

W-СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ТИТАНЕ*Дюгуров Д.С.¹, Черных И.В.², Лукиянчук И.В.², Руднев В.С.^{1,2}*¹*Дальневосточный федеральный университет,*²*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г.Владивосток***Ключевые слова:** плазменно-электролитическое оксидирование, титан, оксид вольфрама, архитектура поверхности.**Аннотация.** Методом плазменно-электролитического оксидирования сформированы WO₃-содержащие покрытия на титане. Показано, что отжиг на воздухе при температурах 500-850°C приводит к образованию микрокристаллов WO₃ на поверхности покрытий в порах и вокруг них.**W-CONTAINING OXIDE LAYERS ON TITANIUM***Dyugurov D.S.¹, Chernykh I.V.², Lukiyanchuk I.V.², Rudnev V.S.^{1,2}*¹*Far Eastern Federal University,*²*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok***Keywords:** plasma electrolytic oxidation, titanium, tungsten oxide, surface architecture.**Abstract.** WO₃-containing coatings have been formed on titanium by plasma electrolytic oxidation technique. It has been shown that air annealing the coated samples at temperatures of 500-850°C results in formation of WO₃ microcrystals in and around the pores of the coatings.

Введение. Материалы на основе оксида вольфрама привлекают значительное внимание в различных областях, таких как электролюминесценция, катализ и фотокатализ, сенсорики [1-3]. Такие материалы, нанесенные на металлические подложки в виде тонких слоев, покрытий, могут быть получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [4, 5]. ПЭО – формирование оксидных слоев на поверхности вентильных металлов в электролитах действием искровых и микродуговых электрических разрядов [6]. Для применения W-содержащих структур на металлах в фотокатализе и гетерогенном катализе важно знать архитектуру их поверхности, а также способы ее изменения, в том числе поведение при высоких температурах. Цель работы – плазменно-электролитическое формирование на титане W-содержащих оксидных слоев, исследование их состава, морфологии, их изменения при окислительном отжиге.

Материалы и методы. W-содержащие ПЭО-слои на титане формировали в гальваностатическом режиме ($i=0.2$ А/см², $t=10$ мин А/см²) в водном электролите: 0.1 моль/л Na₂WO₄ + 0.1 моль/л CH₃COOH (рН 6.8). Использовали плоские образцы и образцы из титановой проволоки ВТ1-0 с рабочей поверхностью 10 см². Предварительно их полировали в смеси плавиковой и азотной кислот HF:HNO₃=1:3 при 70°C [7]. Образцы с ПЭО-покрытиями отжигали на воздухе в печи Nabertherm RHTN 120/300/18 (Германия) в течение 1ч при температурах 500, 700 и 850°C.

Фазовый состав образцов с ПЭО-покрытиями изучали на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении. При анализе рентгенограмм использовали программу поиска EVA с банком данных PDF-2. Строение поверхности и элементный состав изучали, используя электронный сканирующий микроскоп HITACHI S5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США).

Каталитические испытания в реакции окисления СО в СО₂ проводили на универсальной установке проточного типа VI-CAT Flow4.2(A) (ИК СО РАН, Новосибирск). Исходная реакционная смесь: 5 % СО + воздух, скорость потока - 50 мл/мин. Концентрацию СО на входе и выходе определяли, используя ИК-газоанализатор «Тест-1» (Боннэр, Новосибирск).

Результаты. На рис. 1 приведены СЭМ-изображения W-содержащих покрытий. После отжига при температуре 500°C на поверхности вблизи некоторых пор присутствуют отдельные кристаллоподобные образования или их группы (рис. 1в, г). После отжига при 700°C по периметру пор видны цепочки образовавшихся кристаллов правильной геометрической формы (рис. 1д, е). Отжиг при 850°C приводит к росту размеров отдельных кристаллов (сравнить рис. 1д и рис. 1ж) и к изменению строения поверхности основной массы покрытия. Поверхность становится структурированной после отжига при 700°C (рис. 1е), и представляет собой массив зерен после отжига при 850°C (рис. 1з).

В составе покрытий обнаружены Ti, W, O и C (табл. 1). Наличие углерода может быть следствием как встраивания его из электролита из ацетат-ионов, так и загрязнения образцов. Расчеты показывают, что в составе исходных и отожженных образцов имеются оксиды TiO₂ и WO₃, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2). Если после отжига при 700°C в составе покрытий обнаруживается TiO₂ в модификации рутил и анатаз, то отжиг при 850°C приводит к переходу анатаза в рутил.

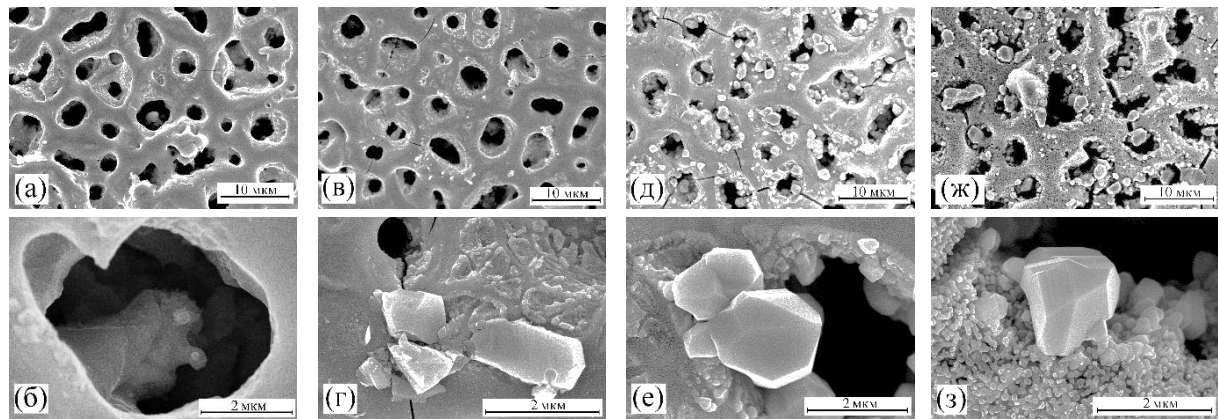


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности W-содержащих покрытий исходных (а, б) и отожжённых при температурах 500 (в, г), 700 (д, е) и 850 °C (ж, з)

Табл. 1. Элементный состав W-содержащих ПЭО-покрытий в зависимости от температуры отжига $T_{отж}$

$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	C, ат. %			
	C	O	Ti	W
Исходный образец	6.9	68.9	9.6	14.5
500	12.9	66.0	7.2	13.8
700	25.0	56.6	7.6	10.8
850	18.8	58.5	10.5	12.0

Кристаллы, образовавшиеся на поверхности и в порах покрытий после отжигов при 700 и 850 °C, содержат преимущественно вольфрам и кислород (рис. 3). Наличие титана в их составе может быть связано с сигналом, идущим из глубины покрытия или из пор, в зависимости от места расположения кристаллов. Отметим, что образование кристаллов в результате отжига титановых образцов с W-содержащими ПЭО-покрытиями при 700-850 °C отмечали и в работах [5, 8]. При этом в первом случае W-содержащие покрытия формировали в электролите, содержащем, моль/л: 0.1 Na_2WO_4 , 0.84 CH_3COOH , 0.01 NaOH , pH 5.5 [5], во втором – в кислом растворе состава, моль/л: 0.05 Na_2WO_4 + 0.05 H_3PO_4 [8]. Результаты настоящей работы показывают, что независимо от условий формирования, морфология W-содержащих ПЭО-покрытий при отжиге изменяется аналогичным образом.

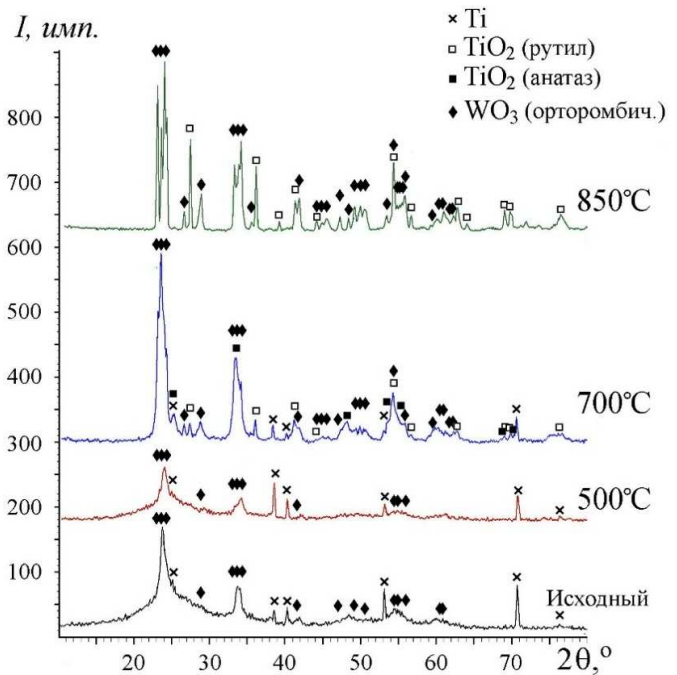


Рис. 2. Влияние температуры отжига на фазовый состав титановых образцов с W-содержащими ПЭО-покрытиями

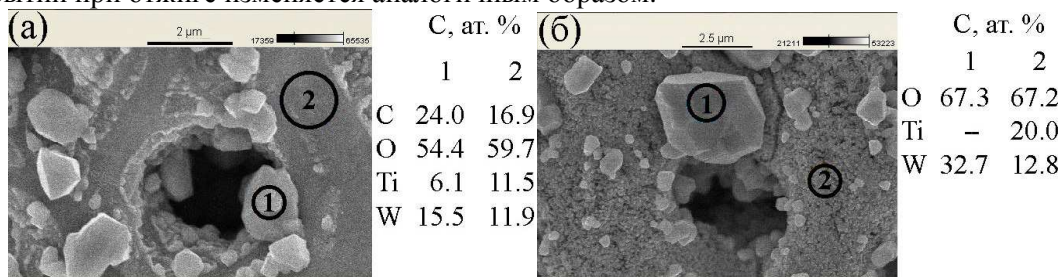


Рис. 3. Примеры анализируемых площадок кристаллов и поверхности и их состав для образцов с W-содержащими покрытиями после отжига при 700 °C (а) и 850 °C (б)

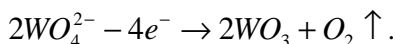
О каталитической активности образцов с W-содержащими ПЭО-покрытиями в реакции окисления CO судили по зависимости конверсии от температуры (рис. 4) и по конверсии CO при 500 °C (табл. 2). Как показали

Табл. 2. Влияние температуры отжига на степень превращения CO при 500 °C в первом и втором циклах каталитических испытаний

$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	20	500	700	850
$X_{500}(1), \%$	16.1	11.1	14.8	13.3
$X_{500}(2), \%$	23.3	19.4	16.4	15.0

каталитические испытания, образцы с исходными ПЭО-покрытиями практически не обладают каталитической активностью в окислении CO в CO₂. Для них степень превращения CO в первом цикле каталитических испытаний не превышает 20 % даже при 500 °С. Отжиг образцов не приводит к увеличению их каталитической активности (табл. 2). Однако полученные композиты могут быть применены в качестве носителей каталитически активных соединений. Кроме того, W-содержащие катализаторы перспективны для различных процессов, например, обессеривания нефтепродуктов, дегидратации спиртов [9, 10].

Обсуждение результатов. Каков механизм роста кристаллов? И почему кристаллы образуются в порах и вокруг них? Триоксид вольфрама содержится в исходных ПЭО-покрытиях, судя по рентгенограммам, в основном, в мелкокристаллическом или аморфном состоянии. Его образование на аноде происходит вследствие разряда вольфрамат-ионов, преимущественно в области электрических пробоев:



Поскольку поры – это следы каналов электрических пробоев, то именно в порах мы наблюдаем повышенную концентрацию вольфрама (рис. 5). Отжиг материала покрытий приводит к возникновению все новых микрокристаллов WO₃, их коалесценции с образованием более крупных кристаллов, и, соответственно, вытеснению части микрокристаллов на поверхность. При T ≥ 700 °С усиливается диффузия кислорода вглубь покрытий и встречная диффузия титана, сопровождающаяся образованием микрокристаллов TiO₂, что дополнительно стимулирует выход микрокристаллов WO₃ на поверхность. По-видимому, по стенкам пор транспорт WO₃ происходит легче. Кроме того, следует учитывать, что истинная площадь поверхности пор выше, чем видимая. А значит, в них больше возможных центров кристаллизации. Одновременно ускоряются процессы сублимации триоксида вольфрама, что также может способствовать образованию микрокристаллов WO₃ в области пор. С этими процессами может быть связано концентрирование кристаллов в порах и вокруг них.

Выводы. Показано, что образование кристаллов WO₃ на поверхности W-содержащих ПЭО-покрытий начинается при температурах отжига 500 °С. Независимо от условий формирования W-содержащих ПЭО-покрытий на титане, их отжиг при температурах выше или равных 700 °С дает близкие результаты. Полученные композиты не обладают собственной активностью в окислении CO. Они могут быть использованы в качестве носителей каталитически активных соединений или тестированы как катализаторы других реакций, например, обессеривания нефтепродуктов, дегидратации спиртов. Показано, что окислительный отжиг может быть эффективным приемом для управления архитектурой поверхности ПЭО-покрытий.

Список литературы

1. Wu C.M., Naseem S., Chou M.H., Wang J.H., Jian Y.Q. Recent advances in tungsten-oxide-based materials and their applications // *Front. Mater.* 2019. V. 6. Paper 49.
2. Rimoldi L., Giordana A., Cerrato G., Falletta E., Meroni D. Insights on the photocatalytic degradation processes supported by TiO₂/WO₃ systems. The case of ethanol and tetracycline // *Catal. Today.* 2019. V. 328. SI. P. 210-215.
3. Nunes D., Pimentel A., Goncalves A., Pereira S., Branquinho R., Barquinha P., Fortunato E., Martins R. Metal oxide nanostructures for sensor applications // *Semicond. Sci. Technol.* 2019. V. 34. № 4. Paper 043001.

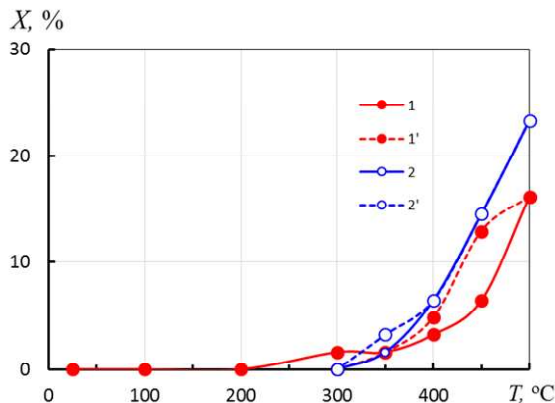


Рис. 4. Зависимость конверсии CO X (%) от температуры T (°C) для титановых образцов с ПЭО-покрытиями в первом (1, 1') и втором (2, 2') циклах каталитических испытаний при повышении (1, 2) и понижении температуры (1', 2')

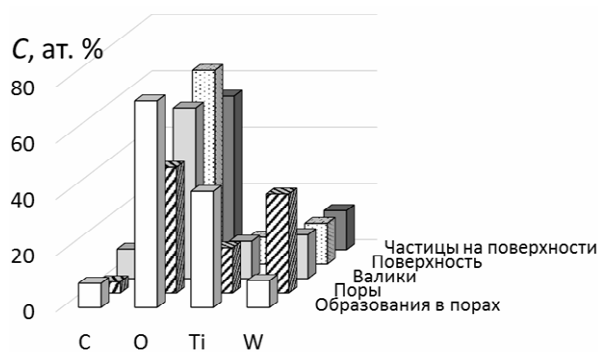


Рис. 5. Распределение элементов по различным морфологическим составляющим исходных W-содержащих ПЭО-покрытий

4. Dohcevic-Mitrovic Z., Stojadinovic S., Lozzi L., Askarabic S., Rosic M., Tomic N., Paunovic N., Lazovic S., Nikolic M.G., Santucci S. WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties // Mater. Res. Bull. 2016. V. 83. P. 217-224.
5. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукьянчук И.В. Термоконтролируемое образование нано- и микрокристаллов WO₃ на поверхности покрытий, полученных плазменно-электролитическим окислением. на титане // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 1-6.
6. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое окисление (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ. 2005. – 368 с.
7. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 112 с.
8. Luo Q., Cai Q.Z., He J., Li X.W., Chen X.D., Pan Z.H., Li Y.J. A Novel way to prepare visible-light-responsive WO₃/TiO₂ composite film with high porosity // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2014. V. 11. № 2. P. 254-262.
9. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Morozova V.P., Zelikman V.M., Tarkhanova I.G. W-containing oxide layers obtained on aluminum and titanium by PEO as catalysts in thiophene oxidation // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 422. P. 1007-1014.
10. Васильева М.С., Руднев В.С., Тулуш А.И., Недозоров П.М., Устинов А.Ю. Композиты WO_x, SiO₂, TiO₂/Ti полученные методом плазменно-электролитического окисления, как катализаторы дегидратации этанола до этилена // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 938–943.

Сведения об авторах:

Дюгуров Дмитрий Сергеевич – магистрант, ДВФУ;

Черных Ирина Валерьевна – к.х.н., н.с. Институт химии ДВО РАН;

Лукьянчук Ирина Викторовна – канд. хим. наук, с.н.с. ИХ ДВО РАН;

Руднев Владимир Сергеевич – д.х.н., заведующий лабораторией Плазменно-электролитических процессов ИХ ДВО РАН, профессор ДВФУ.

УДК 623.459

<https://doi.org/10.26160/2618-7493-2019-2-62-64>

ПРИМЕНЕНИЕ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ ПРИ РАБОТЕ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ

Маслов С.О., Сныгина И.А.

Владимирский государственный университет, г.Владимир

Ключевые слова: наночастицы, наноиндустрия, нанотехнологии, наноинженерия, средства защиты, охрана труда.

Аннотация. В статье рассмотрена необходимость использования средств защиты дыхания при работе с наночастицами.

APPLICATION OF MEANS OF INDIVIDUAL PROTECTION OF RESPIRATORY ORGANS WHEN WORKING WITH NANO-SIZED MATERIALS AND NANOPARTICLES

Maslov S.O., Snygina I.A.

Vladimir State University, Vladimir

Keywords: nanoparticles, nanoindustry, nanotechnology, nanoengineering, means of protection, labor protection.

Abstract. The article considers the need to use respiratory protection when working with nanoparticles.

В последнее время достаточно много внимания уделяется наноразмерным частицам, наноматериалам. Разрабатывают специальные покрытия для изменения характеристик металлов и неметаллов, добавки для изменения свойств материалов, возводят целые кварталы с использованием аддитивных технологий, где тоже применимы материалы соразмерные с 10⁻⁹ м (1*10⁻⁹ =1 нм). Нанотехнологии – инструмент с огромным потенциалом для прогресса [1].

Производители задумываются о токсичности и вреде готовой продукции, но работа по защите от рисков для здоровья должна вестись на всех этапах производства, создания и разработки наноматериалов [2].

Проведя литературный поиск, выяснилось, что ни в одной стране нет общих правил безопасной работы с наноматериалами. В странах Евросоюза, там, где наноиндустрия уже довольно давно развивается, в декабре 2008 году начали создание специальной базы данных NNECD, которая должна содержать сведения о воздействии наноматериалов на здоровье человека и на окружающую среду. В России же, где наноиндустрия только встала на путь своего развития, работы в этом направлении стоят у своего истока [3].