

Глава 20. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ЭВОЛЮЦИЯ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ

Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М.

*Тольяттинский государственный университет,
г. Тольятти, Россия, E-mail: gryzunova-natalja@yandex.ru*

Введение

Каталитически активные металлы, обладающие развитой поверхностью и особыми физико-химическими характеристиками широко используются в качестве катализаторов в газоперерабатывающей, нефтехимической, химической промышленности и экологии. На сегодняшний день существует большое разнообразие технологических подходов к получению таких материалов. Можно отметить работы [1-3], в которых для получения каталитически активных материалов применялся метод электрохимического синтеза. В других работах [4,5] материалы получали химическим путем с последующим прокаливанием на различных этапах технологической цепочки. Некоторые работы [6,7] посвящены получению многокомпонентных активных систем методом соосаждения. Авторы публикаций [8-11] для создания развитой поверхности металлов применяли последовательно две операции: электроосаждение и термическую обработку, а в работе [12] была добавлена еще одна операция - химическое травление микрочастиц, нанесенных и закрепленных на сетчатый носитель. Все эти приемы позволяют достичь желаемых результатов, однако они являются трудоемкими и многостадийными. Основной целью этих и других научных разработок является создание пленок и покрытий с развитой поверхностью, т.к. считается, что каталитическая активность металлических материалов в основном определяется их удельной поверхностью [13-15]. Однако, существует и другая концепция [16,17], суть которой заключается в том, что каталитическая активность металлических материалов определяется не только их удельной поверхностью, но и сильно зависит от внутреннего строения материала и особенностей морфологии его поверхности.

Еще в конце 20 века [18] Ю.М. Бутт утверждал, что «...управляя формой и габитусом образующихся кристаллов, можно регулировать реакционную способность твердого тела ...», а В.В. Болдырев считал [19], что повышенная реакционная способность твердых материалов связана с наличием в них дефектов.

Но эта концепция до сих пор не нашла практической реализации по ряду причин:

- во-первых, из-за трудностей приготовления стабильных катализаторов с преимущественным развитием определенных морфологических и структурных особенностей поверхности (кристаллографических граней, ребер, ступеней и т.д.)
- во-вторых, такие структурные особенности поверхности металлических материалов не являются термически стабильными во многих каталитических процессах.

По нашему мнению, этот путь создания материалов с повышенной каталитической активностью является перспективным. Его можно использовать для осуществления каталитических реакций протекающих при температурах, при которых процессы реконструкции морфологии поверхности протекают очень медленно, а каталитически активные, но неустойчивые структуры могут сохраняться длительное время.

В данной главе предлагается одностадийная технология получения металлических покрытий, слоев и фольг не только с развитой поверхностью, но и с высокой концентрацией в них кристаллов, имеющих морфологические особенности в виде пентагональной симметрии, ступеней роста, определенных кристаллографических граней и ребер. Приведены результаты исследований изменения морфологии и структуры поверхности, фазового состава медных покрытий, состоящих из дефектных кристаллов в процессе их термообработки в окислительной и инертной среде. А так же исследования зависимости величины запасенной упругой энергии и температуры ее релаксации от содержания и концентрации в покрытиях или

фольгах кристаллов содержащих высокоэнергетичные дефекты дисклинационного типа.

Методы получения и исследования

Исследуемые пленки и покрытия получали методом электроосаждения меди на поверхность катода по авторской методике (патент № 2 613 553 «Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью») [20,21]. Электроосаждение проводилось на микросетки или пластины из нержавеющей стали с применением механической активации катода и растущих на нем кристаллов абразивными микрочастицами активатора [20-22]. Активирование осуществлялось за счет воздействия на поверхность растущего кристалла меди движущимися и инертными к электролиту частицами активатора. Целью активирования поверхности было создание условий, при которых в процессе электрокристаллизации, в формирующихся кристаллах содержались бы преимущественно высокоэнергетичные дефекты, за счет чего (в процессе дальнейшего их роста) кристаллы меди приобрели бы развитую поверхность и особые морфологические признаки (пентагональную симметрию, специфическую огранку, ступени роста и др.).

Особенность этой методики заключается в том, что осуществляется активирование абразивными частицами поверхности растущих кристаллов лишь на начальном этапе электрокристаллизации меди.

Для приготовления электролита применялись реактивы марки «Ч» (H_2SO_4 , $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$) и дистиллированная вода. Для получения на стальной микросетке или подложке медных покрытий с развитой поверхностью, в электролит добавлялся активатор в виде инертных микрочастиц, размеры которых варьировались от 3 до 40 мкм. В качестве активатора применялись порошки из микрочастиц оксида алюминия и(или) оксида кремния и (или) диоксида титана или карбида кремния. Электроосаждение проводилось в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата-гальваностата «Эллинс», при перенапряжениях от 150 мВ до 180 мВ. Механическая активация катода в процессе электроосаждения осуществлялась в специально разработанной электролитической ячейке путем перемешивания электролита с частицами активатора при помощи мешалки ПЭ-6110М.

Морфологические исследования проводились на лазерном конфокальном микроскопе Olympus LEXT OLS 4000, а изменения в морфологии поверхности кристаллов и их структуру наблюдали с помощью электронных микроскопов (CarlZeissSigma и JEOLJCM 6000).

Калориметрические исследования были выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре HITACHIEXTARX-DSC 7000. Эксперименты проводились в интервале температур от 25 до 700°C при скорости нагрева образцов 10 град/мин и скорости подачи газа 50мл/мин. Для исследований эволюции морфологии поверхности дефектных кристаллов в температурных полях, из электроосажденных медных пленок или из сеток с электроосажденной медью вырезали диски диаметром равным внутреннему диаметру алюминиевых или керамических тиглей. Масса исследуемых образцов составляла 5,7-6,7 мг. Температурные исследования проводились как в окислительной (кислород), так и в инертной (азот) среде.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для проведения калориметрических исследований, по технологии описанной выше, были подготовлены образцы материалов с необходимыми морфологическими особенностями поверхности. В частности, микроскопические исследования поверхности меди, полученной с применением механической активации катода (рис. 1) показали наличие в пленках или покрытиях кристаллов преимущественно трех видов: пентагональные пирамиды (рис. 1а) и конусообразные кристаллы с высокими ступенями роста (рис. 1б), конусообразные кристаллы, имеющие гладкие боковые грани (рис. 1в).

Предварительно проведенные при помощи лазерного микроскопа, морфологические исследования поверхности кристаллов в покрытиях, позволили

получить профили пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов (рис. 2а) и определить особенности изменения высоты и глубины ступеней их роста (рис. 2б, в).

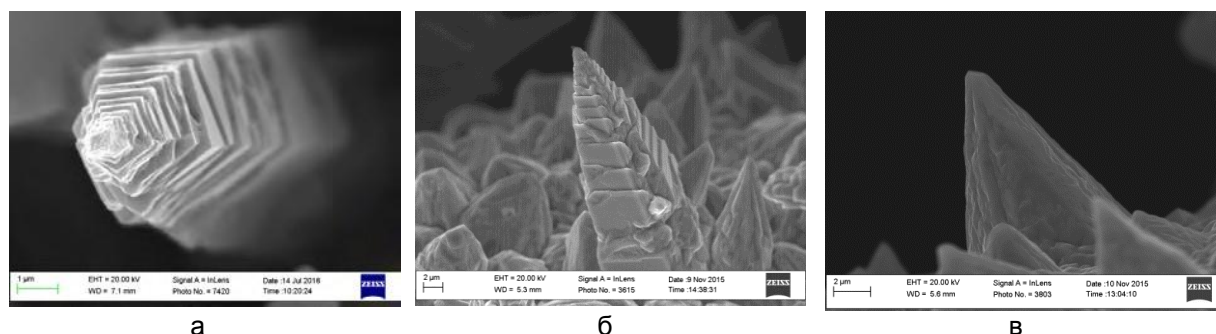


Рисунок 1 – Виды кристаллов, полученных методом электроосаждения с применением механической активации: а) пентагональные пирамиды с высокими ступенями роста; б) конусообразные кристаллы, имеющие высокие ступени роста; в) конусообразные кристаллы, имеющие гладкие боковые грани

Исследования размеров ступеней роста большого количества пирамид (выращенных в одном образце), выявили важную особенность. Геометрические параметры первых от подложки ступеней (рис. 2б) зависят от поперечных и продольных размеров кристаллов, зато размеры ступеней ближе к вершине становятся практически одинаковыми для всех пирамид (рис. 2б, в) и почти не зависят ни от высоты, ни от поперечных размеров, сформировавшегося кристалла.

Таким образом, в процессе роста пирамиды уменьшается не только высота (h) ступеней, но их глубина (d). Кристаллографический анализ показал, что пентагональные пирамиды (рис. 1а) и конусообразные кристаллы (рис. 1б) растут преимущественно в направлении $\langle 110 \rangle$ к подложке, при этом образуются ступени, ограниченные кристаллографическими плоскостями $\{111\}$ и $\{110\}$ (рис. 2б). По этим экспериментальным данным была предложена схема профиля среднестатистической пирамиды в покрытии (рис. 2б).

Конусообразная форма кристаллов (рис. 1) и уменьшение высоты ступеней (h), по нашему мнению связаны с тем, что перемешивание электролита с абразивными частицами осуществлялось лишь на начальных этапах электрокристаллизации, затем движение электролита происходило с убывающей скоростью и полностью прекращалось. Это приводило к уменьшению скорости поставки ионов меди к растущему кристаллу, что в конечном итоге способствовало формированию конусообразной формы кристалла и уменьшению ступеней по высоте. Кроме того, из литературы известно [23], что спиралевидный рост кристаллов обычно реализуется на выходах винтовых дислокаций, при этом высота ступеней сравнима с межатомным расстоянием. В нашем случае, многоатомная высота ступеней роста, может быть связана с наличием в пентагональном кристалле частичной дисклинации [24,25], которая по своему полю дальнедействующих напряжений эквивалентна сверхдислокации с большим вектором Бюргерса, где $\omega \approx 50 \div 100$. Тогда уменьшение ступеней (по мере роста кристалла) и по высоте и по глубине, можно объяснить не только недостатком поступления строительного материала к растущему кристаллу (которое связано с отсутствием дальнейшего перемешивания электролита), но и с наличием дисклинации в нем. Так как известно, что изменение энергии дисклинации на единицу ее длины связано квадратичной зависимостью с размером кристалла:

ω^2 (где ω – поперечный радиус конуса или пирамиды).

Для подтверждения этой идеи были проведены структурные исследования мест роста пентагональных пирамид (рис. 1а) и конусообразных кристаллов, имеющих ступенчатое строение. Для этого была осуществлена электрополировка медной пленки, состоящей из пентагональных кристаллов (рис. 3а), полученных электроосаждением с механической активацией катода, в 60 % ортофосфорной кислоте примерно в течение 3-4 минут (в зависимости от толщины пленки).

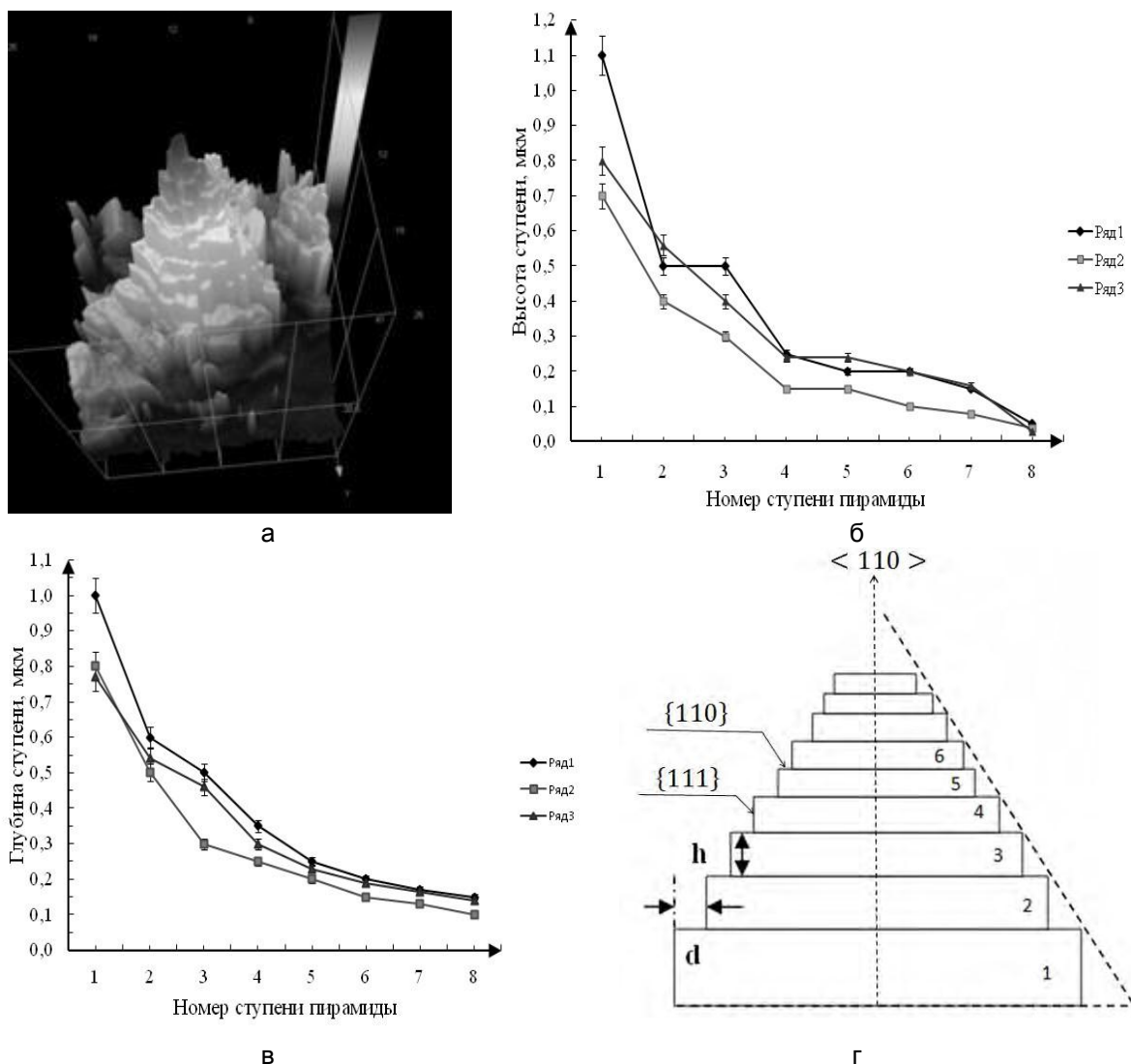


Рисунок 2 – 3D изображение профиля конусообразного кристалла с высокими ростовыми ступенями (а), графики зависимости высоты (б) и глубины (в) ступеней роста для пентагональных пирамид: ряд 1 - средняя высота пирамиды 9,0 мкм; ряд 2 - средняя высота пирамиды 7,2 мкм; ряд 3 - средняя высота пирамиды 4,5 мкм; схема профиля пирамиды (г)

Так как процесс электрополировки всегда связан с существованием граничного барьерного слоя непосредственно прилегающего к поверхности медной фольги, через который осуществляется диффузия ионов меди, а толщина такого граничного слоя в местах выступов (конусов и пирамид в покрытии или фольге), как правило, наименьшая, то в этих местах градиент концентрации ионов, находящихся в диффузионном слое выше и процесс удаления ионов меди идет легче. Поэтому скорость растворения выступов (конусов и пирамид) выше, это и привело к сглаживанию шероховатой поверхности (рис. 3 б), а также к растравливанию границ зерен, что позволило выявить субструктуру у основания пирамиды (рис. 3) [26].

При детальном рассмотрении места роста пентагональной пирамиды (рис. 3 б) можно утверждать, что она образуется на пентагональных кристаллах меди, первоначально сформировавшихся на катоде, а именно в местах выхода частичной дисклинации в пентагональном кристалле там, где сходятся пять двойниковых границ [27,28]. Сам плоский пентагональный кристалл имеет фрагментированную структуру, состоит из пяти фрагментов, соединенных двойниковыми границами (одной ростового типа и четырех деформационного типа [29]) образовавшихся в процессе его роста. Возможные механизмы роста пентагональных пирамид на оборванных двойниковых границах, образовавшихся в процессе роста плоского пентагонального кристалла,

рассмотрены в другой главе данной монографии, а рост пирамид на дефектах дисклинационного типа в подложках был предложен нами ранее в работе [29].

Еще одним подтверждением наличия в пентагональных пирамидах и конусах частичных дисклинаций являются наблюдаемые в них некоторые каналы релаксации полей упругих напряжений от дисклинации [30].

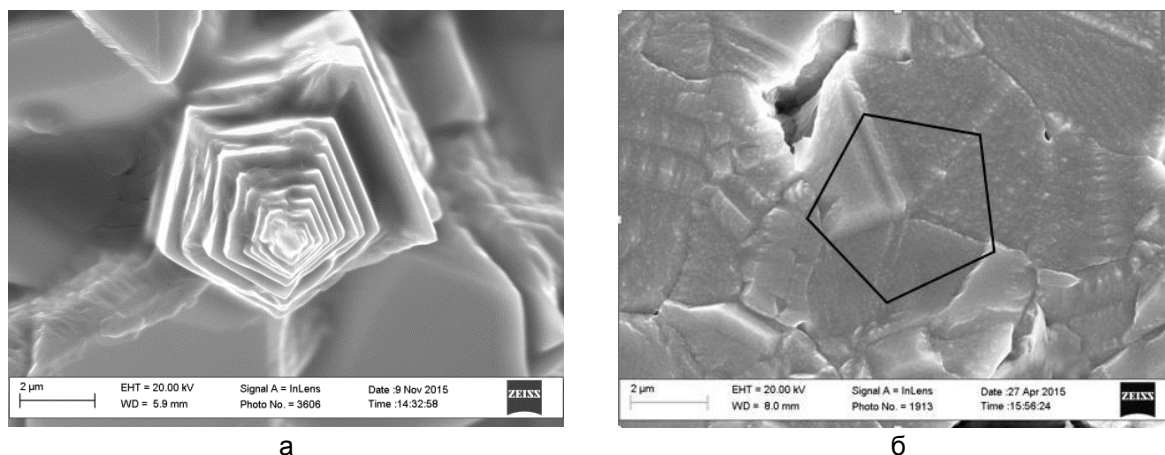


Рисунок 3 – Пентагональная пирамида с высокими ступенями роста (а), место роста пентагональной пирамиды после электрополировки (б) [26]

Детальные электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности медных пентагональных пирамид с высокими ступенями роста (рис.1), позволили обнаружить в покрытии одновременно как «совершенные» пентагональные пирамиды (рис. 1а, 3а), так и пирамидальные кристаллы, у которых либо отсутствует стык отдельных секторов по двойниковой границе, либо отсутствует один из пяти секторов, составляющих пентагональный микрокристалл (рис. 4а). Стоит также отметить, что в морфологии пентагональных пирамид с высокими ступенями роста можно наблюдать расщепление вершины пирамиды (рис.4б). Это обусловлено тем, что пентагональные пирамиды растут на плоских кристаллах и частично наследуют их структуру (рис. 4в).

При этом замечено, что «совершенные» пентагональные пирамиды (рис.1а, 3а) в радиальном направлении в области их основания в среднем не превышают размеров порядка 10 мкм. Другие пирамиды, у которых наблюдаются несовершенства в морфологии (открытый сектор, расщепление вершины), как правило, имеют средние размеры, значительно превышающие 10 мкм.

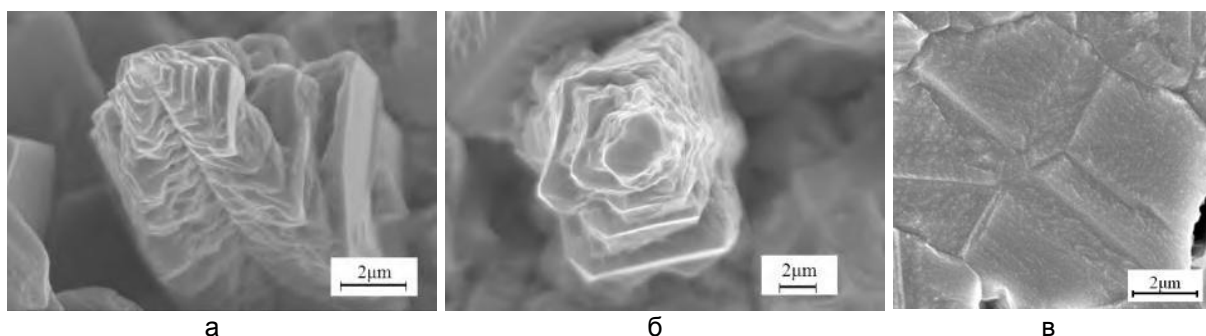


Рисунок 4 – Микрофотографии пентагональных пирамид меди полученных электролитическим способом с механической активацией катода и мест их роста: (а) раскрытие сектора пирамиды; (б) расщепление вершины пирамиды; (в) СЭМ изображение места роста пентагональной пирамиды с двумя вершинами после электрополировки [30]

Полученные экспериментальные факты, можно трактовать как результат релаксации полей упругих напряжений в процессе роста пирамиды, связанных с имеющимися в них, дефектами дисклинационного типа. Устойчивость пентагональной

симметрии в пирамидах, размеры которых превышают 10 мкм, вероятно, связана с образованием в них дополнительных дефектов компенсирующих внутренние напряжения от дисклинации. В работе [31] показано, что упругая энергия в пентагональном кристалле может компенсироваться за счет возникновения клиновидной области, образованной системой двойниковых границ. Это предполагает формирование частичной отрицательной клиновидной дисклинации с углом клина ω_1 , соединенной с поверхностью с помощью системы из плоских дефектов в одном из тетраэдров. В результате чего, можно наблюдать пентагональные пирамиды, у которых отсутствует один из секторов (рис. 4а, б).

Наличие у пирамиды двух вершин (рис. 4в, г) можно объяснить, опираясь на дисклинационные модели [31], следующим образом. При определенных условиях квадратичная зависимость энергии дисклинации от размера пирамиды вызывает энергетически благоприятное расщепление частичной дисклинации ($\omega = 7^\circ 20'$) на две меньшей мощности (ω_1 и ω_2) с излучением по одной из границ раздела $\{111\}\langle 110 \rangle$ дислокаций. При этом происходит смещение оси частичной дисклинации, которое требует излучения дислокаций, что приводит к уменьшению длины границ двойников (рис. 4в). При расщеплении исходной дисклинации снижается энергия системы [24,32], поэтому пирамиды вырастают до размеров существенно превышающих 10 мкм.

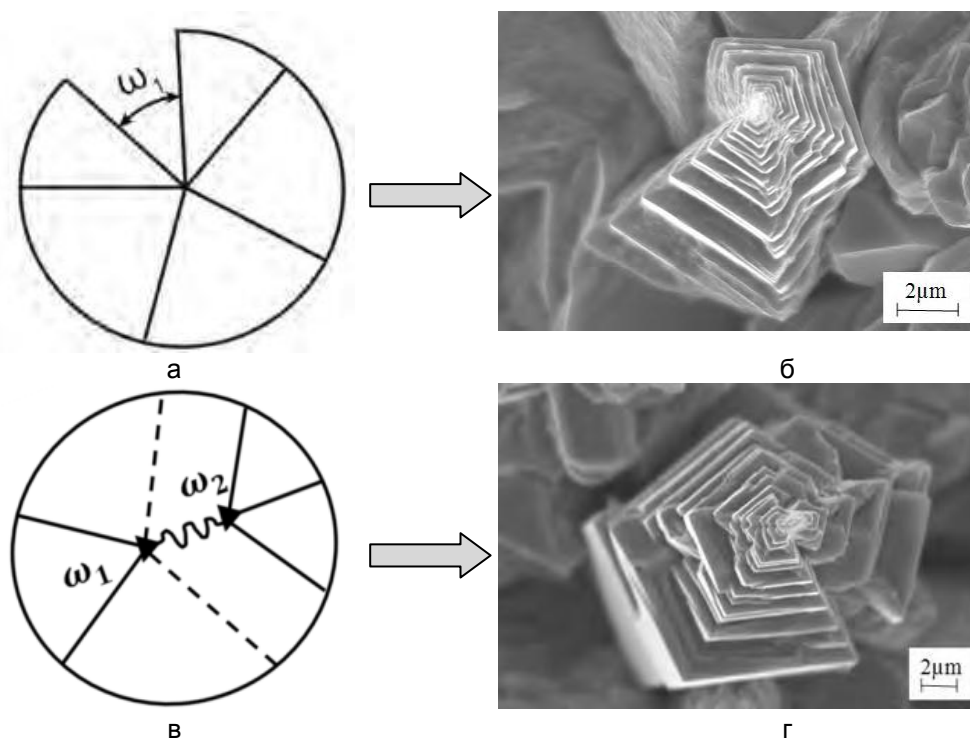


Рисунок 5 – Экспериментальные доказательства релаксации упругой энергии в пентагональных пирамидах, имеющих высокие степени роста: отсутствие стыка секторов по двойниковой границе (СЭМ изображение и схема) (а, в); расщепление вершины пирамиды (СЭМ изображение и схема) (в,г) [30]

Для подтверждения теоретической модели (рис. 5в) образования двух вершин у пентагональных пирамид с высокими степенями роста (рис. 5г), были проведены исследования микроструктуры основания пирамиды, которые и показали наличие в плоском пентагональном кристалле, на котором выросла пирамида, расщепления узла, где сходятся пять двойниковых границ (рис. 4в).

Для чистоты эксперимента и сравнительного анализа, нами были подготовлены медные покрытия и фольги, выращенные при точно таких же режимах электроосаждения на микросетках и подложках из нержавеющей стали, но без применения механической активации в начале электрокристаллизации меди. Такие образцы электроосажденной меди без применения механической активации, имели

сравнительно гладкую поверхность, которая состояла из обычных кристаллов, не имеющих выше перечисленных, морфологических признаков.

Электронно-микроскопические исследования электроосажденной меди показали (рис. 6), что для пленок из кристаллов меди, выросших при электрокристаллизации без механической активации, самыми распространенными ростовыми дефектами являются: дефекты упаковки (рис. 6а), субзеренные дислокационные структуры и двойники ростового происхождения (рис. 6б).

В случае механической активации катода, в процессе электроосаждения меди появляются дефекты дисклинационного типа в виде высокоугловых, в том числе оборванных субграниц, не лежащих в определенных кристаллографических плоскостях (рис. 6в), и в виде необычных для меди оборванных двойниковых границ ростового типа $\{111\}\langle 110 \rangle$ (рис. 6г), являющимися, как видно по экстиционным контурам (рис. 6в, г), мощными источниками далекодействующих полей напряжений.

Таким образом, результаты многих экспериментов позволяют говорить о том, что в данной технологии получения медных покрытий и пленок, именно механическая активация во время электролиза является причиной образования фрагментированных структур в покрытиях, а в кристаллах высокоэнергетичных дефектов дисклинационного типа в виде двойниковых прослоек, оборванных двойниковых границ и т.д., которые создают в электроосажденном материале далекодействующие упругие напряжения. Применяя, в данном случае, механическую активацию растущих кристаллов, мы создаем благоприятные условия для образования дефектного кристаллического строения металла и развитой поверхности.

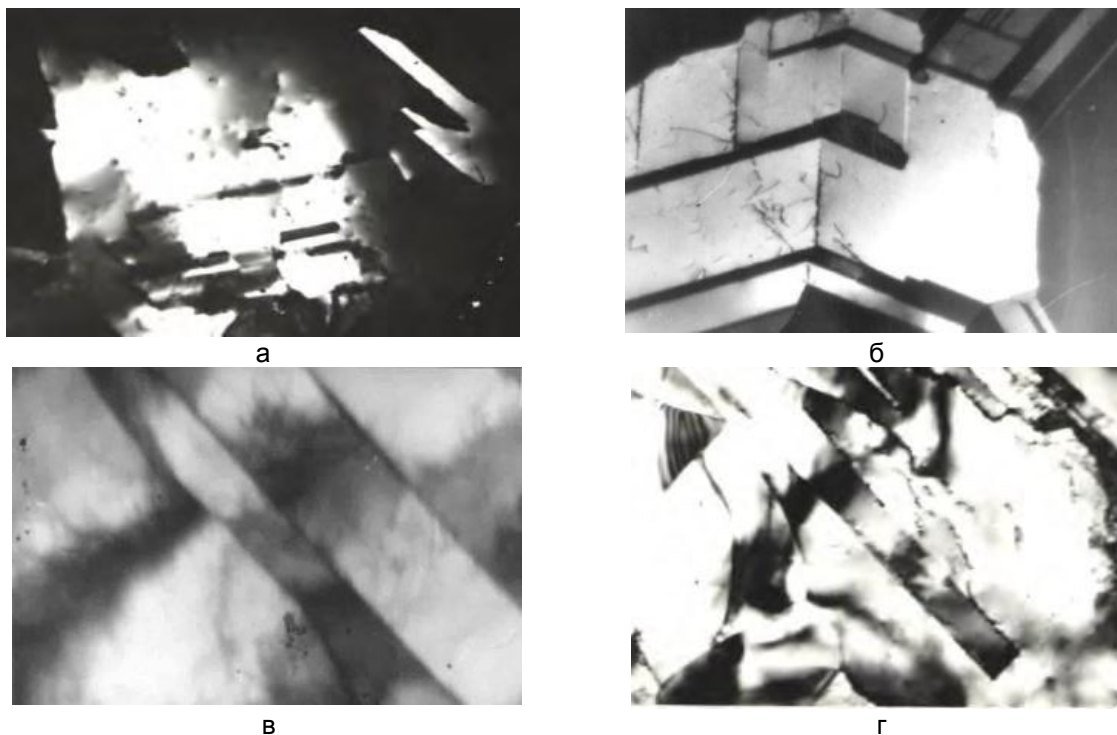


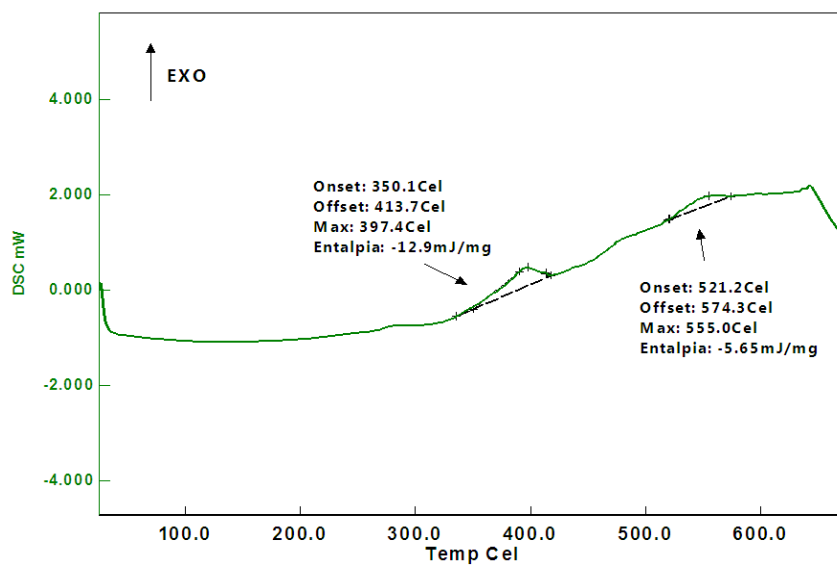
Рисунок 6 – Электронно-микроскопические картины электроосажденной меди, полученной: без активации а) дефекты упаковки; б) субзеренные дислокационные структуры и двойники ростового происхождения; с механической активацией: в) полосовые структуры; г) оборванные двойниковые границы

Поэтому, по нашему мнению, покрытия, слои и фольги, состоящие преимущественно из дефектных кристаллов, имеющих пентагональную симметрию и многоатомные ступени роста, должны обладать большой запасенной упругой энергией, которая может релаксировать температурных полях.

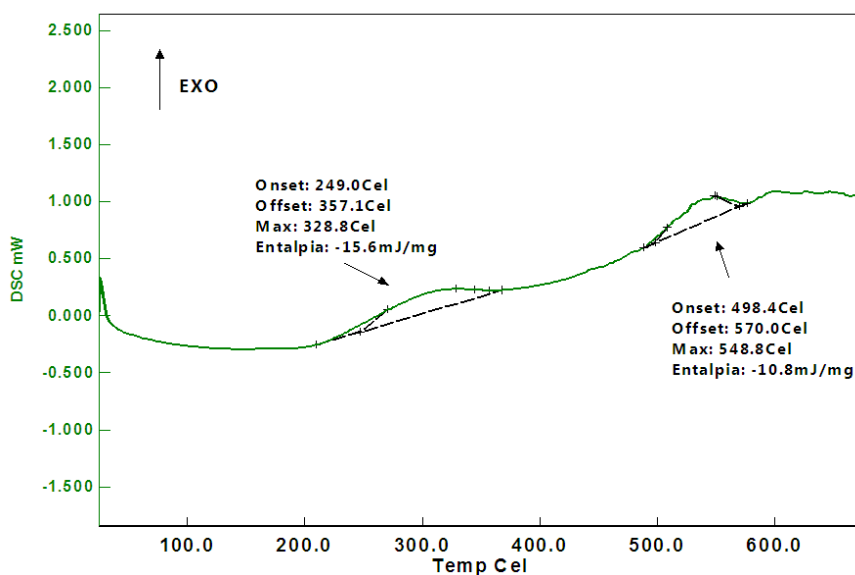
Для подтверждения этой идеи, мы произвели термообработку в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) медных фольг двух видов: первые – выращенные без применения механической активации (рис. 6а. б), вторые –

выращенные с применением механической активации (рис. 6 в, г) и состоящие на 70-80% из дефектных кристаллов, имеющих весьма развитую поверхность (рис. 1а, б, 2а).

Сначала отжиг осуществляли в кислородосодержащей среде. Калориметрические исследования в кислороде показали, что на термограмме для фольги, полученной без механической активации можно наблюдать два незначительных дискретно расположенных экзотермических пика (рис. 7а). Первый пик четко выраженный появился при температуре примерно 350-413°C, второй слабый пик – при 500-580°C (рис. 7а). Для фольги, полученной с механической активацией наблюдается размытый экзотермический пик, который начинается уже при температуре в районе 220°C и заканчивается примерно при 360°C (рис. 7б) и второй, более значительный пик, примерно при тех же температурах (500-580°C), что и для фольги без механической активации. Появление экзотермических пиков на термограммах мы связываем с фазовыми превращениями, которые произошли при окислении меди в кислороде (рис. 8).



а



б

Рисунок 7 – Термограммы после нагрева медных пленок в кислороде: а) пленка выращенная без механической активации; б) пленка выращенная с механической активацией

Рентгенофазовые исследования и термограммы образцов свидетельствуют о том, что в том и другом случае, поверхность меди претерпевает два

последовательных фазовых превращения, сначала в оксид меди (I) (Cu_2O), затем в оксид меди (II) (CuO) (рис. 8).

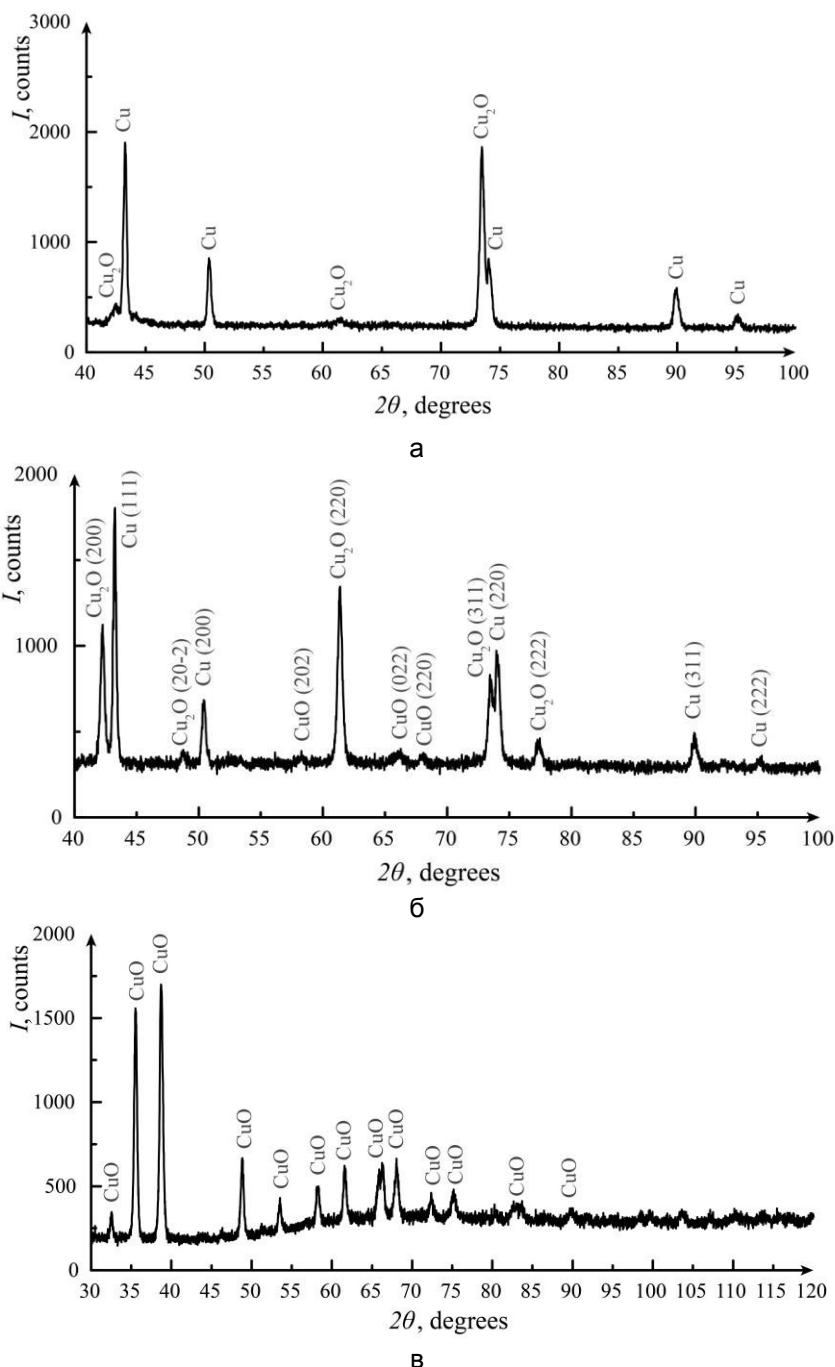
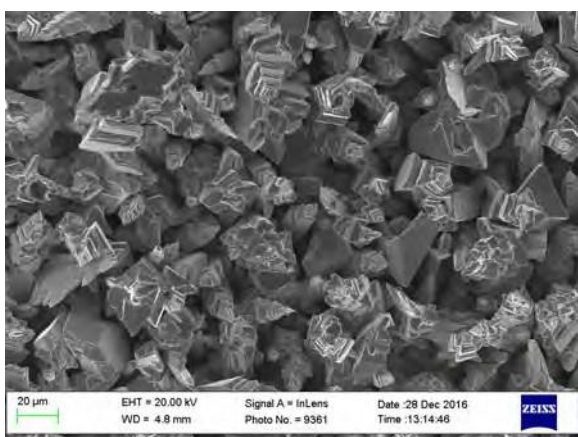


Рисунок 8 – Рентгенограммы от медных фольг нагретых в ДСК до температуры 300°C (а), до температуры 400°C (б) и до температуры 600°C (в)

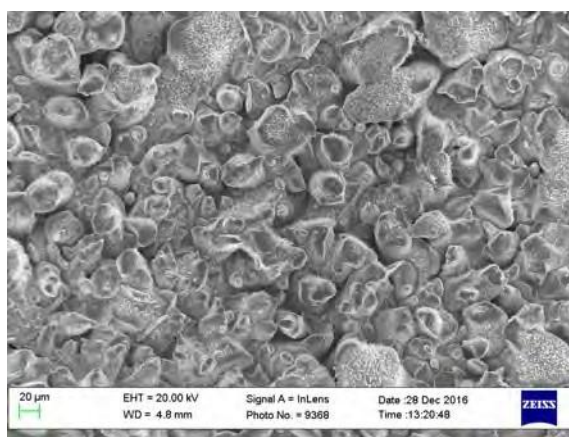
Однако изменение энтальпии (ΔH), которую мы связывали, на начальном этапе только с фазовыми превращениями в меди, для разных фольг оказалась различной (рис. 7). Для фольги, выращенной без применения механической активации при температурах 350°C-413°C и 500-580°C составляет 12,9 мДж/мг и 5,65 мДж/мг соответственно, а для другой фольги, выращенной с применением механической активации при более низких температурах 220°C-360°C составляет 15,6 мДж/мг, а при температурах 500-580°C – 9,8 мДж/мг. Различия в изменении энтальпии для двух последовательных фазовых превращений свидетельствуют о том, что кроме них при этих температурах, для второй фольги (с механической активацией) осуществляются еще и релаксационные процессы, которые вероятно, могут быть связаны с

дефектами дисклинационного типа в кристаллах, из которых состоит второй образец. Кроме того, эти релаксационные процессы начинают реализовываться уже при 220-300°C (согласно графику ДСК, рис. 7). Смещение пиков в область более высоких температур для фольги без механической активации, свидетельствует о том, что в ней количество высокоэнергетических дефектов ростового происхождения значительно меньше и тепловыделение в процессе отжига вызвано лишь интенсивным окислением меди.

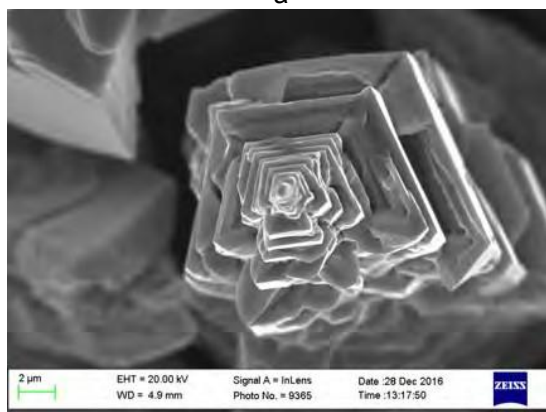
В связи с этим, нами было детально проанализировано изменение морфологии поверхности второй фольги до и после проведенных калориметрических исследований. На рисунке 9 представлены микрофотографии поверхности медной фольги с механической активацией до и после калориметрических исследований в кислороде (после нагрева до 600°C).



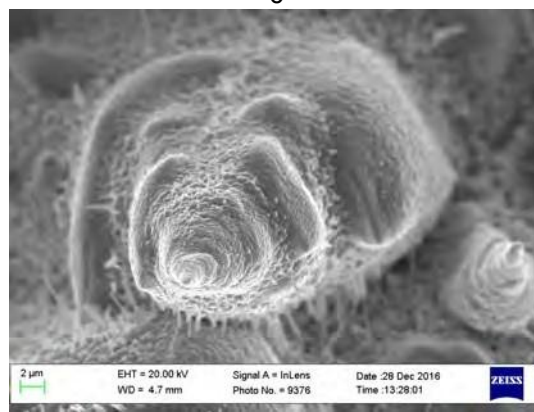
а



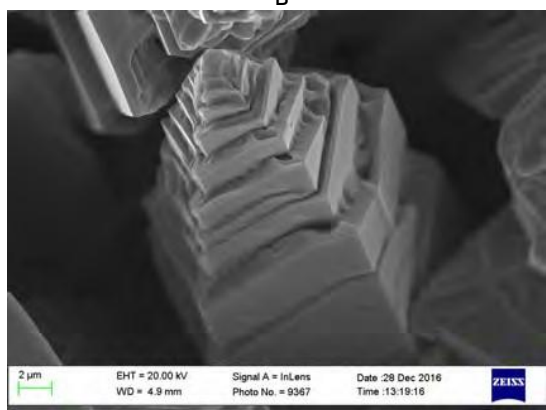
б



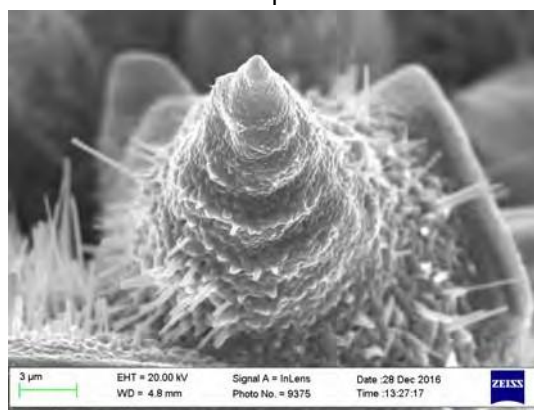
в



г



д



е

Рисунок 9 – Микрофотографии поверхности меди, полученной с механической активацией: а, в, д) до ДСК; б, г, е) после ДСК в кислороде

Детальный микроскопический анализ поверхности фольги и кристаллов в ней показал, что в процессе окисления меди при температуре 600°C на ее поверхности можно одновременно наблюдать остаточные вискерные структуры и значительную концентрацию поверхностных пор (рис. 9). Релаксация дальнедействующих напряжений от частичных дисклиний в пентагональных кристаллах, находящихся в температурных полях, может осуществляться также путем образования в них внутренних полостей [33].

Если проанализировать изменение морфологии пентагональных пирамид, имеющих высокие ступени роста, то можно обнаружить, что ступени «оплыли» и произошло частичное сглаживание боковых граней пирамид, причем тем заметнее, чем меньше была глубина и высота ступеней (рис. 9в - е). Эти эксперименты еще раз позволили подтвердить идею Саморджи [34]: «Образующие ступеньку атомы металла отличаются друг от друга координацией и характером связей с соседними атомами, в результате чего может меняться характер их взаимодействия с атомами реагирующих веществ». В нашем случае на ступенях, в вершинах ребер и др. может изменяться характер взаимодействия с кислородом и как следствие, изменяется скорость окислительной реакции. Действительно, если детально рассмотреть микрофотографии пентагональных пирамид и конусообразных кристаллов с высокими ступенями роста после отжига в кислороде, то можно наблюдать в вершинах пирамид и конусов, на ребрах и ступенях наличие выходящих на поверхность внутренних полостей (рис. 10). Это может говорить о том, что на этих участках пирамид окислительные процессы протекали значительно активнее, что вероятно и привело к утончению оксидного слоя и частичному раскрытию внутренней полости.

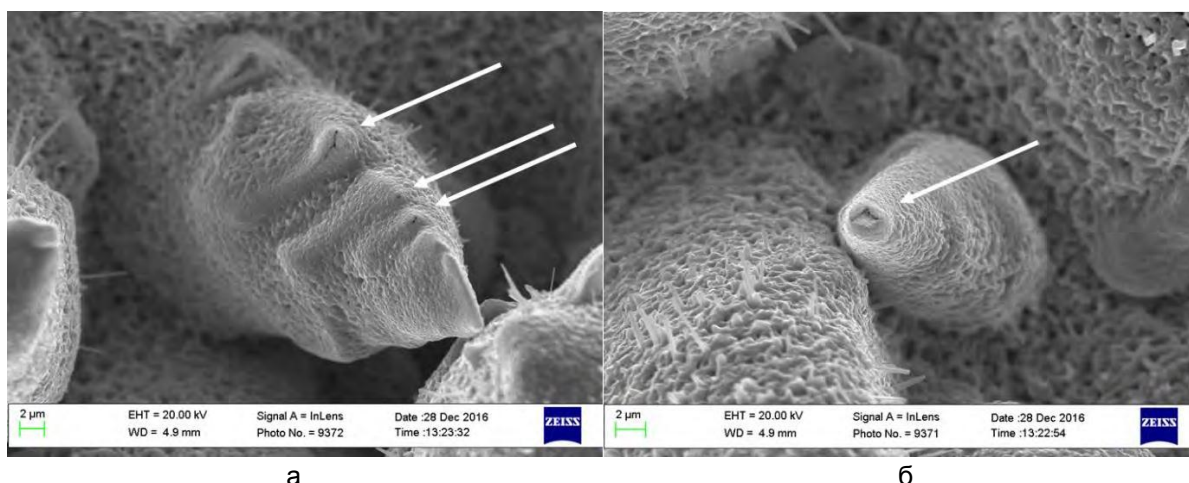
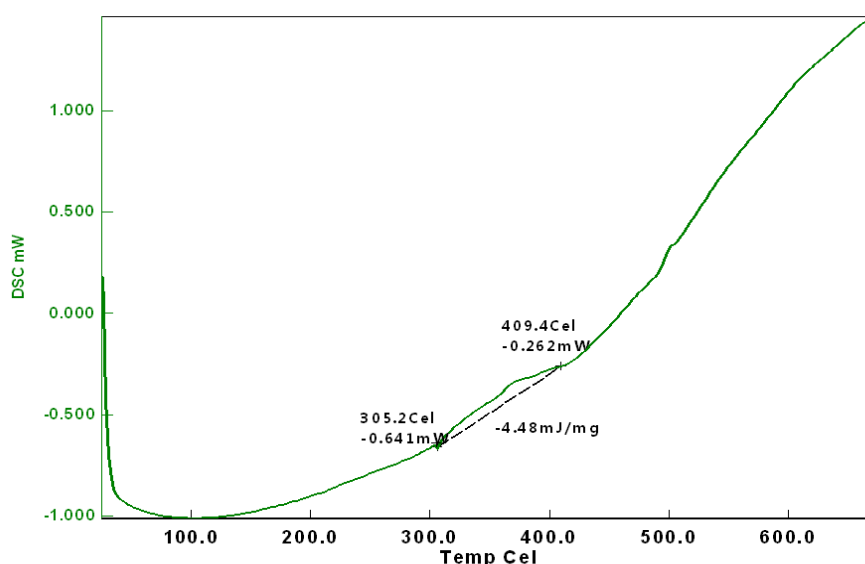


Рисунок 10 – Морфология поверхности медных пентагональных пирамид (а) и конусов (б) после отжига в кислороде (при 600-700 С)

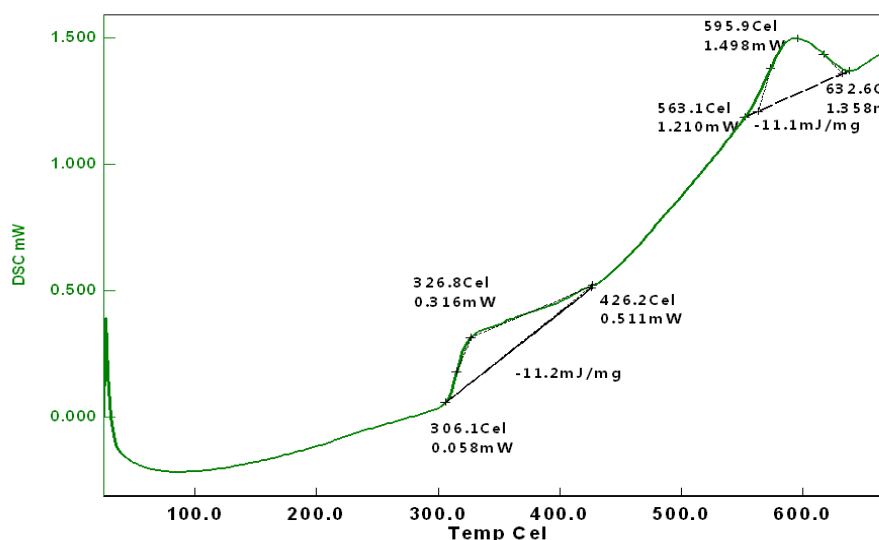
Калориметрические исследования, проведенные в инертной среде (в азоте), так же позволили на термограммах наблюдать наличие экзотермических пиков. В отличие от исследований в кислороде, для фольг без механической активации на термограмме наблюдается один незначительный пик при температурах 300°C-400°C (рис. 11а), а для пленок с механической активацией два ярко выраженных экзотермических пика, значительно разведенных друг от друга по температуре (рис. 11б). Причем, оба пика на термограмме сопровождаются существенным изменением энтальпии (рис. 11 б), которое мы не можем связать с окислительными процессами в меди. По нашему мнению, в процессе нагрева в калориметре произошел отжиг дефектов ростового происхождения, что и вызвало появление одного из экзотермических пиков на кривой нагрева. Температура пика зависит от концентрации и видов дефектов. Кроме этого, согласно формуле А.А. Бочвара ($\Delta H_{\text{рекр}} = \Delta H_{\text{пл}}$), уже при температурах выше 400°C начинается рекристаллизация меди, в результате которой уменьшается количество

структурных дефектов в материале, меняется размер зерна и морфология поверхности.

Электронно-микроскопические исследования поверхности меди показали, что отжиг в азоте, при 600°C приводит к более заметному «оплыванию» ступеней роста, чем в кислороде. Вероятно, это может быть обусловлено не только подвижностью поверхностных атомов в температурных полях, но и особенностями рекристаллизации меди (рис. 12). В образцах, которые отжигались в кислороде, окисление меди наступало значительно раньше, чем медь достигала температуры, при которых происходит ее рекристаллизация.



а



б

Рисунок 11 – Термограммы от медных пленок, отожженных в азоте до 700 С:
а) без механической активации; б) с механической активацией

Суммируя калориметрические данные, полученные при исследованиях в разных газах, данные рентгенофазового анализа и микроскопии, можно с достаточной уверенностью говорить, о том что в медных материалах, полученных методом электроосаждения с механической активацией образуются высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа, которые создают дальнедействующие поля упругих напряжений и как следствие, значительную запасенную в объеме упругую энергию, релаксация которой осуществляется как в инертной среде так и в кислороде. Однако

релаксационные механизмы разные, что и сказывается на морфологии поверхности фольг.

Таким образом, результаты исследований позволяют предположить, что полученные с применением механической активации медные покрытия и фольги, состоящие из кристаллов, которые содержат дефекты дисклинационного типа, в каталитических процессах должны обладать повышенной активностью по сравнению с медными покрытиями и фольгами, полученными без применения механической активации. Они должны вступать в реакцию при более низких температурах и ускорять процесс катализа за счет наличия активных центров в виде дефектов структуры и кристаллографических особенностей поверхности.

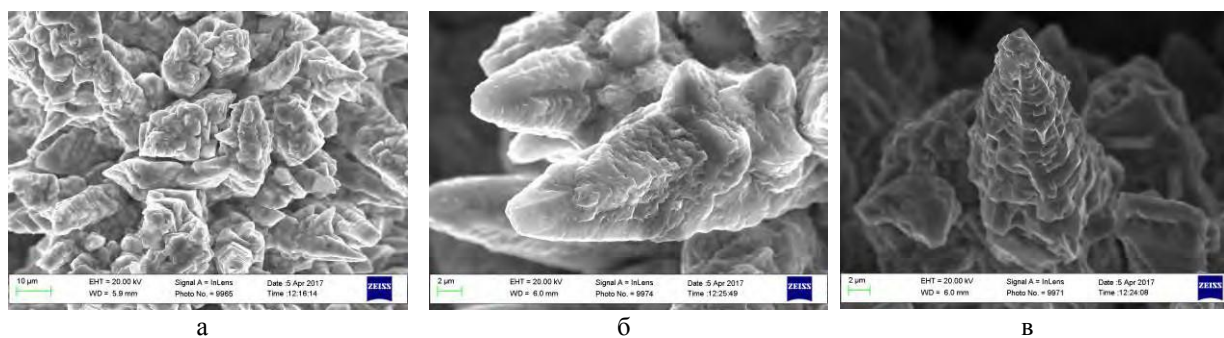


Рисунок 12 – Морфология поверхности медных кристаллов, покрытий и фольг из них, полученных с механической активацией после calorиметрических исследований в азоте

В качестве предварительных модельных экспериментов сравнения реакционной способности двух медных покрытий, полученных на микросетках из нержавеющей стали с разной морфологией поверхности, исследовался процесс каталитического разложения муравьиной кислоты [34]. Испытания образцов катализаторов проводили в кварцевой трубке с внутренним диаметром 6 мм и длиной 40 см, помещенной в трубчатую печь СУОЛ-0,25.1/12-И1. Для этого микросетки с осажденной медью нарезались дисками диаметром по 6 мм и укладывались в реактор по 10 штук параллельно друг другу. Исходную смесь HCOOH 2 % в гелии подавали со скоростью 10 мл/мин. Определение состава исходной и реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с ДТП. Концентрацию муравьиной кислоты и продуктов её разложения (CO/CO₂, H₂, H₂O) определяли методом абсолютной градуировки, на колонке NuvaSep Q длиной 2м.

Медные покрытия, имеющие разные морфологические особенности поверхности, показали различную активность в разложении муравьиной кислоты (рис. 13). При температуре 210 - 280 °С, покрытие состоящее из пентагональных пирамид с высокими степенями роста и конусообразных кристаллов, имеющих ступенчатое строение показало более высокую конверсию, а при температурах выше 280 °С разложение муравьиной кислоты на обоих образцах становится сопоставимым.

Анализ микрофотографий образцов после работы в лабораторном каталитическом реакторе при температурах 280 - 290 °С показал, что происходит оплывание ступеней роста у пирамид и конусов, они частично теряют огранку, за счет чего уменьшается количество активных центров катализа. Поэтому относительная каталитическая активность образца с применением механической активации (график 1 рис. 13) уменьшается, и конверсия муравьиной кислоты на обоих медных образцах постепенно выравнивается. Таким образом, наличие у металлических кристаллов развитой поверхности в виде ступеней роста, сказывается на увеличении на 20-30% их каталитической активности, особенно при низкотемпературном катализе (рис. 13).

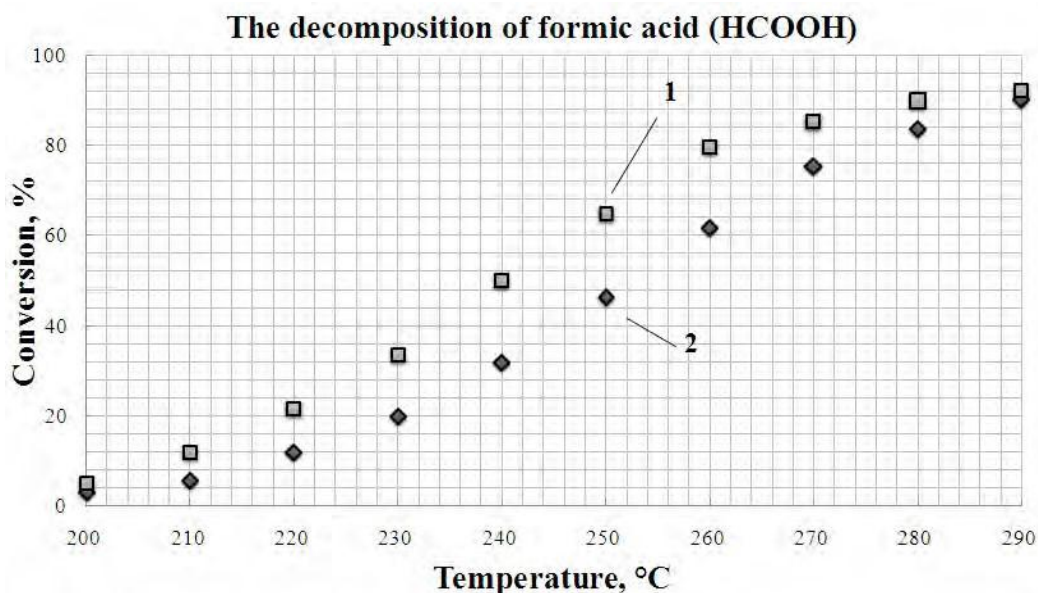


Рисунок 13 – Графики зависимости конверсии муравьиной кислоты от температуры на медных катализаторах с различной морфологией и структурой поверхности: 1 – медный катализатор, полученный с механической активацией катода; 2 – без механической активации катода [35]

Заключение

В заключении следует отметить, что механическая активация катода движущимися абразивными (инертными к электролиту) частицами на начальном этапе процесса электрокристаллизации меди существенно влияет на форму, размеры и дефектную структуру растущих кристаллов меди. А предлагаемый в работе метод позволяет управлять, через технологию структурой кристаллов, растущих в процессе электрокристаллизации, позволяет выращивать металлические микрокристаллы с развитой поверхностью и фрагментированной структурой, которые уже в исходном состоянии содержат высокоэнергетичные дефекты дисклинационного типа.

В работе показано, что за счет наличия в медных кристаллах дефектов дисклинационного типа, следовательно, большой запасенной в их объеме упругой энергии, в процессе их отжига в кислороде происходят различные релаксационные процессы. В частности, часть объемной упругой энергии трансформируется в поверхностную энергию с образованием вискерных структур, поверхностных пор и внутренних полостей.

Анализ кривой ДСК в азоте для простой медной фольги показал в диапазоне от 250°C до 600°C один слабый экзотермический пик, который мы связываем с рекристаллизацией меди. Аналогичный анализ кривой ДСК в азоте для фольги с механической активацией, в том же интервале температур показал наличие двух ярко выраженных пиков, которые могли быть вызваны релаксацией больших упругих напряжений, связанных с большой концентрацией дефектов дисклинационного типа в покрытии, а также с рекристаллизацией меди.

Проведенные предварительные эксперименты показали, что такие дефектные кристаллы и массивные материалы из них, обладают повышенной каталитической активностью. Электронно-микроскопические исследования показали, что при нагреве, в процессе рекристаллизации изменились структурные особенности поверхности меди, а следовательно, фольги и покрытия, состоящие из фрагментированных структур с развитой поверхностью целесообразно использовать в низкотемпературном катализе.

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

Список литературы:

1. Д. Г. Яхваров, Е. А. Трофимова, И. Х. Ризванов, О. С. Фомина, О. Г. Синяшин Электрохимический синтез и каталитическая активность никельорганических сигма комплексов // Электрохимия, 2011, том 47, № 10, с. 1180–1190.
2. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А. Микроструктура продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Fundamental Research №8, 2013. С. 750-755.
3. Шабельская Н.П., Власенко А.И. Синтез наноразмерного хромита цинка и его каталитические свойства // Научный вестник.2015. № 2(4). С.
4. А.А. Ведягин, П.Г. Цырульников, Н.О. Струихина, Т.А. Дашук, А.В. Бубнов Дегидрирование метанола на медьсодержащих катализаторах модифицированных оксидом цинка // Катализ в промышленности. № 3. 2006. С. 29-33.
5. А.А. Ильин, Ю.М. Комаров, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, А.Н. Железнова Изучение процесса формирования Al-Zn-Cu катализаторов, на активность и селективность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром // Химия и химическая технология. 2012. Т.55. Вып. 11. С. 39-42.
6. О. Л. Овсиенко Механизмы действия добавок щелочных металлов на свойства медь-цинковых-алюминиевых катализаторов конверсии оксида углерода // Кинетика и катализ, 2016, том 57, № 4, с. 455–465.
7. Л.П. Диденко, А.М. Колесникова, М.С. Воронецкий, В.И. Савченко, И.А. Домашнев, Л.А. Семенцова Алюмохромовый катализатор дегидрирования пропана, приготовленный модифицированным методом соосаждения // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2011. № 2. С. 7-14.
8. А.С. Князев, В.С. Шмотин, А.А. Магаева, А.И. Боронин, А.Н. Саланов, О.В. Водянкина, Л.Н. Курина Активность меди и серебра в процессе парциального окисления этиленгликоля // Катализ в промышленности. № 5. 2006. С. 23-30.
9. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р., Романов А.Е. Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях // Materials Physics and Mechanics 21 (2014) 119-125.
10. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев, А.М. Грызунов Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали // Вектор науки Тольяттинского государственного университета/ Тольятти: Изд-во ТГУ, 2014 - № 4(30). С. 25-29.
11. Викарчук А.А., Власенкова Е.Ю., Грызунова Н.Н. Получение металлических нанобъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2008. № S6. С. 44-49.
12. Gryzunova N.N., Denisova A.G., Yasnikov I.S. and A.A. Vikarchuk Preparation of Materials with a Developed Surface by Thermal Treatment and Chemical Etching of Electrodeposited Icosahedral Small Copper Particles // Russian Journal of Electrochemistry, 2015, Vol. 51, No. 12, pp. 1176–1179.
13. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе. Успехи химии, 2001, т. 70, №2, С. 147-159.
14. Моисеев М.М., Леонов В.Т., Моисеева И.Д. Исследование катализаторов разложения аммиака // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2014. № 1-2.С 27-33.
15. M. Grunze. In Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis.The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis.Vol. 4. Elsevier, Amsterdam, 1982. P.27.
16. Мишаков И.В., Лихолобов В.А. Введение в катализ : учеб.пособие для учащихся ВУЗов. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2015. – 67 с. : ил.
17. Sha Li, Jessica Scaranto, Manos Mavrikakis, On the Structure Sensitivity of Formic Acid Decomposition on Cu Catalysts // Top Catal. 2016. № 59, pp. 1580–1588.
18. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: Учебник для вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. - М.: Высш.школа, 1980. - 472 с.: ил.

19. В.В. Болдырев Управление химическими реакциями в твердой фазе // Соросовский образовательный журнал № 5, 1996. С. 49-55.
20. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Romanov A.E. Creating a developed surface of copper electrolytic coatings via mechanical activation of the cathode with subsequent thermal treatment // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2015. Т. 79. № 9. С. 1093-1097.
21. Грызунов А.М. Влияние активации катода на эволюцию морфологии поверхности кристаллов, формирующихся в процессе электрокристаллизации меди // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2016. № 2 (36). С. 22-28.
22. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Тюрков М.Н. Получение и исследование электролитических материалов с энергоемкой дефектной структурой и развитой поверхностью // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 2. С. 13–19.
23. Бартон Б., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей // Элементарные процессы роста кристаллов / Под ред. Г.Г. Лемлейна, А.А. Чернова. — М.: ИЛ, 1959. — С.11-109.
24. Romanov A.E., Vladimirov V.I. Disclinations in Crystalline Solids // Dislocations in Solids. Ed. F.R.N. Nabarro. Amsterdam, North-Holland, 9, 191 (1992).
25. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. Дисклинации и ротационная деформация твердых тел: Сб. науч. тр. АН СССР. Л.: ФТИ АН СССР, 1986. с. 47.
26. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Денисова А.Г. Влияние механической активации катода на структуру микрокристаллов электролитической меди // Деформация и разрушение материалов. № 2. 2017. С. 20-24.
27. Ясников И.С., Викарчук А.А. Механизмы релаксации упругих напряжений в процессе роста наночастиц и микрокристаллов с дисклинационными дефектами при электрокристаллизации гцк-металлов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. № 3. С. 13-16.
28. Vikarchuk A.A., Volenko A.P., Yurchenkova S.A. Disclination-type structural defects of electrodeposited fcc metals // Russian Journal of Electrochemistry. 1991. Т. 27. № 5. С. 535-541.
29. Викарчук, А.А., Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе электрокристаллизации // Металловедение. 2008, № 6 С.7-13.
30. Грызунова Н.Н. К вопросу о дисклинационной природе пентагональных пирамид электролитического происхождения // Letters on materials 7 (1), 2017 pp. 39-43. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-1-39-43
31. V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, J. Heydenreich et. al., Crystal Research and Technology 34, 1091 (1999).
32. R. De Witt Partial disclinations // Journal of Physics C: Solid State Physics, 5, 529 (1972).
33. Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Mechanisms of relaxation of elastic stresses in the process of growth of nanoparticles and microcrystals with disclination defects in electrocrystallization of FCC metals // Metal Science and Heat Treatment. 2007. 49(3-4), pp. 97-104
34. Somorjai G. A. // The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis. — N. Y.: Plenum-Press, 1975. P. 395-410.
35. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Мальцев А.В., Бекин В.В. Энергоемкие дефектные структуры, полученные методом электроосаждения ГЦК-металлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. т.13. №4. С.444-448.