

УДК 621.35

*В.В. Штефан, А.Ю. Смирнова*

## О СТРОЕНИИ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Методом микродугового оксидирования получены церийсодержащие оксидные покрытия на титане, изучена кинетика процесса в сульфатных церийсодержащих растворах. Исследовано влияние соединений церия на фазовый и элементный состав полученных оксидных покрытий на титане.

### *Введение*

Современное развитие науки и химической технологии характеризуется разнообразием материалов, которые применяются в различных областях промышленности. Одной из наиболее актуальных на сегодняшний день направлений современной науки является область катализа, в контексте решения проблем экологии.

Решить проблему загрязнения окружающей среды можно, применяя каталитические системы с развитой удельной поверхностью. Однако при разработке катализаторов необходимо учитывать отсутствие на Украине месторождений традици-

онно применяемых в катализе платиноидов и их высокую стоимость. Одним из путей снижения себестоимости катализатора является применение других каталитически активных элементов, обладающих высокими каталитическими характеристиками.

Одним из таких элементов, широко используемых в катализе, является церий. Материалы на основе церия применяются в таких процессах как экологический катализ, окислительно-восстановительный катализ и каталитическое окисление органических загрязнителей [1]. Церий представляет интерес в качестве материала для твердоок-

сидных топливных элементов ввиду его сравнительно высокой ионной проводимости кислорода [2].

Оксид церия может применяться как носитель или смешанный оксидный носитель с оксидом переходного металла, обеспечивающий уникальные каталитические свойства [1]. Добавки церия стабилизируют катализатор, предотвращают разрушение при нагревании и существенно повышают его активность и адсорбционные свойства, обеспечивая высокую степень разложения токсичных веществ. Примечательной способностью цериевых катализаторов является эффект синергизма, благодаря чему, некоторые цериевые катализаторы оказываются сравнимые по активности с платиновыми, а также обладают исключительной селективностью, ядо- и термоустойчивостью [3].

В ряде работ были исследованы каталитические свойства различных систем на основе оксида церия, таких как  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-HfO}_2$ ,  $\text{Pd-CeO}_2$  и  $\text{Au-CeO}_2$  [1]. Однако, большинство из них отличаются высокой стоимостью т.к. содержат благородные металлы. В связи с этим необходимо проводить исследования, направленные на создание новых катализаторов, работающих в широком интервале температур и обладающих более низкой стоимостью. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения об активности такой системы как  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ , которая имеет большую вероятность проявления каталитических свойств. В связи с этим перспективным представляется синтез церийсодержащих оксидных слоев на титане с последующим изучением их каталитической активности.

Одним из современных и широко используемых способов синтеза оксидных покрытий на титане является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет получать многофункциональные керамоподобные покрытия, обладающие уникальными свойствами: высокой твердостью, коррозионной стойкостью, износоустойчивостью и т.д. [4]. При МДО возможно формирование покрытий, которые содержат как оксиды обрабатываемого металла, так и элементы соединений компонентов электролита [5]. Возможность регулирования процесса включения компонентов электролита в оксидные слои металла подложки представляет определенный интерес, поскольку при этом формируются сложные оксидные системы.

#### Методика эксперимента

В качестве образцов использовались пластины из сплава титана ОТ (примесей не больше Si – 0,12%, Al – 0,38%) размером 50×5×1 мм. Подготовительные операции обработки поверхности образцов включали ее предварительную механическую очистку, обезжиривание в растворе соды

с целью наиболее полного удаления масляных следов, пыли, солей и улучшения смачивания поверхности металла электролитом; травление поверхности металла в растворе плавиковой и азотной кислот (соотношение объемов кислот 1:3) с последующей промывкой образцов.

Оксидные пленки на титане получали методом микродугового оксидирования в сульфатной кислоте, и церийсодержащих сульфатнокислых электролитах. МДО проводили с использованием источника постоянного тока Б5-50. Формирование оксидных покрытий осуществляли в гальваностатическом режиме ( $j=50\text{--}200\text{ А/м}^2$ ), в ячейке с рабочим объемом 100 мл с системой водного охлаждения и непрерывного перемешивания. Температуру электролита поддерживали в пределах 20–25°C.

Элементный состав полученных покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS E VO 40.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3, измеряя интенсивность в угловом интервале  $2\theta - 20\text{--}90^\circ$  при длине волны  $\lambda=1,54\text{ \AA}$ .

#### Результаты исследований и их обсуждение

Для электролитов, слабо растворяющих металл и его оксид в гальваностатическом режиме различают три характерные области анодного процесса: I – доискровая, где напряжение на ячейке возрастает по линейному закону, а  $dU/dt$  величина постоянная; II – область искровых разрядов, определяют визуальным наблюдением появления электрических искр на поверхности электрода, а зависимость роста напряжения отличается от линейной; III – область микродуговых разрядов, которая характеризуется небольшим уменьшением напряжения, при этом визуально наблюдают объединение единичных искр в дуги. Переход в область III можно определить как по изменению характера электрических разрядов на аноде, так и по характеру скорости изменения напряжения [5].

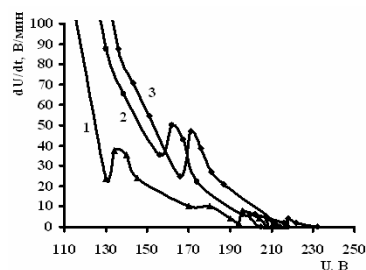


Рис. 1. Скорость изменения напряжения при МДО титана в 0,25 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{А/м}^2$ : 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200

Зависимости скорости изменения напряжения при МДО в растворе сульфатной кислоты имеют классический характер, на них также можно выделить три вышеупомянутые характерные

области процесса МДО (рис. 1). Для указанного диапазона плотностей тока с началом искрения наблюдается рост  $dU/dt$  до напряжения 140–170 В с последующим уменьшением, причем чем выше плотность тока, тем более выражен рост  $dU/dt$ .

Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных из раствора сульфатной кислоты отображает наличие в оксидном слое рутильной модификации оксида титана (рис. 2).

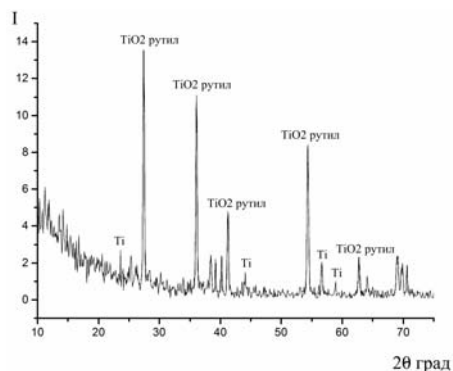


Рис. 2. Дифрактограмма МДО-покрытия на титане, полученного из раствора сульфатной кислоты

Добавление соединений церия в фоновый электролит существенно не меняет характер зависимостей скорости изменения напряжения аналогичных для сульфатной кислоты (рис. 3). Плотность тока влияет на напряжение формовки прямо пропорционально.

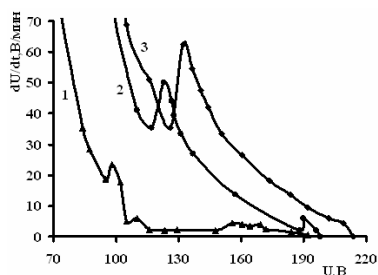


Рис. 3. Скорость изменения напряжения при МДО титана в электролите С ( $H_2SO_4$ )=1 моль/л,  $C(Ce^{4+})=0,05$  моль/л. Плотность тока,  $A/m^2$ :  
1 – 70; 2 – 140; 3 – 200

Результаты рентгенофазового анализа полученных церийсодержащих оксидных покрытий на титане сформованных в сульфатнокислом электролите представлены на рис. 4 Дифракционная картина принципиально отличается от фазового состава оксидных покрытий сформованных в сульфатной кислоте. Это отличие проявляется в наличии дополнительных отражений, которые соответствуют оксидам титана – рутилу и анатазу. Наличие данных модификаций оксида титана приводит к увеличению микротвердости покрытий, что было подтверждено экспериментально. Мик-

ротвердость составляет 600–800 кг/мм<sup>2</sup>.

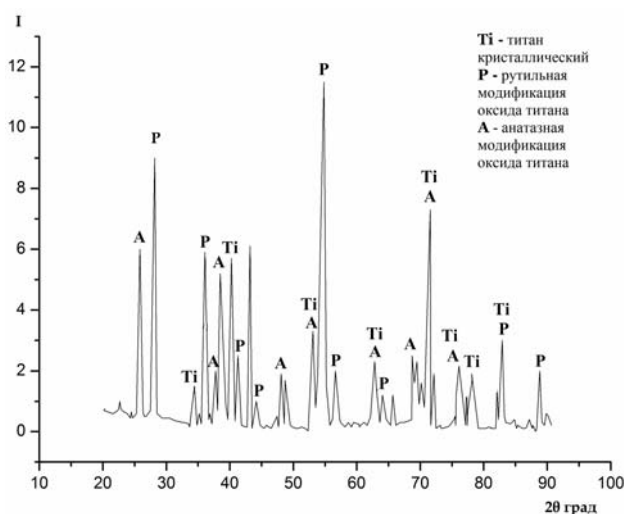


Рис. 4. Дифрактограмма МДО-покрытия на титане, полученного из церийсодержащего сульфатнокислого электролита

### Выводы

Таким образом, метод микродугового оксидирования позволяет вводить каталитически активные элементы в структуру оксидного покрытия непосредственно в процессе формирования последнего. Изучено влияние частиц церия на кинетику процесса микродугового оксидирования в сульфатных электролитах. Показано, что наличие соединений церия в составе электролита существенно влияет на фазовый состав формируемого оксидного слоя, повышая его микротвердость в 2–3 раза за счет образования оксида титана в рутильной и анатазной модификациях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ranga Rao G., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials // Bulletin of the Catalysis Society of India. – 2003. – Vol.2. – P.122-134.
2. Каталитические системы для очистки водорода от СО для топливных элементов / В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, Л.А. Березина, Р.А. Любушкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Вып.13. – С.823-829.
3. Цегельник Э. Элемент с неба. Церий // Атомная стратегия. – 2006. – № 21. – С.19-21.
4. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с.
5. Черненко В.И. Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.

Поступила в редакцию 3.07.2013