

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.74:66.094.1

### ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОЙ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА НАНОСЛОЯ TiC

© Е. Г. Земцова\*, П. Е. Морозов, Б. Н. Семенов Н. Ф. Морозов, В. М. Смирнов

*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26,*

*Санкт-Петербург, 198504 Россия*

*\*e-mail: ezimtsova@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 2 августа 2018 г.

В работе изучены особенности подготовки поверхности пористого никеля для осуществления химических процессов поверхностного наноструктурирования дисперсной фазы TiC на поверхности никеля.

**Ключевые слова:** композит, пористый никель, поверхность, нанослой, карбид титана

В настоящее время активно развивается направление в химии, связанное с синтезом и изучением организованных, но неупорядоченных структур [1]. Фактически при решении задачи создания новых высокоорганизованных твердых соединений приходится решать проблему выбора и реализации определенного типа структурной организации, а не просто проблему метода синтеза [2, 3]. Исходя из вышеизложенного изучение организованных, но неупорядоченных структур является одним из перспективных направлений развития химии и химического материаловедения [1].

Целью данной работы являлось исследование условий химической подготовки поверхности наночастиц никеля для проведения поверхностных химических реакций синтеза нанослоя титануглеродных групп на поверхности никеля. Следует отметить, что поверхностные химические реакции на поверхности никеля при синтезе нанослоя TiC ранее не изучались. Актуальность изучения таких реакций связана с получением новых композиционных материалов на основе никелевой матрицы. Для получения металлической (никель) матрицы мы посчитали целесообразным использовать в качестве

исходного реагента аморфный гидроксид никеля(II). Для получения ультрадисперсного металлического порошка никеля использовали метод химического диспергирования [4]. Данный способ синтеза включает в себя две стадии: осаждение гидроксидов металлов из растворов солей щелочью при постоянном pH [5] и последующее восстановление водородом полученных кислородсодержащих продуктов. Установлено, что металлизацию следует проводить непосредственно из гидроксида никеля, так как он обладает большей удельной поверхностью, чем оксид никеля, и, следовательно, дисперсность металлических порошков будет выше. Получение в результате осаждения аморфного гидроксида никеля было подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

В результате восстановления при указанных условиях, по данным рентгенофазового анализа, ультрадисперсный порошок представляет собой металлический никель. Фазы оксидных соединений никеля рентгенографически не обнаружены, что позволяет сделать вывод о том, что полностью восстановленный металлический ультрадисперсный порошок никеля с минимальным размером частиц можно получить восстановлением Ni(OH)<sub>2</sub> в течение 60 мин при 200°C (табл. 1).

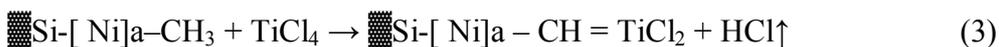
В работе в качестве объектов исследования на которых изучались поверхностные химические реакции были использованы: 1) модельные образцы — пластины монокристаллического кремния размером 5 x 5 см (марки КДБ-7.5 с ориентацией (100)) с напыленным на него слоем металлического никеля, толщина слоя никеля ~ 100 нм; 2) частицы дисперсного никеля, полученного по методике описанной выше; наночастицы дисперсного никеля характеризовались следующими характеристиками: размер частиц 20 нм, удельная поверхность частиц 7 м<sup>2</sup>/г. Поскольку поверхность частиц никеля всегда окислена и не известна толщина этого оксидного слоя, то первоначально был выбран реагент для очистки поверхности от окисного слоя. Были исследованы следующие хлорирующие реагенты: пары CCl<sub>4</sub> в токе аргона при температуре 350 °C, раствор SOCl<sub>2</sub> при температуре 30<sup>0</sup>C. Было установлено, что четырех-хлористый углерод является наиболее эффективным реагентом для удаления оксидного слоя и получения активных для последующих поверхностных реакций функциональных групп ( реакция 1).



где Si – подложка кремния; Si-[Ni] – подложка кремния с нанесенным слоем никеля; Si-[Ni]aCl – подложка кремния с нанесенным никелем и функциональными хлоридными группами после проведения реакции хлорирования (1).

Для уточнения режимов нанесения нанослоя карбида титана использовались модельные образцы, представляющие собой пластины монокристаллического кремния с

напыленным на него слоем чистого титана. При проведении поверхностных химических реакций (ПХР) протекание этих реакций зависит от температуры и времени пребывания кремния в реакционной зоне. Отметим, что реакции протекают в интервале 300 - 400 °С. Используемый нами газофазный метод синтеза нанослоя титануглеродных групп — методом ML-ALD [6,7] основан на реакциях химической сорбции (хемосорбции) по следующей схеме :



При изучении синтеза нанослоя титануглеродных групп на поверхности дисперсного никеля методом ML – ALD первоначально реакции (2)-(4) проводили на поверхности порошка никеля с ИК-спектроскопическим контролем, чтобы зафиксировать протекание реакции. После обработки метаном титанхлоридных групп наблюдалось увеличение интенсивности колебаний связей СН групп в областях 2940 - 2920 и 2850 - 2870 см<sup>-1</sup>. В результате проведенного синтеза были синтезированы образцы порошка никеля с различным количеством нанесенного на поверхность титануглеродных групп. При необходимости увеличения толщины слоя повторяли цикл снова. Затем реактор с образцом остужали в токе водорода. Для выяснения степени замещения функциональных –СН<sub>3</sub> групп поверхностными (–СН = Тi – (СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) группами были изучены углы смачивания поверхности образцов водой. Исследование углов смачивания проводилось микрофотографическим методом. На основе исследования образцов (исходного кремния с гидроксильными группами, кремния с метильными группами и кремния с нанесенными титануглеродными слоями) установлено закономерное увеличение угла смачивания воды от 43° к 76° и до 95°, что показывает переход к повышению плотности упаковки поверхностных метильных (-СН<sub>3</sub>) групп (табл. 2). По результатам проведенной работы мы можем заключить, что четыреххлористый углерод является наиболее эффективным реагентом для удаления оксидного слоя и создания реакционной поверхности никеля с активными функциональными группами, способными участвовать в последующих поверхностных реакциях синтеза дисперсной фазы TiC.

В качестве исходных материалов для получения гидроксида никеля использовали: Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки «ч» (ГОСТ 4055-78); NaOH марки «чда» (ГОСТ 4328-77), водород марки ОСЧ, марка А (ТУ 2114-016-78538315-2008). Металлические нанопорошки получали восстановлением навески Ni(OH)<sub>2</sub> (1 г) в кварцевой трубчатой печи с нихромовым нагревателем в атмосфере водорода при температуре от 300 до 1000 °С.

Восстановление проводили водородом чистотой не менее 99.99 %. Скорость подачи водорода составляла  $2 - 5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с. Анализ титана и углерода проводили химическим методом. Для синтеза модельных образцов никеля на кремнии использовали установку вакуумного напыления UNIVAC500. Исследования проводили на базе Ресурсных центров «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», Образовательного ресурсного центра по направлению «Химия», Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» Санкт-Петербургского государственного университета. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ, Мероприятие 3 (id: 26520317).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С.333.
2. *Смирнов В.М.* // ЖОХ. 2002. Т.72. Вып.4. С.633; // Smirnov V.M. Russian Journal of General Chemistry. 2002. Vol. 72 N 4. P. 590.
3. *Nazarov D.V., Zemtsova E.G., Valiev R.Z., Smirnov V.M.* // Materials. 2015. Vol. 8. N12. P. 8366. DOI: 10.3390/ma8125460
4. *Рамбиди Н.Г., Березкин А.В.* Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. С. 456
5. *Чалый В.П.* Гидроксиды металлов. Киев: Наукова думка, 1972. С.160
6. *Osmolowskaya O.M., Smirnov V.M.* // Reviews on Advanced Materials Science. 2011. Vol. 27. N 2. P. 8366.
7. *Smirnov V.M., Zemtsova E.G., Ivanov E.B., Osmolowsky M.G., Semenov V.G., Murin I.V.* // Applied Surface Science. 2002. Vol.195. N 1-4. P. 89. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00537-8

**Таблица 1.** Средний размер частиц ультрадисперсного порошка никеля, полученного при различных условиях

Условия восстановления		d ср., нм
температура, °С	Время, мин	
200	60	20
300	60	50
500	60	50

Таблица 2. Значения углов смачивания водой ( $\Theta$ ) для образцов кремния со слоем никеля с различными функциональными группами:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $=\text{Ti}-(\text{CH}_3)_2$

номер измерения	угол смачивания водой ( $\Theta$ )		
	 Si-Ni-OH	 Si-Ni-OCH <sub>3</sub>	 Si-Ni = Ti - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1	39.8	76.8	94.8
2	42.8	76.1	94.6
3	43.1	75.4	95.5
4	43.5	75.4	93.8
5	44.6	75.3	95.0
Θсреднее	42.8	75.8	94.7