DOI: 10.17117/na.2015.06.113

Поступило в редакцию: 25.05.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.06.113.pdf>

Грызунова Н.Н. Изменение морфологии поверхности и фазового состава металлического носителя

Gryzunova N.N.
**The change of morphology surfaces and
phase composition of the metal carrier**

Работа посвящена проблеме увеличения удельной поверхности металлической основы для катализаторов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства (автомобилестроении, нефтеперерабатывающей и химической промышленности). Показано, что при использовании определенных технологических приемов можно не только создать развитую поверхность у металлического носителя, но и сформировать его особый фазовый состав

Ключевые слова: термообработка; отжиг; температурные поля; увеличение удельной поверхности; развитая поверхность

Грызунова Наталья Николаевна
Кандидат физико-математических наук, доцент
Тольяттинский государственный университет
г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

The work devoted to the problem of increasing the specific surface area of the metallic base for catalysts used in various industries (automotive, petrochemical and chemical industry). It is shown that the use of certain processing methods of can not only create a developed surface in a metal carrier, but also to form his particular phase composition

Key words: heat treatment; annealing of; the temperature fields; the increase of specific surface; the developed surface

Gryzunova Natalya Nikolaevna
Candidate of Physico-Mathematical Sciences,
Associate Professor
Togliatti state university
Togliatti, Belorusskaya st., 14

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011.

Известно, что одной из важнейших характеристик функциональных материалов является величина удельной поверхности, которая влияет не только на электрохимические процессы (например, в химических источниках тока [1]), но и на скорость и эффективность каталитических процессов [2].

В работах [3, 4] для создания развитой поверхности икосаэдрических малых частиц меди и покрытий из них применяли термическую обработку в кислородосодержащей среде, при этом на поверхности микрочастиц образыва-

лись нанообъекты в виде висцерных структур или нанопор. Авторы работы [5] показали, что наноструктурные объекты с большой удельной поверхностью можно получать методом электроосаждения. В работе [6] предложена комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла.

Стоит отметить, что развитую поверхность и особый фазовый состав должны иметь не только функциональные покрытия, но и для большей эффективности их носители, на которые разными способами могут быть нанесены активные вещества.

В данной работе показано, что такие технологические приемы как термообработка при разных условиях, электроосаждение барьерного покрытия с последующей термообработкой, позволяют создать развитую поверхность носителя из нержавеющей стали для катализаторов и сформировать у него особый фазовый состав.

Методика проведения исследований

В качестве металлической основы – носителя нами была взята металлическая микросетка из нержавеющей стали марки AISI 304. Удельную поверхность сетки предполагалось увеличить за счет создания путем термообработки специфического рельефа поверхности или формирования нановисцерных структур.

Исследования микросетки при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) (EXSTAR DSC 7000) в кислородсодержащей среде показали, что структурные и фазовые изменения в нержавеющей стали происходят при температурах выше 700°C. Поэтому отжиг проводился в печи СНОЛ 12-В на воздухе при температурах 750-950°C. Эксперименты проводились с шагом в 50°C при температурах 750°C; 800°C; ...950°C, с выдержкой при каждой температуре 2 часа.

Для создания барьерного покрытия электроосаждение никеля, осуществлялось в электролите Уоттса в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 мА/см² в течение 1 часа. Для электроосаждения использовался потенциостат Р-150J фирмы Elins и стандартная двухэлектродная ячейка. В качестве анода применялась никелевая пластина, сетка – катод размером 1x1 см из нержавеющей стали с диаметром проволоки (30 ± 3) мкм и размером ячейки (40 ± 4) мкм.

Режим осаждения барьерного покрытия был взят на основании ранее проведенных исследований изложенных в работе [7].

Затем проводился отжиг металлических сеток с электроосажденным на них никелем в кислородсодержащей среде при температуре 1000 °C в течение 2 часов, после чего образцы вынимались из печи и охлаждались на воздухе при комнатной температуре. Термообработка осуществлялась в печи СНОЛ 12-В.

Для исследования влияния температурных полей на морфологию и элементный состав поверхности микросетки использовали электронную микроскопию (Carl Zeiss Sigma с рентгеноспектральным анализатором и JEOL JCM 6000). Для выявления изменений фазового состава сетки-носителя применяли рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000. Удельная поверхность сетки

определялась при помощи газо-адсорбционного порозиметра Thermo Scientific Surfer.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим два способа формирования развитой поверхности сетки из нержавеющей стали.

1 способ – предварительное нанесение методом электроосаждения никелевого барьерного покрытия на сетку из нержавеющей стали и последующая его термообработка.

Удельная поверхность исходной микросетки (рис. 1), определенная по физической адсорбции криптона при низкой температуре (-196°C) многоточечным методом Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), составляет $0,01\text{ м}^2/\text{г}$.

Рис. 1. СЭМ изображение морфологии поверхности исходной микросетки-носителя

На рисунке 2 а показана морфология поверхности барьерного никелевого покрытия толщиной порядка 2 мкм до термообработки. Рентгенофазовый анализ в этом случае показал наличие фаз самой микросетки и никеля (рис. 2 б). После отжига при 1000°C поверхность никелевого покрытия претерпела значительные изменения – на ранее гладкой поверхности повсеместно появились кристаллы с четкой огранкой (рис. 2 в), а поверхность стала относительно развитой.

Рентгеноспектральный анализ покрытия и отдельных кристаллов в покрытии показал, что поверхность состоит в основном из оксида хрома. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре, показал изменение фазового состава покрытия, кроме фаз самого носителя появились фазы оксида никеля и оксида хрома (рис. 2 г).

Ранее в работе [7] было сделано предположение, что в процессе отжига происходили процессы термического окисления поверхности и диффузии: никель диффундировал в глубину покрытия, а хром, входящий в состав сетчатого носителя диффундировал на поверхность, где и формировались кристаллы ок-

сида хрома (рис. 2). Эксперименты показали, что за счет такой технологической обработки, которая обеспечивает встречную диффузию атомов хрома и никеля на определенное расстояние [8], оказывается возможным одновременно формировать развитую поверхность покрытий и обеспечивать их особый фазовый состав.

а

б

в

г

Рис. 2. Результаты исследования электроосажденного на сетчатый носитель никелевого барьерного покрытия: (а) СЭМ изображение поверхности барьерного покрытия до термообработки; (б) дифрактограмма сетки с электроосажденным никелем до термообработки; (в) СЭМ изображение отдельных кристаллов в покрытии после термообработки в кислородосодержащей среде; (г) дифрактограмма сетки с электроосажденным никелем после термообработки

Микросетка – носитель с покрытием, состоящим из кристаллов оксида хрома, сама по себе может быть использована как катализатор (оксид хрома участвует в каталитическом окислении аммиака или этилового спирта). Если на такую микросетку методом электроосаждения нанести медные частицы (рис. 3), то сочетание оксида хрома и меди дает каталитически активную поверхность для получения метанола.

a

б

Рис. 3. СЭМ изображение микросетки с кристаллами оксида хрома и медными частицами на поверхности

a

б

в

г

Рис. 4. Поверхность микросетки после отжига: (а) 800 °С в течение 2 часов; (б); 950 °С в течение 2; (в) 800 °С в течение 2 при недостатке кислорода; (г) на пористую поверхность микросетки методом электроосаждения нанесены частицы цинка

2 способ – термообработка непосредственно самой сетки при разных режимах отжига.

Эксперименты показали, что наиболее интересными для создания развитой поверхности металлической микросетки являются две температуры 800°C и 950°C. Другие температурные режимы термообработки микросетки марки AISI 304 детально описаны в работе [9].

Электронно-микроскопические снимки показали, что после термообработки микросетки при температуре 800 °C в течение 2 часов морфология поверхности меняется (рис. 4 а). Поверхность становится пористой и на ней образуются вискерные структуры длиной порядка 4-6 мкм.

Проведенные рентгеноспектральные исследования вискерных структур образовавшихся на сетке из нержавеющей стали показали увеличение концентрации железа и кислорода в местах выброса вискеров. Предположительно, вискерные образования представляют собой оксид железа.

После отжига при температуре 950°C на поверхности сетки вискеров не наблюдается, формируется пористая структура в виде микропор соединенных между собой каналами и простирающиеся на глубину несколько микрометров (рис. 4 б).

Рентгеноспектральный анализ (РСА) развитой поверхности носителя показал, что пористая структура носителя так же состоит в основном из оксида железа.

Экспериментально обнаружен режим отжига сетки из нержавеющей стали марки AISI 304 (без предварительного нанесения барьерного покрытия), при котором образуется поверхность (так же как и в первом способе), преимущественно состоящая из кристаллов оксида хрома (рис. 4 в). Для этого необходимо в камере печи создать условие малой концентрации кислорода, за счет предварительного отжига в печи при 800 °C в течение 1-2 часов какого – либо образца, а затем в камеру очень быстро помещается образец и выдерживается при температуре 800 °C в течение 2 часов. Если такие условия отжига не выдерживать, то на поверхности микросетки кристаллы оксида хрома не появятся, а будут наблюдаться вискерные структуры оксида железа.

Результаты измерения удельной поверхности на порозиметре показали увеличение удельной поверхности в процессе термообработки микросетки до 0,06 – 0,1 м²/г (в зависимости от морфологии поверхности).

Заключение

Таким образом, термообработка и нанесение тонких никелевых покрытий на стальной нержавеющей носитель позволяет варьировать фазовый состав (получая оксиды железа, хрома или никеля) и существенно менять морфологию поверхности самого носителя, увеличивая при этом и его удельную поверхность в несколько раз.

Если для каталитических процессов наличие оксида никеля в покрытии не желательно, то можно увеличить удельную поверхность микросетки без нанесения никелевого барьерного покрытия путем варьирования режимов термообработки. При этом можно получить на поверхности вискеры или гоф-

рированный рельеф, состоящий из оксида железа, а при особых условиях термообработки поверхность состоящую, преимущественно из кристаллов оксида хрома.

Хромсодержащие композиции могут применяться для переработки углеводородов и/или галогенированных углеводородов.

Катализаторы с развитой поверхностью из оксида железа можно использовать в производстве аммиака, для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов и др. Расширить номенклатуру катализаторов можно, если, например, методами соосаждения или электроосаждения на металлический носитель с развитой поверхностью нанести частицы другого каталитически активного вещества. На рисунке 4 г показана пористая поверхность микросетки с электроосажденным на нее цинком.

Список литературы:

1. Патент 2475896, Российская Федерация: Способ получения никелевой волоконной электродной основы с развитой поверхностью волокон для химических источников тока и полученная этим способом никелевая волоконная основа электрода. Морозов Михаил Валерьевич и др., №2011118218/07. Заявл. 05.05.2011, опубл. 10.11.2012.
2. Bacsá R.R., Laurent Ch., Peigney A., Bacsá W.S., Vaugien Th., Rousset A. // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 323. P. 566.
3. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Власенкова Е.Ю. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. № 6. С. 44–49.
4. Викарчук А.А. Нанообъекты, наноматериалы и микроизделия из них полученные методом электроосаждения металла // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета* 2009. №1. С. 7-15.
5. Ясников И.С., Викарчук А.А., Денисова Д.А., Грызунова Н.Н., Цыбускина И.И. Получение наноструктурных объектов с пентагональной симметрией методом электроосаждения // *Журнал технической физики*. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 81-84.
6. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла // *Материаловедение*. 2011. № 8. С. 48-51.
7. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шадеев М.Р., Романов А.Е. // *Materials Physics and Mechanics*, 21 (2014). Pp. 119-125.
8. Криштал М.А., Прасолов С.Г. // *Физика металлов и металловедение* (10) (1991). P. 127.
9. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шадеев М.Р., Грызунов А.М. Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. Тольятти: ТГУ, 2014. № 4(30). С. 25-29.