Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 621.357.7

Краткое сообщение

**УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И МОРФОЛОГИЕЙ
МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ЗА СЧЕТ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕДОКС-АКТИВНЫХ НАНОФАЗ**

В.В. Саркисов, А.С. Логвинович, В.Б. Щербакова, Л.Ю. Садовская, Т.В. Свиридова,
А.В. Капариха, Д.В. Свиридов

*Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
valya1998@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.645

Аннотация: В работе представлены результаты исследования возможности создания металл-матричных композитов «никель – оксид переходного металла», отличающихся повышенной коррозионной стойкостью, за счет осуществления целенаправленного компактирования металлической матрицы в условиях катализа электрокристаллизационных процессов оксидными фазами с регулируемой редокс-активностью.

Ключевые слова: металл–матричные композиты, триоксид молибдена, триоксид вольфрама, пентаоксид ванадия, электрохимические никелевые покрытия.

1. Введение

Электрохимически-формируемые металл-матричные композиты представляют собой гальванически осажденный металл с объемно инкорпорированными частицами различной природы. Среди перспективных фаз внедрения, используемых для получения металл-матричных композитов, особое место занимают оксиды молибдена [1], вольфрама [2] и ванадия [3, 4], способные придать матрице высокие прочностные свойства. Получаемые в водной среде оксиды характеризуются наличием у частиц подвижных сорбционных оболочек, способных к эффективному накоплению ионов металла из электролита, что в комбинации с выраженной редокс-активностью оксидных фаз, способствует транспорту ионов металла к катодной поверхности и их последующему восстановлению. Дополнительные возможности по осуществлению редокс-контроля за процессом электрокристаллизации матричного металла со стороны фазы внедрения открываются при переходе от индивидуальных оксидов к их смешанным аналогам, дисперсные фазы которых могут быть легко получены методом сольвотермического синтеза из водных растворов соответствующих оксокислот при изменении концентрации прекурсора и температуры по специально заданному алгоритму [5]. При этом открываются широкие возможности по получению дисперсных оксидных (в том числе и смешаннооксидных) фаз, принципиальным образом отличающихся не только размерно-габитусными характеристиками частиц, но и редокс-активностью [6, 7].

В рамках настоящего исследования рассмотрена возможность

управления структурой никель-матричных композитов за счет использования в качестве фазы внедрения смешанных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия с регулируемой редокс-активностью для того, чтобы обеспечить эффективное регулирование трибологических и защитно-коррозионных свойств получаемых покрытий.

2. Методика эксперимента и описание результатов

Пленки металл-оксидных композитов осаждались электрохимически на медную подложку из суспензионного электролита на основе стандартного сульфатного раствора никелирования следующего состава: $NiSO_4$ – 200 г/л, $NiCl_2$ – 50 г/л, H_3BO_3 – 35 г/л, содержание дисперсного оксида – 0,5 г/л; pH 4,5–5,5; температура осаждения составляла 25 °С. Индивидуальные и смешанные оксиды переходных металлов в виде дисперсий получали сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров соответствующих оксокислот, синтезированных по ионообменной методике.

Электрохимическое исследование процессов осаждения матричного металла в присутствии дисперсных оксидов выполняли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 101. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлосеребряного электрода сравнения. Устойчивость к коррозии металлических покрытий изучали гравиметрически в среде раствора серной кислоты (0,5 моль/дм³). Рентгенографическое исследование выполняли с использованием дифрактометра Panalytical X'pert. Исследование морфологии поверхности электроосажденного композита проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Leo-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка 3 мкм), а также методом атомно-силовой микроскопии (микроскоп NT-206 с микротрибологической приставкой).

Выполненное исследование показало, что фазовый состав смешаннооксидной фазы, получаемой в процессе сольвотермического синтеза, определяется, прежде всего, скоростью полимеризации используемой оксокислоты. Поскольку поликонденсационные процессы с участием оксокислот вольфрама и ванадия протекают с сопоставимой скоростью, то продуктом совместного осаждения оксидов вольфрама и ванадия является смесь ксерогеля пентаоксида ванадия и гексагонального WO_3 в виде индивидуальных частиц, размер которых не превышает 500 нм. С другой стороны, низкая скорость полимеризации молибденовой кислоты по сравнению со скоростью полимеризации вольфрамовой и ванадиевой кислот открывает возможность сополимеризации оксометаллатных олигомеров с формированием необычных твердых растворов замещения. Кристаллический тип смешанного молибден-вольфрамового оксида

оказывается идентичен структуре гексагонального триоксида вольфрама, в то время как структура смешанного оксида молибдена-ванадия повторяет структуру ксерогеля пентаоксида ванадия (см. рис. 1, 2). Последнее открывает возможность плавного изменения содержания оксид-молибденовой составляющей в твердом растворе. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание триоксида молибдена в использованном в работе смешанном оксиде молибдена-ванадия составляло 30 мол. %.

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы: а – смешанных оксидов ванадия-вольфрама, б – ванадия-молибдена, в – вольфрама-молибдена.

Наличие некомпенсированных валентностей в случае формирования твердых растворов замещения обеспечивает формирование большого числа редокс-центров, обеспечивающих реализацию редокс-механизма кристаллизации матричного металла. Действительно, результаты электрохимического исследования свидетельствуют о снижении перенапряжения электроосаждения никеля в присутствии в электролите дисперсии твердого раствора замещения V_2O_5 / MoO_3 (см. рис. 3).

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц смешанных оксидов: а – ванадия-вольфрама, б – ванадия-молибдена, в – вольфрама-молибдена.

Рис. 3. Поляризационные кривые осаждения никеля и композитов: а – $Ni-MoO_3$, $Ni-V_2O_5$; б – $Ni-WO_3$, $Ni-MoO_3$, $Ni-WO_3/MoO_3$, $Ni-WO_3/MoO_3$, в – $Ni-WO_3$, $Ni-V_2O_5$, $Ni-V_2O_5/WO_3$.

Результатом реализации редокс-механизма осаждения является появление широкие возможностей для мультицентрового зарождения металлической матрицы, как на свободной поверхности катода, так и на поверхности оксидных частиц, а также благоприятных условий для их капсулирования растущей металлической фазой, что, в совокупности,

приводит к компактированию гальванического осадка. При этом микрорельеф поверхности композитов, содержащих смесь оксидов, представляет собой комбинацию структурных элементов микрорельефа поверхности композитов на основе индивидуальных оксидов.

Эффект повышения компактности металлической матрицы в результате реализации редокс-контролируемой электрокристаллизации ярко проявляется в случае использования в качестве фазы внедрения изоморфно замещенных оксидов, что хорошо прослеживается на изображениях поверхности композита, полученных методом атомно-силовой микроскопии (см. рис. 4, 5).

Рис. 4. Микрорельеф поверхности пленок: а – Ni , б – композитов $Ni-MoO_3$, в – композитов $Ni-V_2O_5$.

Рис. 5. Изображения поверхности пленок композитов $Ni-V_2O_5 / MoO_3$: а – фотография сканирующей электронной микроскопии, б – микрорельеф.

Повышение компактности металлической матрицы обеспечивает радикальное повышение устойчивости полученных покрытий в агрессивных средах при переходе от гальванического никеля к композитам $Ni-V_2O_5$ и $Ni-MoO_3$ и, далее, к композиту $Ni-V_2O_5 / MoO_3$ (в последнем случае композитное покрытие демонстрирует особенно высокую коррозионную устойчивость, которая в 2,3 раза превышает устойчивость гальванического никеля, осажденного в тех же условиях – см. рис. 6).

Результатом изменения механизма кристаллизации матричного металла

в присутствии индивидуальных оксидов и твердых растворов замещения является постепенное повышение коэффициента трения, о чем свидетельствуют результаты микротрибологического эксперимента (см. рис. 6); последнее позволяет отнести данный тип композитов к классу фрикционных материалов. Одновременно при переходе к композитам наблюдается рост износостойкости.

Рис. 6. Результаты микротрибологического эксперимента: а – относительная коррозионная устойчивость пленок никеля и композитов на его основе в кислых средах, б – коэффициент трения пленок никеля и композитов на его основе в кислых средах, в – алгоритм определения коэффициента трения с помощью AFM-трибометра.

3. Заключение

Таким образом, продемонстрирована возможность сольвотермического получения дисперсных фаз на основе смешанных растворов изоморфного замещения за счет использования в качестве прекурсоров оксокислот переходных металлов, принципиальным образом отличающихся скоростью поликонденсации в водной среде. Установлено, что кристаллическая структура твердых растворов замещения формируется на базе кристаллического каркаса индивидуального оксида, скорость полимеризации оксокислоты которого выше; последнее является определяющим и с точки зрения формирования габитуса смешаннооксидных кристаллитов. На основании электрохимического эксперимента продемонстрирована возможность осуществления эффективного редокс-катализа электрокристаллизации матричного металла в присутствии дисперсных фаз,

построенных по принципу твердых растворов изоморфного замещения. Экспериментально доказано, что электрокристаллизация матричного металла в условиях редокс-контроля приводит к компактированию металлического слоя, вызванной его мультицентровым зарождением как на поверхности катода, так и на поверхности частиц дисперсной фазы. Продемонстрирована перспективность упрочнения гальванических металлов твердыми растворами изоморфного замещения с точки зрения повышения их устойчивости в агрессивных средах и в условиях длительных механических нагрузок.

Библиографический список:

1. **Ravichandran, M.** Optimization of powder metallurgy parameters to attain maximum strength coefficient in $Al-10\text{ wt\% } MoO_3$ composite / M. Ravichandran, V. Anandakrishnan // Journal of Materials Research. – 2015. – V. 30. – I. 15. – P. 2380-2387.
2. **Chaudhari, A.K.** Mechanical and physical properties of electrodeposited $Ni-Fe$, WO_3 doped nanocomposite / A.K. Chaudhari, V.B. Singh // Surface and Coatings Technology. – 2016. – V. 307. – Part A. – P. 683-692.
3. **Blaz, L.** Structures and hot deformation of $Al-V_2O_5$ mechanically alloyed composite / L. Blaz, Z. Sierpinski, M. Tumidajewicz, J. Kaneko, M. Sugamata // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 378. – I. 1-2. – P. 343-346.
4. **Maharana, H.S.** Structure property correlation of electro-codeposited $Cu-Al-V_2O_5$ composite coating obtained from $Al-V_2O_5$ dispersed electrolyte / H.S. Maharana, S. Bhatnagar, A. Basu // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 339. – P. 111-123.
5. **Sviridova, T.V.** Electrochemical synthesis of $Ni-MoO_3$ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite / T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V. Sviridov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – I. 12. – P. 3799-3803.
6. **Саркисов, В.В.** Металл-матричные композиты: управление синтезом по редокс-механизму / В.В. Саркисов, А.С. Логвинович // XXI Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых: Брест, 10 мая 2019: материалы докладов. – Брест: Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина, 2019. – С. 3.
7. **Rudra, S.** Redox-mediated shape-transformation of Fe_3O_4 nanoflake to chemically stable $Au-Fe_2O_3$ composite nanorod for high-performance asymmetric solid-state supercapacitor device / S. Rudra, A.K. Nayak, S. Koley, et al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – V. 7. – I. 1. – P. 724-733

References:

1. **Ravichandran, M.** Optimization of powder metallurgy parameters to attain maximum strength coefficient in $Al-10\text{ wt\% } MoO_3$ composite / M. Ravichandran, V. Anandakrishnan // Journal of Materials Research. – 2015. – V. 30. – I. 15. – P. 2380-2387.
2. **Chaudhari, A.K.** Mechanical and physical properties of electrodeposited $Ni-Fe$, WO_3

- doped nanocomposite / A.K. Chaudhari, V.B. Singh // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – V. 307. – Part A. – P. 683-692.
3. **Blaz, L** Structures and hot deformation of $Al-V_2O_5$ mechanically alloyed composite / L. Blaz, Z. Sierpinski, M. Tumidajewicz, J. Kaneko, M. Sugamata // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 378. – I. 1-2. – P. 343-346.
4. **Maharana, H.S.** Structure property correlation of electro-codeposited $Cu-Al-V_2O_5$ composite coating obtained from $Al-V_2O_5$ dispersed electrolyte / H.S. Maharana, S. Bhatnagar, A. Basu // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 339. – P. 111-123.
5. **Sviridova, T.V.** Electrochemical synthesis of $Ni-MoO_3$ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite / T.V. Sviridova, L.I. Stepanova, D.V. Sviridov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – V. 16. – I. 12. – P. 3799-3803.
6. **Sarkisov, V.V.** Metal-matrix composites: synthesis control by redox mechanism / V.V. Sarkisov, A.S. Logvinovich // XXI Respublikanskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya molodykh uchenykh: Brest, 10 maya 2019: materialy dokladov. – Brest: Brestskij gosudarstvenniy universitet im. A.S. Pushkina, 2019. – P. 3. (In Russian).
7. **Rudra, S.** Redox-mediated shape-transformation of Fe_3O_4 nanoflake to chemically stable $Au-Fe_2O_3$ composite nanorod for high-performance asymmetric solid-state supercapacitor device / S. Rudra, A.K. Nayak, S. Koley, et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – V. 7. – I. 1. – P. 724-733

Short communication

STRUCTURE AND MORPHOLOGY CONTROL OF METAL-MATRIX COMPOSITES BY USING REDOX-ACTIVE NANOPHASES

V.V. Sarkisov, A.S. Logvinovich, V.B. Shcherbakova, L.Yu. Sadovskaya,
T.V. Sviridova, A.V. Kapariha, D.V. Sviridov
Belarusian State University, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.645

Abstract: The paper presents the results of a study of the possibility of creating metal-matrix composites «nickel – transition metal oxide», characterized by increased corrosion resistance, due to the targeted compaction of the metal matrix under the conditions of catalysis of electrocrystallization processes by oxide phases with controlled redox activity.

Keywords: metal – matrix composites, molybdenum trioxide, tungsten trioxide, vanadium pentoxide, electrochemical nickel coatings.

Саркисов Валентин Владимирович – студент 5 курса химического факультета Белорусского государственного университета

Логвинович Александр Сергеевич – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета,

Щербакова Валентина Борисовна – студент 4 курса химического факультета Белорусского государственного университета

Садовская Любовь Юрьевна – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета

Свиридова Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета

Капариха Алексей Владимирович – ведущий инженер кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета

Свиридов Дмитрий Вадимович – член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, доктор химических наук, декан химического факультета Белорусского государственного университета

**Физико-химические аспекты изучения кластеров,
наноструктур и наноматериалов**

Valentin V. Sarkisov – 5th year student, Chemical Faculty, Belarusian State University

Alexander S. Logvinovich – graduate student, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Belarusian State University

Valentina B. Shcherbakova – 4th year student, Chemical Faculty, Belarusian State University

Lyubov Y. Sadovskaya – graduate student, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Belarusian State University

Tatyana V. Sviridova – Ph. D., Docent of the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Belarusian State University

Alexey V. Kaparikha – Leading Engineer, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Belarusian State University

Dmitry V. Sviridov – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sc., Professor, Dean of Chemical Faculty, Belarusian State University

Поступила в редакцию/received: 27.08.2019; после рецензирования/reviced: 21.09.2019; принята/accepted 10.10.2019.