

Наноструктурированные покрытия Ni на пористом оксиде алюминия: морфология, химическая структура и катодные свойства

© Р.Г. Валеев¹, В.В. Сташкова^{1,2}, А.С. Алалыкин^{1,2}

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Ижевск, Россия

² Удмуртский государственный университет, 426034 Ижевск, Россия
e-mail: rishatvaleev@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 августа 2019 г.

В окончательной редакции 9 августа 2019 г.

Принято к публикации 10 октября 2019 г.

Наноструктурированные покрытия никеля на высокоразвитой поверхности пористого оксида алюминия благодаря увеличенной площади контакта с электролитом обладают повышенными характеристиками в катодных реакциях выделения водорода. Представлены результаты исследований морфологии, электронной структуры поверхности и катодных свойств таких покрытий, полученных методом магнетронного напыления. Показано, что в зависимости от пористой структуры подложки формируются покрытия различной морфологии. Определены оптимальные параметры пористой структуры для получения покрытий выделения водорода с максимальной эффективностью.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, магнетронное напыление, никель.

DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48938.301-19

Введение

В настоящее время поиск и разработка дешевых и надежных катодных материалов для установок выделения водорода является актуальной задачей [1]. Каталитическая активность является основным свойством таких катодов [2]. Никель и соединения на его основе благодаря невысокой цене по сравнению с материалами с содержанием благородных металлов (Pt, Pd) высокой распространенности, хорошей каталитической активности и коррозионной стойкости нашли применение в качестве катодов в лабораторных и коммерческих устройствах выделения водорода [3–12].

Эффективность выделения водорода и, как результат, количество полученного водорода зависят не только от природы катодного материала, но и площади активной поверхности [13–15]. Наибольшую площадь поверхности могут иметь материалы, имеющие высокоразвитую поверхность. Например, пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), который, как показали наши исследования, может успешно применяться для получения покрытий различных материалов с высокоразвитой поверхностью [16–18]. При определенных условиях получения ПАОА характеризуются параметрами гексагонально-упорядоченной пористой структуры, такими как диаметр пор, расстояния между центрами пор, толщина стенки между отдельными порами [19], которые могут варьироваться в широких пределах в зависимости от условий синтеза [20].

Последние 10–15 лет различными научными группами исследуются наноструктуры никеля, полученные с использованием ПАОА. В частности, в работах На-

польского [21], Proenca [22], Yu [23] исследуются нитевидные структуры никеля, полученные методом электрохимического осаждения. Но следует отметить, что использование таких материалов в качестве катодов для электролиза в щелочных электролитах не подходит, так как матрица оксида алюминия растворяется щелочами и электрод разрушается. Использование метода термического или магнетронного осаждения покрытий позволяет не только получить высокоразвитую поверхность, морфология которой задается структурой поверхности пористой матрицы, но и защитить ее от растворения [16,17]. Как следствие, электроды с такими покрытиями могут прослужить достаточно долго. Все вышесказанное обусловило цель и задачи настоящей работы, а именно проведение структурно-морфологических, электронно-спектроскопических исследований покрытий никеля, полученных методом магнетронного осаждения на поверхность пористого оксида алюминия с различной пористой структурой, до и после проведения реакций выделения водорода.

1. Экспериментальные методы и приборы

Пленки пористого оксида алюминия были получены методом одностадийного анодного окисления [24]. Пластины высокочистого (99.99%) алюминия размером 25 × 25 × 0.5 mm предварительно отжигались на воздухе в муфельной печи при 450°C в течение 12 h для устранения механических напряжений и увеличения размеров зерен. Затем производилась электрохимическая

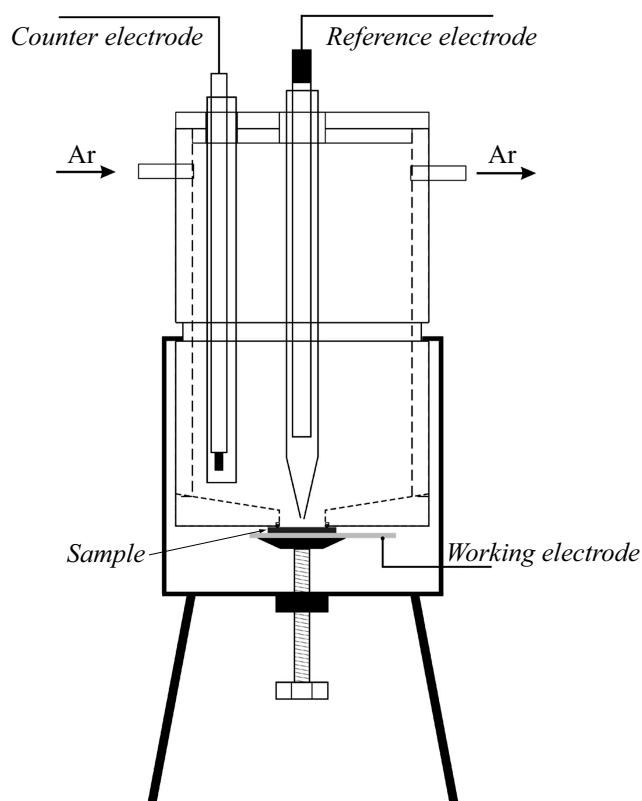


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки. ВЭ — вспомогательный электрод, ЭС — электрод сравнения, РЭ — рабочий электрод.

полировка в растворе 185 g/l оксида хрома (VI) (CrO_3) и 1480 g/l фосфорной кислоты (H_3PO_4) при 80°C до зеркального состояния, после чего пластины последовательно промывались в ультразвуковой ванне ацетоном и дистиллированной водой. Анодирование проводилось в двухэлектродной ячейке в 0.3 M растворе щавелевой кислоты ($0.3\text{M} (\text{COOH})_2$) при фиксированных напряжениях 40, 80 и 120 V. В качестве катода использовалась проволока из нержавеющей стали. В процессе анодирования электролит перемешивался, а его температура поддерживалась в диапазоне $2-4^\circ\text{C}$. Поскольку скорость анодирования зависит от напряжения [19], то для получения пористых пленок толщиной примерно $50\ \mu\text{m}$ анодирование при 40 V производилось в течение 24 h (образцы ААО_40), при 80 V — 12 h (образцы ААО_80), а при 120 V — 8 h (образцы ААО_120).

Осаждение покрытий никеля производилось на вакуумном универсальном посту ВУП-5, который был оснащен магнетроном на постоянном токе с диаметром 50 mm (система магнетронного осаждения МАГ-2000 производства ПРОТОН-МИЕТ). Использовалась мишень Ni (99.99%, ГИРМЕТ) толщиной 3 mm. Осаждение производилось при токе магнетрона 150 mA 20 циклами по 5 min. Между циклами магнетрон охлаждали в течение 10 min. Толщина полученных покрытий измерялась интерферометрическим методом на образце-свидетеле,

полученном на стекле, и составила $1.2 \pm 0.1\ \mu\text{m}$. Все образцы имели низкое электросопротивление (менее $10\ \Omega/\text{cm}^2$), которое тестировалось с помощью двухзондового метода.

Аттестация структурного состояния методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex500 (Rigaku, Япония). Съемка проводилась в диапазоне углов 2θ от 30 до 120° с шагом 0.05° с использованием $\text{Co K}\alpha$ -излучения.

Химический состав и электронная структура образцов исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра SPECS (Германия). Спектры возбуждались $\text{Al K}\alpha$ -излучением ($E_{\text{ex}} = 1486.6\ \text{eV}$), травление поверхности для получения профилей концентраций проводилось ионами Ar^+ при ускоряющем напряжении 4 keV и токе $30\ \mu\text{A}$. Обработка спектров проводилась с помощью пакета программ CasaXPS. Морфология поверхности образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа FEI Inspect S50.

Катодное поведение образцов исследовалось в 10% растворе NaHCO_3 ($\text{pH} = 8.7$) с использованием потенциостата „ЭкоЛаб 2А-500“. Образец (РЭ) закреплялся в трехэлектродной ячейке прижимного типа (рис. 1), где в качестве анода (вспомогательного электрода ВЭ) использовался платиновый электрод, а стандартный Ag/AgCl электрод использовался в качестве электрода сравнения (ЭС). Для аэрации раствора в процессе проведения эксперимента через герметично закрытую ячейку пропускался аргон.

2. Результаты и обсуждение

Аттестация структуры покрытий никеля методом рентгеновской дифракции показала присутствие ГЦК

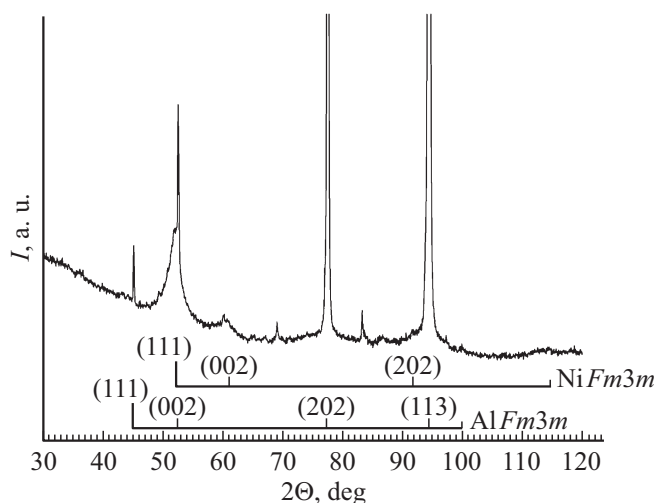


Рис. 2. Типичная рентгенограмма покрытий Ni на пористом оксиде алюминия. Также представлены штрихграммы расщипки фаз Ni и Al.

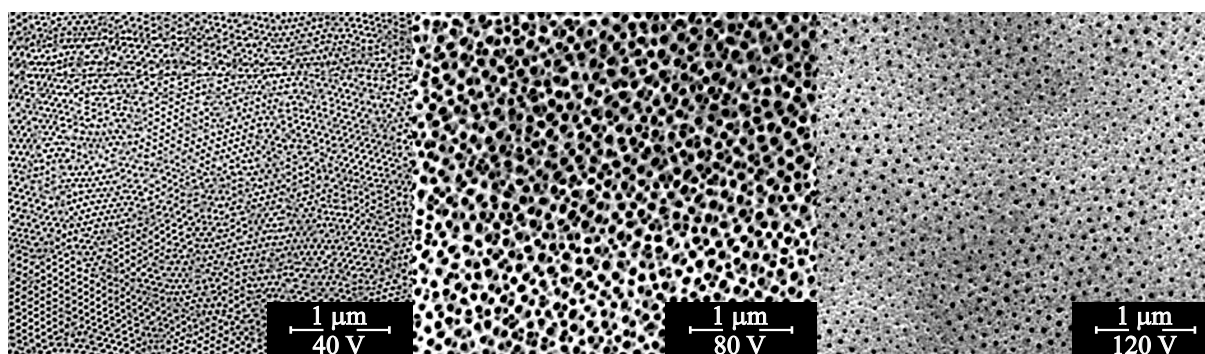


Рис. 3. СЭМ изображения пленок ПАОА, полученных при напряжениях анодирования 40, 80 и 120 V (образцы ААО_40, ААО_80 и ААО_120 соответственно).

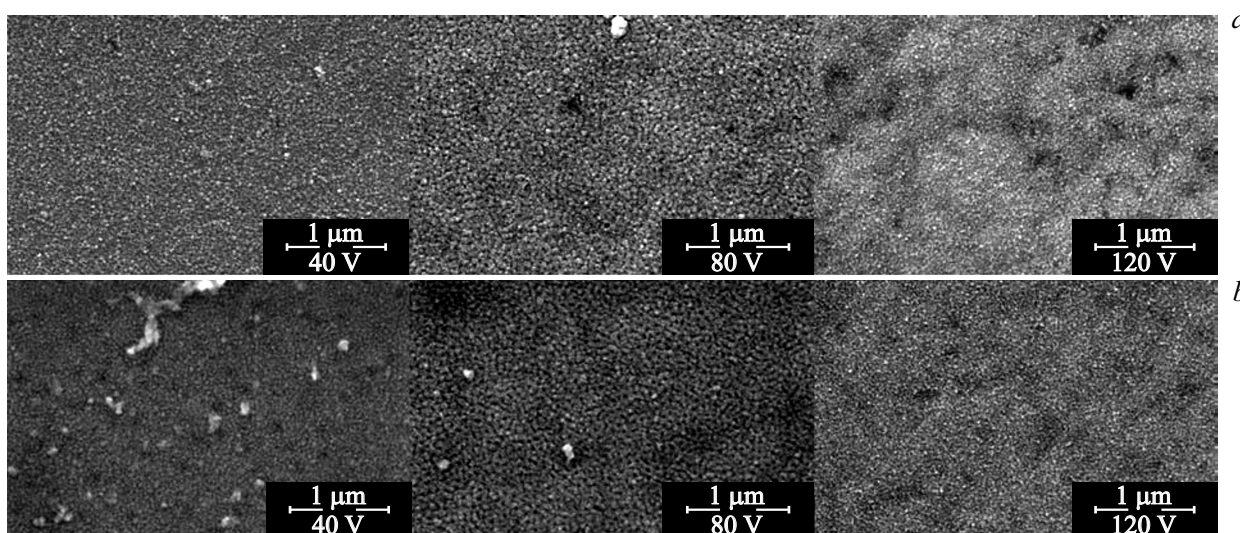


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности покрытий никеля на матрицах пористого оксида алюминия до (а) и после (b) катодной реакции выделения водорода.

фаз никеля и алюминия подложки (рис. 2). Линии никеля существенно уширены, что говорит о малом размере блоков когерентного рассеяния.

На СЭМ изображениях матриц пористого оксида алюминия, полученных при напряжениях анодирования 40, 80 и 120 V (рис. 3), видно, что ПАОА, синтезированные при напряжениях 80 и 120 V в отличие от полученных при 40 V, имеют неупорядоченную структуру пор. Это связано с тем, что при использовании электролита одинакового состава формирование хорошо упорядоченной структуры пор происходит в определенном диапазоне напряжений, что связано с ограничением скорости миграции ионов алюминия и кислорода в барьерном слое, который разделяет электролит и металл [25]. Поэтому для получения упорядоченно расположенных пор при напряжениях анодирования 80 и 120 V требуется подбирать электролит другого состава. Поскольку в настоящей работе требовалось получить покрытия с высокоразвитой поверхностью, то упорядоченность пористой структуры не имела большого значения. Следует отметить,

что поры образца ААО_120 меньше, чем у ААО_80. Это связано с тем, что при анодировании при больших напряжениях в целях предотвращения электрического пробоя при скачкообразном повышении до 120 V потенциал увеличивали постепенно от 0 до 120 V в течение 1 min. Поэтому диаметр пор на поверхности достаточно мал, но среднее расстояние между порами соответствует тому, которое должно быть получено при анодировании при 120 V [19].

На СЭМ изображениях поверхности никеля на матрицах пористого оксида алюминия до (рис. 4, а) и после (рис. 4, b) катодной реакции выделения водорода видно, что в матрицах, полученных при напряжениях 40 и 120 V, формируются покрытия из наночастиц с характерным размером не более 30–40 nm, при этом поры матриц полностью запыляются. Это говорит о том, что в данном случае наночастицы, из которых формируются покрытия, конденсируются на межпоровом пространстве матрицы, постепенно зарастивая поры. Данный механизм наблюдается в случаях, когда диаметр пор

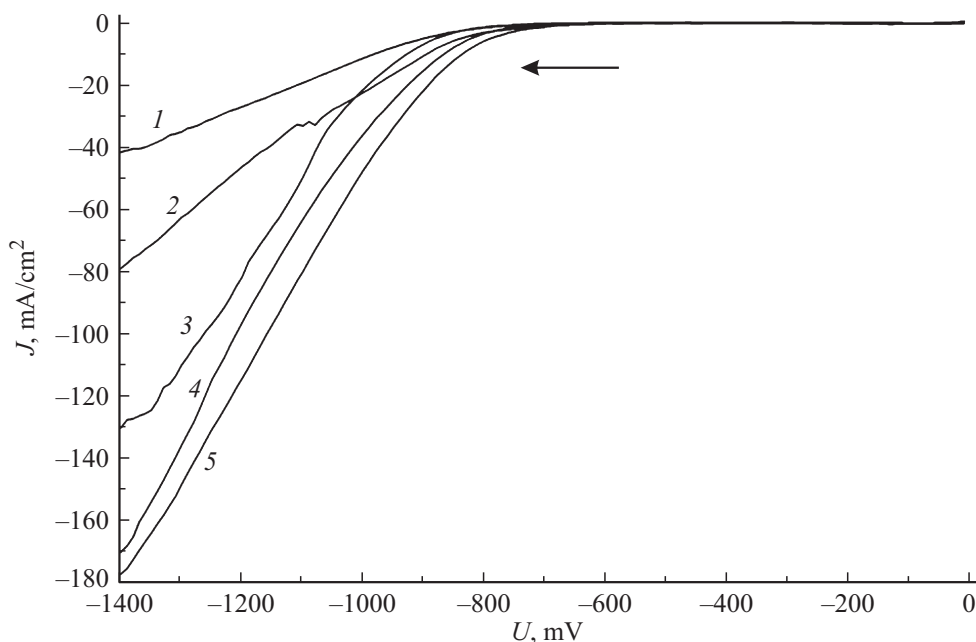


Рис. 5. Кривые катодной поляризации образцов покрытий никеля на различных подложках. 1 — ААО_40, 2 — стекло, 3 — полированный алюминий, 4 — ААО_80, 5 — ААО_120.

соизмерим или меньше толщины стенок между порами (см. соответствующие изображения поверхности ПАОА на рис. 3.) [26]. Покрытия на матрицах, полученных при напряжении 80 В, судя по всему, формируются путем роста покрытия от границы к центру поры [26], но так как диаметр пор по сравнению с толщиной стенок между порами (изображение ПАОА рис. 3 в центре) достаточно велик, поверхность никеля имеет выраженную пористую структуру, которая повторяет пористую структуру поверхности матрицы.

Результаты исследований катодного поведения покрытий никеля на матрицах ПАОА в сравнении с кривыми катодной поляризации пленок никеля на стекле и полированном алюминии представлены на рис. 5. Величина катодного тока показывает эффективность реакции выделения водорода: чем больше ток при одном и том же потенциале, тем большее количество водорода выделяется. Максимальный катодный ток имеет образец покрытия на матрице ААО_120, тогда как минимальный ток — у образца на матрице ААО_40. Ток образца ААО_80 немногим меньше, чем у ААО_120. Большая разница катодных токов образцов ААО_40 и ААО_120, несмотря на сравнимые по величине размеры наночастиц, возможно связана с различием химического состояния никеля на поверхности: у образца ААО_40 образуется более толстый слой оксида, что подтверждается данными РФЭС.

Различие плотности тока у пленок на гладких поверхностях стекла и алюминия можно объяснить различием контактного сопротивления при подаче катодного потенциала: площадь контакта алюминия к контактной площадке рабочего электрода лучше, чем у перемычки с

поверхности напыленного никеля на обратную сторону образца. Это же обусловило то, что в отличие от покрытий на ПАОА (рис. 6, *a-c*) никель на стекле остался не до конца окисленным (рис. 6, *d*).

Как уже упоминалось выше, данные РФЭС позволяют оценить химическое состояние никеля. Из спектров $Ni2p_{3/2}$, представленных на рис. 6, видно, что перед проведением катодной реакции покрытия спектр типичен для поверхности никеля после его непродолжительного низкотемпературного окисления на воздухе. На образце присутствует сверхтонкая оксидная пленка толщиной менее глубины РФЭС-анализа ($E_b \approx 856$ eV) и спектр чистого металла ($E_b \approx 853$ eV). Наличие сателлита shake-up в области 861–862 eV — характерный признак химического состояния Ni^{2+} двухвалентного никеля [27].

После катодной реакции составляющая металлического Ni на спектре практически исчезает: поверхность содержит в основном соединения никеля со степенью окисления 2+. Согласно [28], в ходе потенциодинамических исследований при увеличении катодного потенциала при потенциале -0.72 eV (по отношению к водородному электроду) на поверхности никеля происходит образование гидроксида $Ni(OH)_2$. Это закономерно, поскольку в процессе катодной реакции электролиза молекула воды разлагается на ионы водорода H^+ , которые вблизи поверхности катализатора соединяются в газообразный водород, и ионы $(OH)^-$, которые окисляют поверхность никеля. Восстановление никеля происходит в процессе обратного хода зависимости при том же потенциале.

После проведения катодной реакции были также получены спектры после травления поверхности иона-

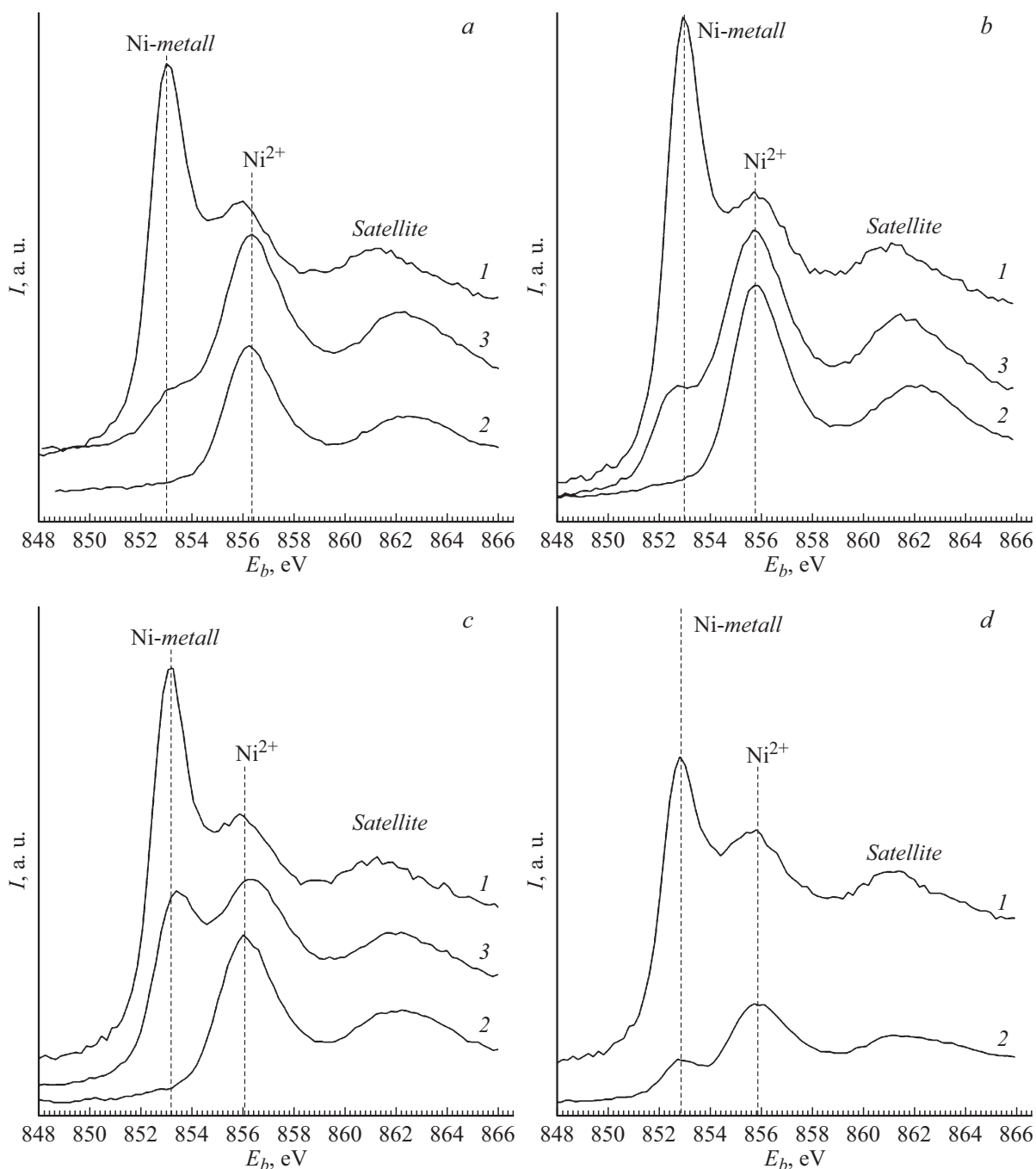


Рис. 6. РФЭ спектры $Ni2p_{3/2}$ образцов покрытий Ni до проведения катодной реакции (1), после реакции (2) и после реакции и травления поверхности ионами аргона с энергией 1 keV в течение 1 min (3): *a* — матрица AAO_40, *b* — матрица AAO_80, *c* — матрица AAO_120, *d* — стеклянная подложка.

ми аргона с энергией 1 keV, что позволило, по соотношению интенсивностей пиков Ni-металл и Ni^{2+} , сравнить у образцов толщины сформировавшегося слоя на основе Ni^{2+} . Видно, что наименьшее соотношение интенсивностей наблюдается на спектрах покрытий на матрице AAO_40, а максимальное — у образца на матрице AAO_120, что согласуется с величинами максимального тока на кривых катодной поляризации. То есть в процессе реакции никель на поверхности AAO_40

окисляется активнее, что ведет к уменьшению удельного сопротивления образца и, как следствие, катодного тока.

Выводы

На основании результатов исследований покрытий никеля, полученных методом магнетронного напыления на

высокоразвитые поверхности пористого анодного оксида алюминия, можно сформулировать следующие выводы:

1. В зависимости от морфологии матрицы—подложки формируются кристаллические покрытия никеля с ГЦК структурой, состоящие из наночастиц размером 30–40 nm (матрицы ААО_40 и ААО_120), и пористые пленки, повторяющие пористую подложки (матрица ААО_80). Это связано с различием механизма формирования на подложках пористого Al_2O_3 с различными соотношениями диаметра пор к расстоянию между порами.

2. Максимальную эффективность катодной реакции выделения водорода при катодном потенциале -1.4 V имеют образцы покрытий на матрицах ААО_80 и ААО_120, что характеризуется максимальными плотностями токов.

3. После проведения катодной реакции поверхность никеля на всех покрытиях полностью окислена до состояния Ni^{2+} , при этом толщина окисленного слоя максимальная у образца с наименьшей эффективностью катодной реакции (покрытие на матрице ААО_40), а минимальная — у образца с максимальной эффективностью катодной реакции (покрытие на матрице ААО_120).

Благодарности

Авторы благодарят с.н.с. УдмФИЦ УрО РАН Волкова В.А. за помощь в проведении рентгенодифракционных исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий УдмФИЦ УрО РАН“ рамках проекта Комплексной программы фундаментальных научных исследований УрО РАН (проект № 18-10-2-25), а также темы отдела физики и химии поверхности УдмФИЦ УрО РАН (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Schmidt O., Gambhir A., Staffell I., Hawkes A., Nelson J., Few S. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. Vol. 42. P. 30470–30492. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.045
- [2] Aouad S., Labaki M., Ojala S., Seelam P., Turpeinen E., Gennequin S., Estephane J., Abi Aad E. In: *Catalytic Materials for Hydrogen Production and Electro-oxidation Reactions*. Book Series: *Frontiers in Ceramic Science* / Ed. by Cesário M.R., Gennequin C., Abi-Aad E., de Macedo D.A. Bentham Science Publishers. 2018. Vol. 2. P. 60–128. DOI: 10.2174/97816810875801180201
- [3] Bockris J.O'M., Potter E.C. // *J. Chem. Phys.* 1952. Vol. 20. P. 614–628. DOI: 10.1063/1.1700503
- [4] Huot J.-Y. // *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. N 7. P. 1933–1939. DOI: 10.1149/1.2097088
- [5] Gong M., Zhou W., Tsai M.-C., Zhou J., Guan M., Lin M.-C., Zhang B., Hu Y., Wang D.-Y., Yang J., Pennycook S.J., Hwang B.-J., Dai H. // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 4695. DOI: 10.1038/ncomms5695
- [6] Stolten D. *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. John Wiley & Sons, 2016. 898 p.
- [7] Schalenbach M., Speck F.D., Ledendecker M., Kasian O., Goehl D., Mingers A.M., Breitbach B., Springer H., Cherevko S., Mayrhofer K.J.J. // *Electrochim. Acta*. 2018. Vol. 259. P. 1154–1161. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.069
- [8] Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2009. Vol. 34. N 5. P.2101–2106. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.015
- [9] Tang M.H., Hahn C., Klobuchar A.J., Wei J., Ng D., Wellendorff J., Bligaard T., Jaramillo T.F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 19250. DOI: 10.1039/c4cp01385a
- [10] Saha S., Vaidya S., Ramanujachary K.V., Lofland S.E., Ganguli A.K. // *Bull. Mater. Sci.* 2016. Vol. 39. N 2. P. 433–436.
- [11] Yamashita H., Yamamura T., Yoshimoto K. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. N 8. P. 2238–2243. DOI: 10.1149/1.2220802
- [12] Kucernak A.R.J., Sundaram V.N.N. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 17435. DOI: 10.1039/c4ta03468f
- [13] Zhang X., Hampshire J., Cooke K., Li X., Pletcher D., Wright S., Hyde K. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2015. Vol. 40. P. 2452–2459. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.107
- [14] Herraiz-Cardona I., González-Buch C., Ortega E., García-Antón J., Pérez-Herranz V. // *Chem. Eng. Trans.* 2013. Vol. 32. P. 451–456. DOI: 10.3303/CET133076
- [15] González-Buch C., Herraiz-Cardona I., Ortega E., García-Antón J., Pérez-Herranz V. // *Chem. Eng. Trans.* 2013. Vol. 32. P. 865–870. DOI: 10.3303/CET1332145
- [16] Valeev R.G., Stashkova V.V., Chukavin A.I., Volkov V.A., Alalykin A.S., Syugaev A.V., Beltiukov A.N., Gil'mutdinov F.Z., Kriventsov V.V., Mezentsev N.A. // *Physics Procedia*. 2016. Vol. 84. P. 407–414. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.11.069
- [17] Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н., Петухов Д.И., Елькин И.А., Сташкова В.В. // *Поверхность*. 2019. № 2. С. 28–36. DOI: 10.1134/S0207352819020173 [Valeev R.G., Trigub A.L., Beltiukov A.N., Petukhov D.I., El'kin I.A., Stashkova V.V. // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2019. Vol. 13. N 1. P. 92–100. DOI: 10.1134/S1027451019010373]
- [18] Валеев Р.Г., Алалыкин А.С. В Сб.: Тезисы и список участников ЛПШ Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния „ФКС-2019“ Гатчина: ПИЯФ им. Б.П. Константинова, 2019. С. 88.
- [19] Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез. Ижевск: ИЦ „Удмуртский университет“, 2018. 121 с.
- [20] Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Yakovenko E.V., Zabelin A.V., Napolskii K.S. // *J. Appl. Crystallogr.* 2013. Vol. 46. P. 1705–1710. DOI: 10.1107/S002188981302579X

- [21] *Napolskii K.S., Eliseev A.A., Yesin N.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H.* // *Physica E*. 2007. Vol. 37. N 1–2. P. 178–183. DOI: 10.1016/j.physe.2006.08.018
- [22] *Proenca M.P., Sousa C.T., Ventura J., Vazquez M., Araujo J.P.* // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 72. P. 215–221. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.04.036
- [23] *Yu Y., Li J., Wang J., Wu X., Yu C., Xu T., Bingdong Chang H., Sun Arandiyan H.* // *Catalysts*. 2019. Vol. 9. N 2. P. 152. DOI: 10.3390/catal9020152
- [24] *Masuda H., Satoh M.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35. P. L126–L129. DOI: 10.1143/JJAP.35.L126
- [25] *Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 23726–23731. DOI: 10.1021/jp207753v
- [26] *Valeev R., Beltiukov A., Mukhgalin V., Zakirova R.* // *Mater. Res. Express*. 2016. Vol. 3. P. 015902. DOI: 10.1088/2053-1591/3/1/015902
- [27] *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E.* *Handbook of X-Ray electron spectroscopy*. USA. Perkin-Elmer Corp., 1979. 190 p.
- [28] *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина*. Л.: Химия, 1981. 488 с.