течение 10 мин. Источником тока служил управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460, работающий в однополярном режиме. Противоеlectрод – корпус ванны из нержавеющей стали с водяной рубашкой охлаждения. Электролит перемешивали с помощью механической мешалки, температура раствора не превышала 30°C.

Полученные образцы с покрытиями толщиной ~25 мкм погружали в водный раствор, содержащий 1 моль/л Cu(NO₃)₂ и 1 моль/л Ni(NO₃)₂. В отдельных экспериментах применяли растворы с концентрацией солей 0.5 и 2 моль/л. Композиции выдерживали в пропиточном растворе в течение 1 ч. После этого образцы подсушивали над электроплитой на воздухе и отжигали в печи при 500°C в течение 4 ч. Далее проволоку с модифицированным покрытием разрезали на фрагменты длиной 1.5 см. Приготовленные образцы отжигали на воздухе при температурах 700, 750, 800, 850, 900 и 950°C, причем образцы помещали в печь, уже разогретую до заданных температур.

2.2. Методы исследования образцов. Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с энергодисперсионным спектрометром UltraDry (Therma

Таблица 1. Усредненный состав поверхности и треугольных кристаллов после отжига на воздухе при 500°C в течение 4 ч

Элемент, ат. %	C	O	P	Ti	Ni	Cu
Поверхность по РЭС [17]	18.0	42.2	1.5	–	21.0	16.7
Поверхность, рис. 2б	–	48.8	0.9	4.3	20.4	26.6
Состав кристаллов I, рис. 2б	8.8	31.5	–	3.8	5.5	50.5

Scientific, USA). Перед исследованиями на образцы напыляли золото. Используя энергодисперсионную приставку, исследовали как средний элементный состав площадок поверхности размерами 60 × 40 мкм, так и состав характерных образований, фокусируя анализирующий луч на площадках меньших размеров (от 50 × 50 нм и выше).

Рентгенограммы образцов с покрытиями снимали на рентгеновском дифрактометре “D8 ADVANCE” (Германия) в CuK_α -излучении. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использовали программу поиска “EVA” с банком данных PDF-2.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Поверхность модифицированных ПЭО покрытий. Морфология поверхности исходных ПЭО-покрытий представлена на рис. 2а. В результате пропитки и отжига при 500°C в течение 4 ч на отдельных участках поверхности образуются сообщества кристаллов треугольной формы толщиной ~50 нм и высотой ~500 нм, рис. 2б–2д. Усредненный состав поверхности покрытия, показанной на снимке рис. 2б, в том числе и с системами треугольных образований, а также состав треугольных кристаллов (участок I) по данным энергодисперсионного анализа приведен в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 и рис. 2д показывает, что в составе треугольных образований преобладает медь. Данные по элементному составу нанокристаллов дают основание предположить наличие в их составе оксидов титана, никеля и меди со значительным преобладанием последних. Между тем, концентрации никеля и меди, измеренные для больших площадок (40 × 60 мкм), примерно одинаковы, табл. 1. Причем, данные по элементному составу, полученные методами рентгеноэлектронной спектроскопии ранее [17] и энергодисперсионного анализа в настоящей работе близки, табл. 1.

Как видно из снимков рис. 2б, 2д, кристаллы растут вблизи пор. По-видимому, в поре и вокруг нее аккумулялированы компоненты пропиточного раствора. Видно, что кристаллы есть не только вокруг поры, но и внутри нее, рис. 2д. Анализ состава кристаллов внутренней части поры (площадка 1) и вокруг поры (площадка 2) подтвержда-

ет, что в кристаллах резко повышено содержание меди (рис. 2д).

Таким образом, уже после отжига при 500°C наблюдается довольно сложная архитектура поверхности: имеются обогащенные медью нанообразования, сконцентрированные вблизи пор.

3.2. Поверхность после отжига при температурах от 500 до 900°C. Как видно из сравнения рис. 3а и 3б, поверхности образцов, отожженных при 500 и 700°C, подобны. В обоих случаях на части поверхности присутствуют треугольные нанообразования. Соответственно, как в среднем по поверхности, так и в треугольных нанокристаллах много меди, табл. 2. После отжига при 750°C содержание меди в среднем по поверхности резко уменьшается, а после отжига при 800 и 850°C медь в поверхностном слое толщиной ~1 мкм (глубина анализа) не обнаружена. Т.е. в полном согласии с данными работ [16, 17] медь уходит с поверхности в глубину оксидного слоя. Температура начала интенсивной термодиффузии меди находится между 700 и 750°C, табл. 2. Отметим, что при повышении температуры отжига с 500 до 800°C в поверхностном слое также уменьшается, но не столь резко, содержание никеля, но увеличиваются концентрации углерода, фосфора и вольфрама.

Одновременно с уходом меди изменяется геометрия нано- и микрообразований, занимающих часть поверхности. После отжига при 750 и 800°C – это вытянутые в длину кристаллы длиной около 1 мкм, рис. 3в, 3г, при 850°C – кристаллы толщиной в несколько мкм и длиной до 8 мкм. Наряду с данными микрокристаллами, встречаются отдельные вискеры, рис. 3д. Далее, во всех случаях при температурах отжига 900–950°C преимущественно образуются вискеры (рис. 3е), по форме и размерам аналогичные наблюдаемым в работах [16, 17].

В прямоугольных кристаллах заметно повышается содержание никеля и до температуры 850°C – вольфрама, табл. 2. Интересно отметить отсутствие фосфора во всех кристаллах, а также углерода в прямоугольных кристаллах, образовавшихся при температуре 850°C, и в вискерах при 900°C. В первом случае измеренное отношение элементов Ni : Ti : O : W в кристаллах равно 9.6 : 1.0 : 6.5 : 2.2, во втором – в вискерах – 2.9 : 1.0 : 5.2 : 0.

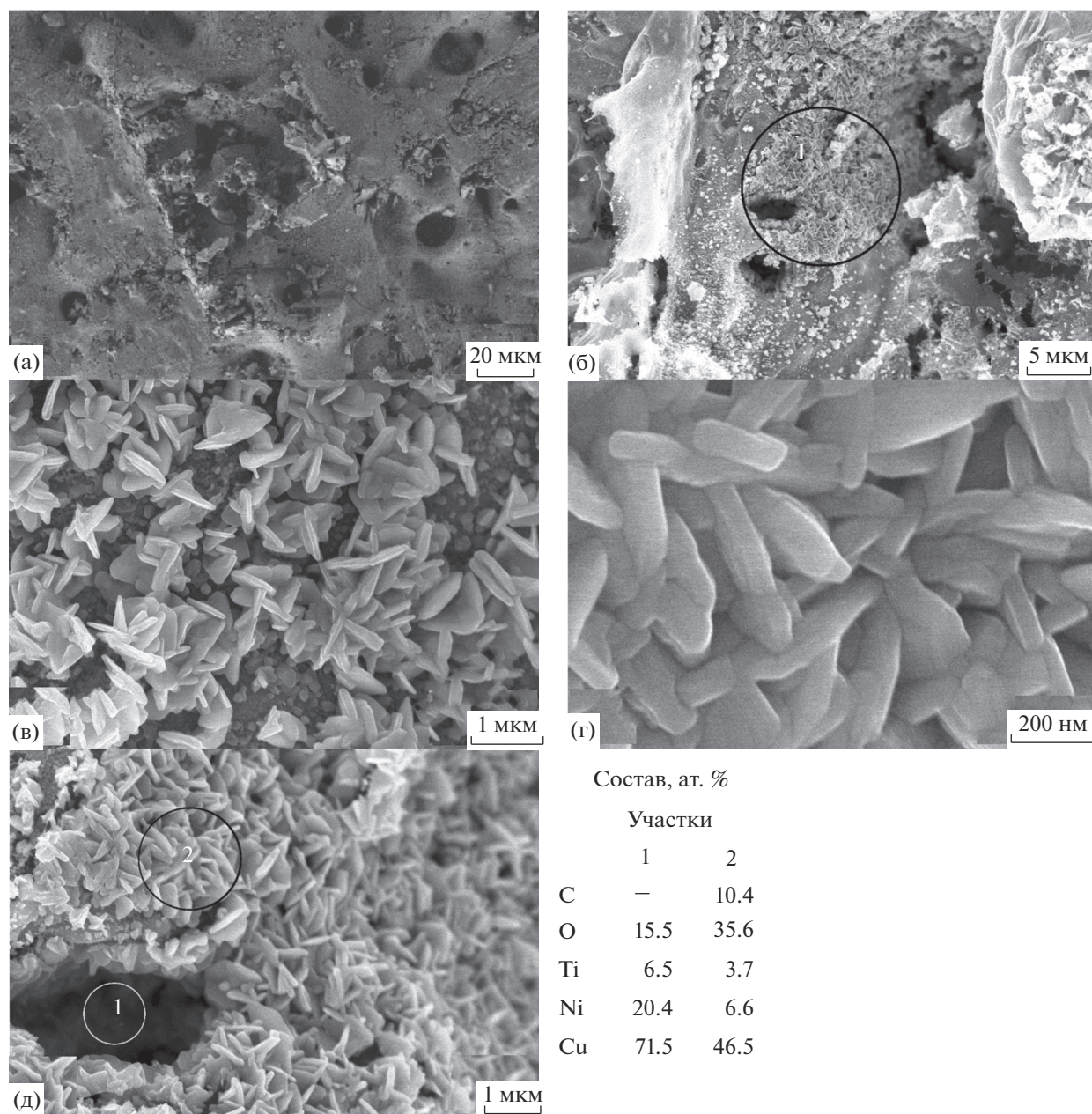


Рис. 2. Морфология поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в PBWNiCu электролите (а), дополнительно пропитанных в растворе 1 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и отожженных на воздухе в течение 4 ч при 500°C (б–д). Цифрами 1 (б), 1 и 2 (в) обозначены анализируемые участки. Состав участка 1 приведен в таблице, составы участков 1 и 2 – на рисунке.

Учитывая данные работ [16, 17, 21–23], можно предположить, что при температуре отжига 850°C образуются кристаллы как Ni_5TiO_7 или $\text{Ni}_5\text{TiO}_4(\text{VO}_3)_2$, так и NiWO_4 , а при температуре отжига 900°C преимущественно титанаты или титанобораты никеля.

С целью установления состава кристаллов была получена рентгенограмма образца с покрытием, отожженным при 850°C, рис. 4а. Для сравнения приведена рентгенограмма модифицирован-

ного покрытия, отожженного при 500°C. Как видно из анализа рентгенограммы (850°C), в составе покрытия присутствуют оксид титана в модификации рутил, титанофосфат никеля и вольфрамат никеля, в то время как титанат и титаноборат никеля не обнаружены, рис. 4б.

3.3. Влияние концентрации пропиточных растворов. На рис. 5 показана поверхность ПЭО образцов, пропитанных в растворах 0.5 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0.5 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и в 2 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 2 М

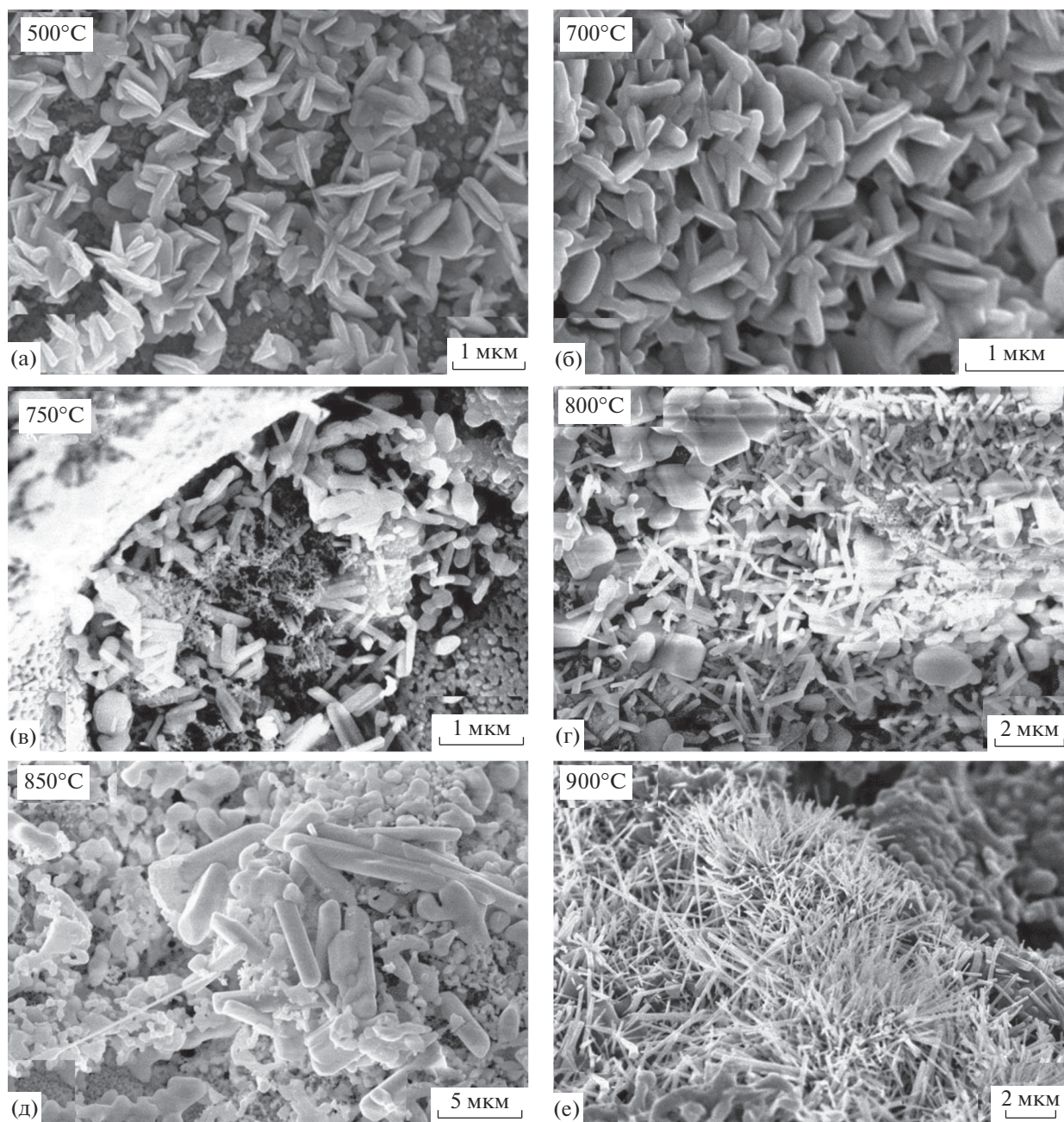


Рис. 3. Микро- и нанообразования на поверхности образцов, отожженных в течение 4 ч на воздухе при температурах 500 (а), 700 (б), 750 (в), 800 (г), 850°C (д) и в течение 1 ч при 900°C (е).

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и отожженных. Видно, что после отжига при 750°C образцов, пропитанных в растворе с пониженной концентрацией нитратов (рис. 5а, 5б), кристаллы растут локально, плотно заполняя поры. По-видимому, при таких концентрациях объема пропиточного раствора достаточно для образования кристаллов только в порах. На поверхности образцов, отожженных в течение 1 ч при 900°C, во всех случаях растут нанопроволоки (рис. 5в, 5г), близкие по составу, согласно дан-

ным работ [16, 17, 21–23], к Ni_5TiO_7 или $\text{Ni}_5\text{TiO}_4(\text{VO}_3)_2$. Чем выше концентрация пропиточного раствора, тем более плотно нанопроволоки заполняют поверхность, но тем меньше они по длине и диаметру (сравнить рис. 3е, 5в, 5г).

4. ДИСКУССИЯ

Температура отжига, используемая при получении исходных образцов, выбрана исходя из данных работы [18]. В этой работе получали об-

Таблица 2. Влияние температуры отжига на состав поверхности покрытий, а также на состав и форму нано- и микрокристаллов

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Элементный состав (С, ат. %)							Форма нано- и микрокристаллов
	поверхность покрытия							
	С	О	Р	Ti	Ni	Cu	W	
500	–	48.8	0.9	4.3	20.4	26.6	–	Треугольные
700	7.6	49.3	0.7	3.0	18.4	20.7	0.3	Треугольные
750	12.4	59.9	1.9	4.7	14.5	6.0	0.6	Прямоугольные
800	10.5	68.5	4.9	4.9	7.5	–	3.7	Прямоугольные
850	28.2	54.0	3.8	5.2	7.7	–	1.1	Прямоугольные + отдельные вискеры
900								Вискеры

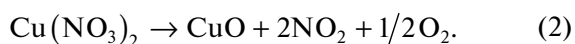
$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Элементный состав (С, ат. %)							Форма нано- и микрокристаллов
	кристаллы							
	С	О	Р	Ti	Ni	Cu	W	
500	8.8	31.5	–	3.8	5.5	50.5	–	Треугольные
700	11.1	43.6	–	1.8	8.4	35.0	0.1	Треугольные
750	26.9	58.2	–	7.3	5.8	1.4	0.4	Прямоугольные
800	12.6	63.8	–	7.2	11.1	–	6.8	Прямоугольные
850	–	33.4	–	5.1	49.4	–	11.1	Прямоугольные + отдельные вискеры
900	–	57.0	–	11.0	32.0	–	–	Вискеры

разцы, активные в окислении СО в СО₂. Образцы формировали в РВW-электролите, который дополнительно содержал 0.1 моль/л Ni(CH₃COO)₂ и 0.025 моль/л Cu(CH₃COO)₂, а затем пропитывали в растворе, содержащем 1 М Ni(NO₃)₂ + 1 М Cu(NO₃)₂ и отжигали при 500°C для полноты разложения нитратов.

Результаты настоящей работы показывают, что уже на отдельных участках поверхности исходных покрытий имеются треугольные нанобъекты толщиной ~50 нм и высотой ~500 нм, рис. 2, содержащие оксиды меди. Отметим, что в треугольные (“чешуйчатые”) нанобразования размерами ~300–700 нм преобразовывались слои меди, нанесенные химическим или электрохимическим осаждением на алюминий, титан или фехраль после каталитических испытаний в среде 5% СО + воздух при постепенном повышении температуры до 500°C [25]. Причем данные по элементному анализу позволяли предполагать наличие в таких слоях оксидов меди как CuO, так и Cu₂O. Возможно, что такие нанобразования характерны для оксида меди, образующегося после отжига на воздухе при 500°C на различных основах.

Как видно из рис. 2, треугольные нанобразования преимущественно располагаются вблизи пор. Можно предположить, что именно в этих местах скапливается пропиточный раствор в ходе отжига образцов.

Терморазложение компонентов раствора при температуре 500°C должно протекать согласно реакциям [26]:



Между тем, в образовавшихся кристаллах наблюдается повышенная концентрация меди, несмотря на то, что пропиточный раствор содержит медь и никель в эквимольном соотношении. Кроме того, как это видно из приведенных на рис. 2д данных элементного анализа, в кристаллах повышенное содержание металлов по отношению к концентрации кислорода. Особенно это заметно для кристаллов в поре. По-видимому, на первом этапе происходит терморазложение солей, согласно уравнениям (1) и (2) и уход с поверхности газообразных продуктов разложения. Далее преобладают процессы диффузии. По-видимому, коэффициент диффузии меди в исследуемых

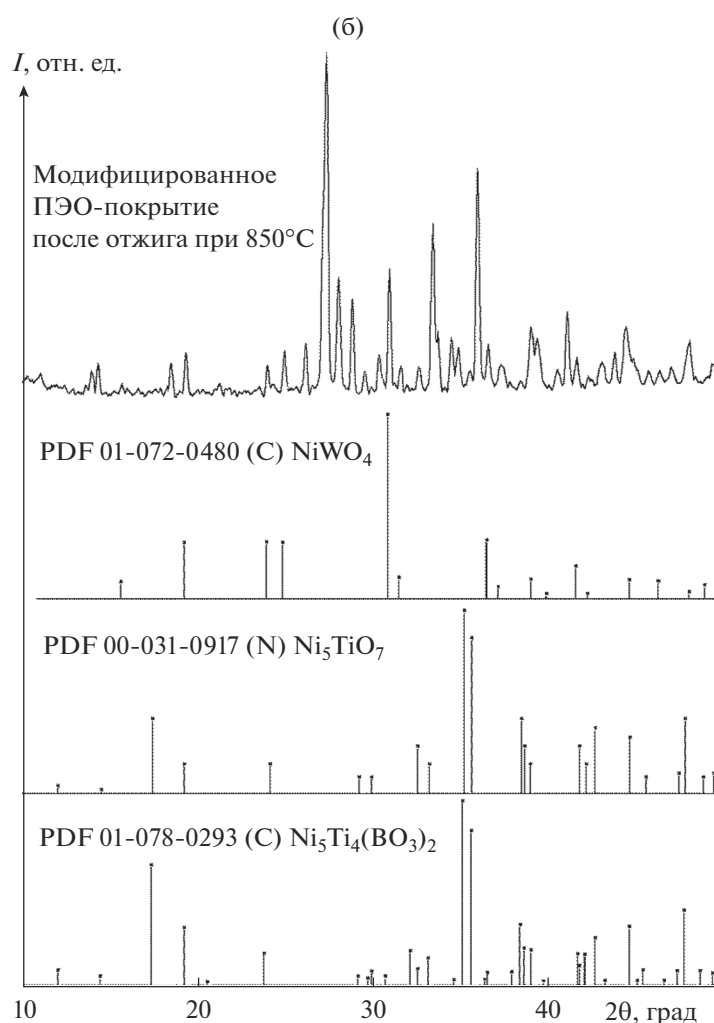
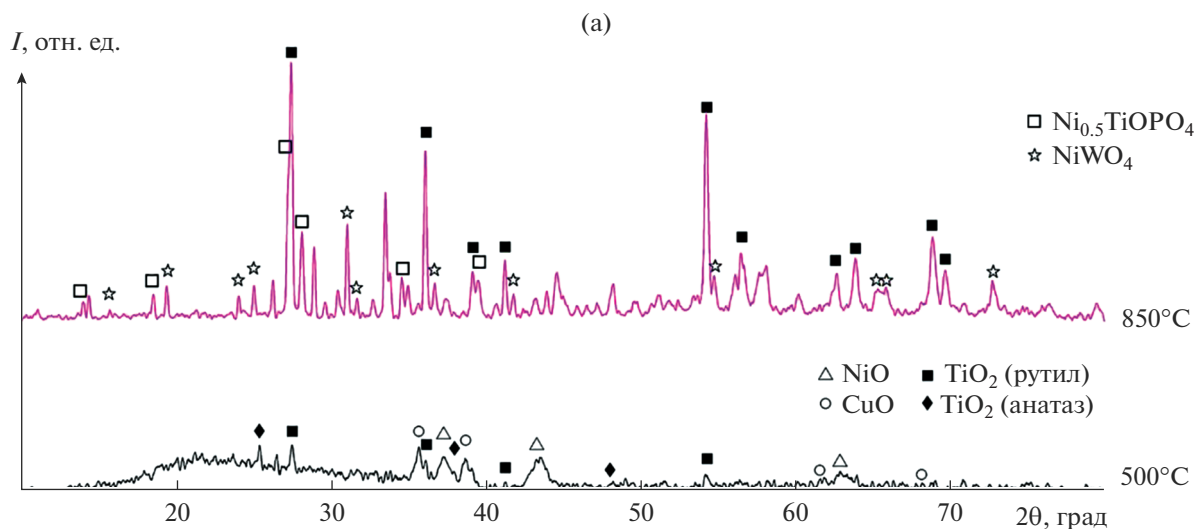


Рис. 4. Рентгенограммы отожженных в течение 4 ч при 500 и 850°C образцов с модифицированными ПЭО-покрытиями (а) и стандартные рентгенограммы для NiWO₄, Ni₅TiO₇ и Ni₅Ti₄(BO₃)₂ (б).

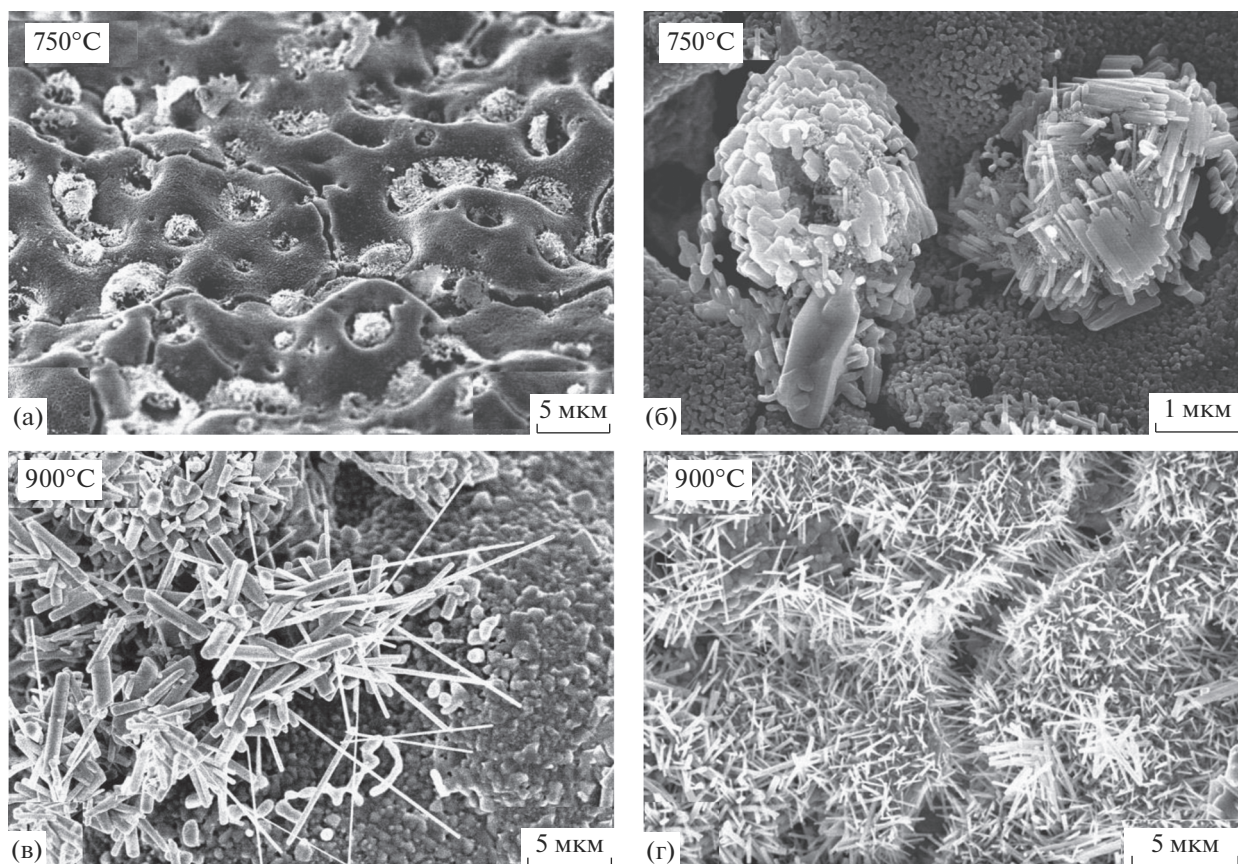


Рис. 5. СЭМ изображения поверхности образцов дополнительно пропитанных в растворах $0.5 \text{ M Ni(NO}_3)_2 + 0.5 \text{ M Cu(NO}_3)_2$ (а–в) и в $2 \text{ M Ni(NO}_3)_2 + 2 \text{ M Cu(NO}_3)_2$ (г). Отжиг в течение 4 ч при 750°C (а, б) и в течение 1 ч при 900°C (в, г).

композитах заметно выше коэффициента диффузии никеля. В условиях эксперимента, медь, диффундируя в глубину и на поверхность, образует на поверхности при температурах отжига 500 и 700°C медьсодержащие треугольные кристаллы.

Повышенные концентрации металлов и пониженные содержания кислорода в порах и их окрестностях означает возможное наличие в этих участках как окисленных, так и восстановленных металлов. Аналогичная ситуация характерна для ПЭО-покрытий, формируемых в электролитах с коллоидными гидроксидами переходных металлов, например, с гидроксидами железа и/или кобальта [27].

С ростом температуры отжига до 750 – 800°C медь диффундирует уже преимущественно в глубину покрытия. Треугольные нанобразования трансформируются в прямоугольные микронных размеров с повышенным содержанием никеля и заметным вольфрама. Данные работы [23], а также данные рентгенофазового анализа (рис. 4), позволяют предположить, что в этом случае микро и нанокристаллы – вольфраматы никеля.

При дальнейшем повышении температуры отжига до 900°C и выше на поверхности начинают

образовываться нанопроволоки, заполняющие поверхность в виде нанощеток.

Таким образом, задавая температуру отжига, можно контролируемо получать целый спектр нано-образований определенной геометрии и состава на поверхности покрытий. Последнее должно проявляться на свойствах формируемых покрытий. Действительно, архитектура и состав Ni-, Cu-содержащих нанобразований на поверхности, табл. 2 и рис. 3, хорошо коррелируют со способностью покрытий катализировать реакцию окисления CO в CO_2 , рис. 6. Трансформация треугольных нанобразований с повышенным содержанием меди в прямоугольные с повышенным содержанием никеля приводит к падению активности. Образцы, отожженные при 850°C , малоактивны в окислении CO в CO_2 .

В работах [23, 24] показано, что, используя электролит на основе PBW-электролита с добавками солей марганца, цинка или никеля, можно как с дополнительной пропиткой в растворах соответствующих солей, так и без после высокотемпературного отжига при 650 – 850°C получать наноразмерные вольфраматы соответствующих металлов, закрепленные на поверхности титана.

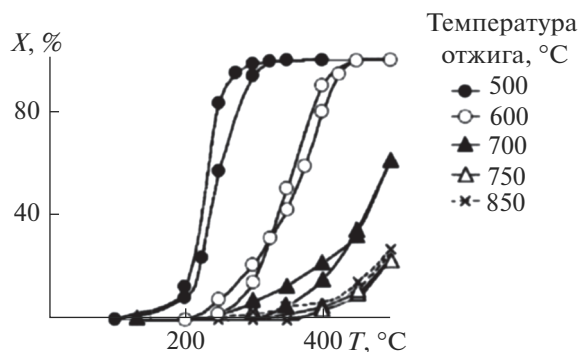


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии СО (X) для модифицированных покрытий, отожженных на воздухе при температурах: 500, 600, 700, 750 и 850 °C [17].

В последнем случае функцию пропиточного раствора выполняет электролит.

Отметим, что сравнение результатов, приведенных в [23] и [22], также приводит к выводу о важности не только состава электролита и пропиточных растворов, но и учета используемых значений температур отжига: при $T = 850^\circ\text{C}$ на поверхности композитов, сформированных в одинаковых условиях, растут нановискеры вольфраматов никеля, а при $T = 1050^\circ\text{C}$ – титанатов никеля.

Образование нанопроволок протекает в том же температурном интервале, что и выход оксида титана в модификации рутил на поверхность немодифицированных покрытий на титане [28, 29]. В этих работах показано, что при температуре около 850°C и выше титан диффундирует через поры на поверхность покрытий, где образует правильные нано-, а затем и микрокристаллы рутила, рис. 7. Кроме того, известно [27], что при формировании ПЭО-покрытий в щелочном электролите PBW с добавками ацетатов никеля, железа или кобальта в порах покрытий образуются агломераты кристаллитов с повышенным содержанием этих металлов, рис. 8. В этом случае стенки и дно пор также содержат повышенные концентрации металлов из электролита. Возможно, при температурах $\geq 850^\circ\text{C}$ термостимулированный поток титана через поры на поверхность приводит к его взаимодействию с никелем, сконцентрированным в порах, с последующим образованием на поверхности титанатов никеля.

В настоящей работе, как и в работах [16, 17, 22–24] в качестве базового применен PBW-электролит. Очевиден вопрос, как на состав растущих нано-, микрокристаллов и нанопроволок будет влиять состав базового электролита, а также способность формируемого ПЭО-покрытия взаимодействовать с пропиточным раствором (покрытия с разными влагоемкостью, гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности и др.).

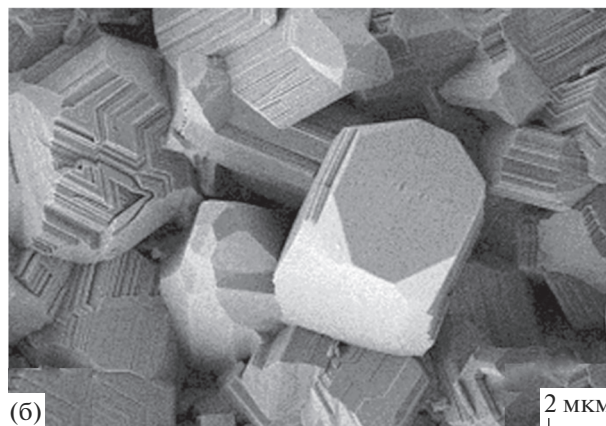
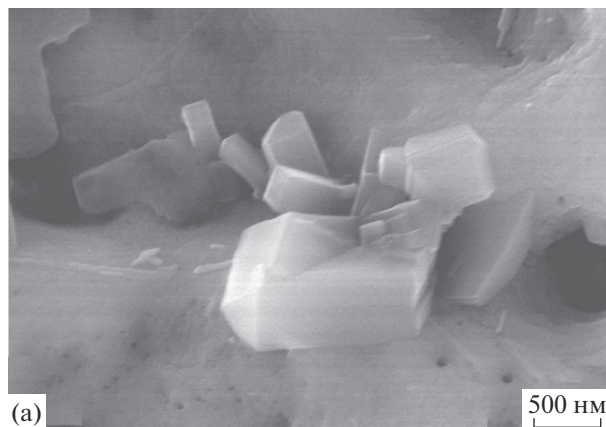


Рис. 7. Выход титана на поверхность с образованием нано- и микрокристаллов рутила для немодифицированных образцов с ПЭО-покрытиями при температуре отжига 850–900 °C [28, 29].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в PBWCuNi-электролите и модифицированных оксидами никеля и меди в результате пропитки в растворах нитратов и отжига на воздухе при 500–700 °C, образуются обогащенные медью наноразмерные кристаллы треугольной формы, аккумулированные в порах и в окрестности пор. Увеличение температур отжига приводит к диффузии меди вглубь покрытий, трансформации треугольных нанообразований в прямоугольные (750–800 °C), содержащие вольфрамат никеля, а затем и к появлению никель титановых оксидных нановискеров (выше 850 °C). Увеличение концентрации пропиточного раствора способствует уменьшению длины и диаметра нановискеров, образующихся при 900 °C, и более плотному заполнению ими поверхности при отжиге. Все отожженные покрытия имеют слоистое строение: на основной матрице плотного оксидного покрытия расположен слой нанокристаллов, состав которых определяется температурой отжига.

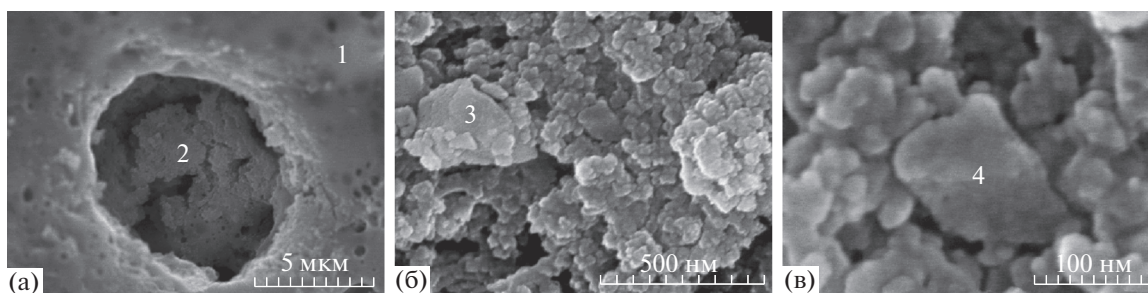


Рис. 8. Кристаллиты в порах покрытий, сформированных на титане методом ПЭО в PBW-электролите с добавлением оксидата железа [30].

Результаты настоящей работы, а также данные работ [16, 17, 22–24] показывают, что сочетание ПЭО в PBWM-электролите с пропиткой и последующим отжигом, или просто с отжигом является оригинальным путем контролируемого получения оксидных систем с развитой архитектурой поверхности.

Покрытия с развитой на нано- и микроуровне поверхностью представляют интерес для различных практических применений. Например, для применения в катализе, медицине при нанесении на имплантаты, в качестве покрытий с определенной способностью к поглощению и рассеиванию различных излучений, как образцы с определенными магнитными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 18-03-00418 и РНФ № 18-13-00358.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu X.W., Chen L., He Y.Y., Yan Z.C. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 30–35.
2. Papurello R.L., Cabello A.P., Ulla M.A., Neyertz C.A., Zamaro J.M. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 328. P. 231–239.
3. Domínguez M.I., Pérez A., Centeno M.A., Odriozola J.A. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 478. P. 45–57.
4. Rafieerad A.R., Ashra M.R., Mahmoodian R., Bushroa A.R. // Materials Science and Engineering C. 2015. V. 57. P. 397–413.
5. Shibli S.M.A., Mathai S. // J. Mater. Sci.-Mater. Med. 2008 V. 19. № 8. P. 2971–2981.
6. Zhao R.R., Xu M.Z., Wang J.A., Chen G.N. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 20. P. 5647–5651.
7. Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S., Ustinov A.Y., Rudnev V.S. // J. Electroanal. Chem. 2013. V. 689. P. 262–268.
8. Jiang X.C., Herricks T., Xia Y.N. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 12. P. 1333–1338.
9. Sun Y., Xu R., Yang J.Y., He L., Nie J.C., Dou R.F., Zhou W., Guo L. // Nanotechnology. 2010. V. 21. № 33. Paper 335605.
10. Neyertz C.A., Gallo A.D., Ulla M.A., Zamaro J.M. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 285. P. 262–269.
11. Hahn R., Brunner J.G., Kunze J., Schmuki P., Virtanen S. // Electrochem. Commun. 2008. V. 10. № 2. P. 288–292.
12. Jitaru M., Toma A.M., Tertis M.C., Trifoi A. // Environ. Eng. Manag. J. 2009. V. 8. № 4. P. 657–661.
13. Say W.C., Chen C.C. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 – Regul. Pap. Brief Commun. Rev. Pap. 2007. V. 46. № 11. P. 7577–7580.
14. Chen C.-C., Fang D., Luo Z.P. // Rev. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 1. P. 229–256.
15. Bayati M.R., Molaei R., Zargar H.R., Kajbafvala A., Zanganeh S. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 2498–2501.
16. Jiang X., Zhang L., Wybornov S., Staedler T., Hein D., Wiedenmann F., Krumm W., Rudnev V., Lukiyanchuk I. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 8. P. 4062–4066.
17. Rudnev V.S., Wybornov S., Lukiyanchuk I.V., Staedler T., Jiang X., Ustinov A.Yu., Vasilyeva M.S. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 8667–8672.
18. Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю., Выборнова С., Лукьянчук И.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 31. № 2. С. 281–287. (Rudnev V.S., Tyrina L.M., Ustinov A.Yu., Vybornova S., Lukiyanchuk I.V. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 2. P. 266–272).
19. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И. Способ микродугового оксидирования вентиляционных металлов и их сплавов // Патент РФ № 1783004. Опубл. 23.12.92. Бюлл. № 47.
20. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Яровая Т.П., Завидная А.Г., Железнов В.В. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 8. С. 1279–1282. (Rudnev V.S., Gordienko P.S., Yarovaya T.P., Zavidnaya A.G., Zheleznov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1994. V. 67. № 8. P. 1128–1131).
21. Nalbandyan V.B. “Ni₅TiO₇” is Ni₅TiO₄(BO₃)₂ // J. Solid State Chem. 2017. V. 249. P. 27–28.
22. Jiang Y.A., Liu B.D., Yang L.N., Yang B., Liu X.Y., Liu L.S., Weimer C., Jiang X. // Sci. Rep. 2015. V. 5. Paper No. 14330.
23. Jiang Y.N., Liu B., Zhai Z., Liu X., Yang B., Liu L., Jiang X. // App. Surf. Sci. 2015. V. 356. P. 273–281.
24. Jiang Y.N., Liu B.D., Yang W.J., Yang B., Liu X.Y., Zhang X.L., Mohsin M.A., Jiang X. // Cryst. Eng. Comm. 2016. V. 18. P. 1832–1841.
25. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Serov M.M., Krit B.L., Lukiyanchuk G.D., Nedozorov P.M. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 436. P. 1–10.

26. Синтезы неорганических соединений. Т. 1 / под ред. Джолли У. М.: Мир, 1966. 278 с. С. 179. Preparative inorganic reactions / Jolly W.L. (Ed.). New York; London; Sydney: Interscience Publishers, 1964.
27. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V., Morozova V.P., Tkachenko I.A. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 23–29.
28. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Wiedenmann F., Wybomov S., Yarovaia T.P., Jiang X. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. № 2. P. 719–726.
29. Руднев В.С., Мальшев И.В., Лукьянчук И.В., Курявый В.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 391–397. Rudnev V.S., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Kuryavyi V.G. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 4. P. 455–461.
30. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукьянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459–469. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Ustinov A.Yu., Tkachenko I.A., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 5. P. 543–552.