

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР

Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Шафеев М.Р., Овечкина Т.А.

Тольяттинский государственный университет,  
г. Тольятти, Россия, E-mail: shafeevmr@yandex.ru

В настоящее время в мире большой научный и практический интерес представляют различные функциональные покрытия на основе неблагородных металлов, состоящие из нескольких компонентов. Такие покрытия, обладают развитой поверхностью, которая может быть обусловлена наличием наноразмерных структур в нем и могут быть использованы в качестве многоцелевых сенсоров [1], специальных гидрофильных и гидрофобных материалов [2], а также как фотокатализаторы [3] и катализаторы в газофазных и жидкофазных реакторах [4].

В данной работе описываются некоторые подходы к получению цельнометаллических многокомпонентных покрытий с помощью методов электроосаждения и термической обработки (ТО). Эти методы достаточно просты и малозатратны в использовании, они позволяют изменять морфологию и фазовый состав покрытий.

Для получения многокомпонентных покрытий в данной работе использовалось два подхода. Первый подход заключался в изменения морфологии и фазового состава поверхности металлического носителя (катода-подложки) путем термообработки и последующего нанесения методом электроосаждения отдельных частиц с наноразмерными структурами. При втором подходе компоненты покрытия наносились одновременно в процессе электроосаждения из комплексного электролита на носитель. В отличие от первого, этот подход не подразумевает модификации носителя перед нанесением покрытия.

Электроосаждение проводилось на потенциостате-гальваностате ElinsP150J (Россия). Электронно-микроскопические фотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе CarlZeissSigma (Германия). Рентгеноспектральный анализ осуществлялся на приставке для СЭМ TEAMEDX фирмы EDAX (США). Рентгенофазный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-7000 (Япония). В качестве исходного металлического носителя (катода-подложки) использовалась микросетка из нержавеющей стали 12X18H10. Его термическая обработка проводилась в муфельной печи SNOL-8.2/1100L (Литва) с возможностью нагрева до 1100°C.

Для изменения морфологии и фазового состава поверхности металлического носителя (катода-подложки), а также для создания развитой поверхности при первом подходе проводился отжиг исходной микросетки из нержавеющей стали в печи в кислородосодержащей атмосфере при разных температурах отжига с последующим охлаждением до комнатной температуры (табл. 1).

Таблица 1 – Режимы термической обработки металлического носителя

№	Способ изменения	Конечный фазовый состав нержавеющей сетки
1	Отжиг при $t=950^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов (скорость нагрева $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )	Оксиды железа
2	Отжиг при $t=850^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов (скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )	Оксиды хрома, железа, марганца

После изменения фазового состава и морфологии носителя на него наносились частицы никеля, для чего применялся модифицированный электролит, предложенный HangT. и его коллегами [5]. Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме по методике, описанной в работе [6]. При электроосаждении никеля на носитель из пористого оксида железа, полученного по указанному выше режиму ТО (табл. 1, №1), образуются отдельные конгломераты, состоящие из наноразмерных конусов (рис. 1а). При осаждении никеля на носитель, состоящий из смеси оксидов (табл. 1, №2), образуются отдельные частицы размерами 10-15 мкм, на поверхности

которых вырастают также наноразмерные конусы (рис. 1в). Точечный рентгеноспектральный анализ поверхности частиц в обоих случаях показал, что они состоят из никеля (рис. 1б, г).

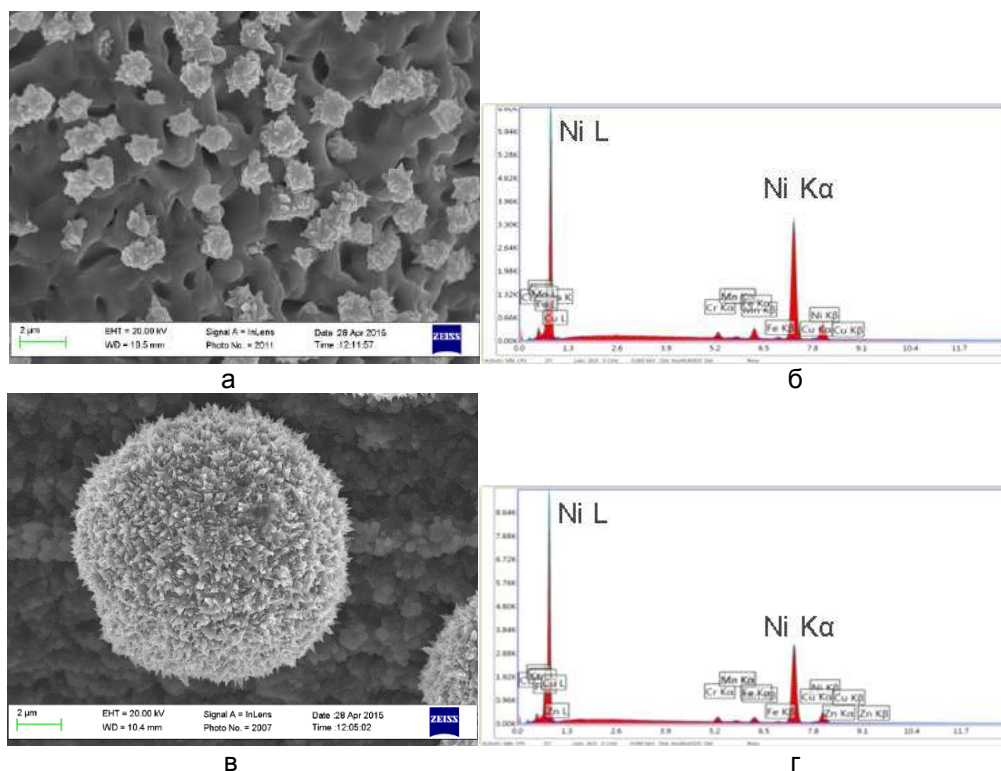


Рисунок 1 – СЭМ фотография электроосажденных частиц никеля на пористом оксиде железа (а) и его PCA анализ (б); СЭМ фотография электроосажденных частиц никеля на подложке из смеси оксидов (в) и его PCA анализ (г)

Электроосаждение при втором подходе осуществлялось по методике, описанной в работах [7-10] из многокомпонентного электролита, включающего азотнокислую медь и азотнокислый цинк. При электроосаждении на исходный металлический носитель одновременно меди и цинка из комплексного раствора электролита образовывалось медь-цинковое покрытие (рис. 2 а).

Такое покрытие состоит из кристаллов меди средним размером от 350 нм до 500 нм, которые объединены в более крупные образования микронных размеров, окруженные пластинчатыми структурами электроосажденного цинка наноразмерной толщины. Рентгеноспектральный анализ поверхности показал, что в покрытии присутствуют компоненты цинка – 22 масс.%, меди – 68 масс.%, остальное кислород (рис. 2 б).

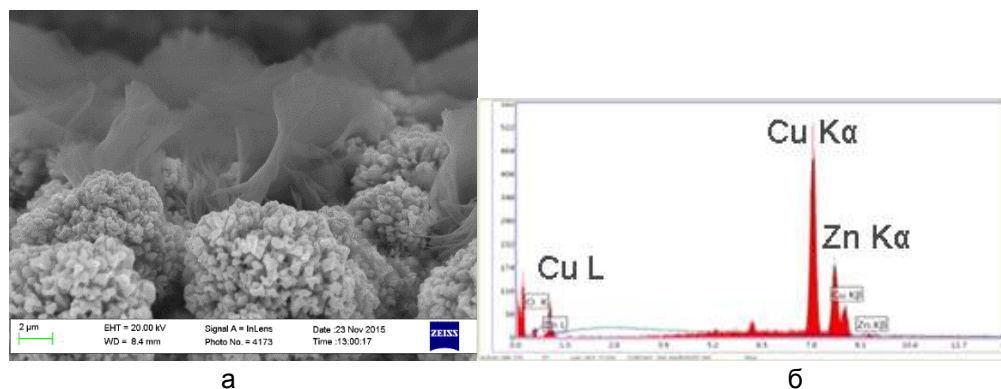


Рисунок 2 – СЭМ фотография медь-цинкового покрытия (а); PCA анализ покрытия (б)

Таким образом, в работе показано, что методы электроосаждения и термической обработки в отдельности и в совокупности позволяют получать многокомпонентные цельнометаллические покрытия, которые обладают развитой поверхностью. Благодаря этому такие покрытия могут быть использованы в качестве перспективного катализатора.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517 а*

### Список литературы:

1. Effects of a micro pattern on Cu alloy electrodeposition and its application as an oil detector Jae Min Lee, Jong Soo Ko Micro and Nano Syst Lett. 2016. 4:9.
2. Creation of microstructured surfaces using Cu–Ni composite electrodeposition and their application to superhydrophobic surfaces Jae Min Lee [et al.] Applied Surface Science. 2014. V. 289. P. 14-20.
3. Surface and Interface Engineering in Photocatalysis Song Bai [et al.] Chem Nano Mat. 2015. 1(4). P. 223-239.
4. Copper–nickel codeposition as a model for mass-transfer characterization in copper–indium–selenium thin-film production A. Ollivier, L. Muhr, S. Delbos, P.P. Grand, M. Matlosz, E. Chassaing J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 2337–2344.
5. Characterization of nickel nanocones routed by electrodeposition without any template Tao Hang Nanotechnology. 2008. V.19. P. 1-5.
6. Создание развитой поверхности у сетчатого металлического носителя Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р. Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 2 (18). С. 211-214.
7. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное методом электроосаждения металла Денисова А.Г. Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2016. № 2 (36). С. 29-34.
8. Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью методами электроосаждения и термообработки Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Денисова А.Г., Шафеев М.Р. В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах сборник тезисов XIV Международной школы-семинара (ЭДС-2016). 2016. С. 109-110.
9. Особенности получения многокомпонентных покрытий с развитой поверхностью методами электроосаждения и термообработки Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Денисова А.Г., Шафеев М.Р. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14. № 1. С. 9-15.
10. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное из комплексного электролита Денисова А.Г., Викарчук А.А., Фирсов В.С., Грызунова Н.Н. В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. С. 270.