

PACS numbers: 61.48.-c, 68.37.Hk, 81.05.ub, 81.15.Pq, 81.16.Nd, 82.45.Qr, 88.30.R-

Особенности влияния некоторых МОС на свойства массивных фуллеренсодержащих электроосажденных покрытий

Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Н. Г. Хотыненко, А. Ю. Коваль,
А. А. Рогозинская, О. В. Мильто, Е. А. Каменецкая

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

В работе исследовано влияние ацетилацетатов меди, марганца, алюминия и железа на процесс формирования, структуру и состав массивных покрытий на основе фуллеренов и металлосодержащих соединений, полученных электрохимическим способом. Показано, что добавление ацетилацетата Mn в рабочий раствор стимулирует кристаллизацию фуллерита C₆₀ с ГЦК-решеткой на Cu-аноде и затрудняет ее на Ni-аноде. Не способствует формированию массивных Ni-анодных покрытий добавление в рабочий раствор ацетилацетатов Al или Fe, в то время как ацетилацетат меди практически не влияет на структуру и состав массивных покрытий, образованных на Ni-аноде.

У роботі досліджено вплив ацетилацетатів міді, мангану, алюмінію та заліза на процес формування, структуру і склад масивних покриттів на основі фуллеренів і металовмісних сполук, одержаних електрохімічним способом. Показано, що додавання ацетилацетату Mn у робочий розчин стимулює кристалізацію фуллериту C₆₀ із ГЦК-ґратницею на Cu-аноді й утруднює її на Ni-аноді. Не сприяє формуванню масивних Ni-анодних покриттів додавання в робочий розчин ацетилацетатів Al або Fe, у той час як ацетилацетат міді практично не впливає на структуру і склад масивних покриттів, утворених на Ni-аноді.

The paper presents investigation of the effect of copper, manganese, aluminium, and iron acetylacacetates on the process of formation, structure, and composition of massive coatings on the base of fullerenes and metal-containing compounds fabricated by the electrochemical method. As shown, the addition of Mn acetylacacetate into the process solution stimulates the crystallization of C₆₀ fullerite with f.c.c. lattice on the Cu-anode and impedes it on the Ni-anode. The addition of Al and Fe acetylacacetates into the process solution does not promote formation of massive coatings on the Ni-anode, whereas Cu acetylacacetate has no influence on the structure and composition of massive coatings formed on the Ni-anode.

Ключевые слова: покрытия, Cu- и Ni-электроды, электроосаждение, фуллерен, толуол, этанол, раствор, ТФА, ацетилацетаты металлов, РФА, рентгеновский микроанализатор, структура, состав, фуллерит, поликристаллы.

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлорганические соединения (МОС) привлекают внимание ученых своими уникальными свойствами. Их используют в качестве сильных катализаторов различных химических процессов. Покрытия, содержащие МОС, обладают специфическими свойствами. МОС переходных металлов (Fe, Co, Ni, Ti, Cr, V, Mn и др.) относятся к хелатным соединениям и играют большую роль в химических и биохимических процессах [1].

С целью получения фуллеренсодержащего материала в виде массивных покрытий с особыми свойствами представлялось интересным исследовать влияние некоторых МОС на их свойства. Для получения фазовых покрытий на основе фуллеренов и металлосодержащих соединений использовали электрохимический метод, который является достаточно перспективным для этих целей. Покрытия наносились на металлические электроды из растворов фуллеренов в углеводородных растворителях, в частности, толуоле с добавлением МОС в рабочий раствор. В качестве МОС были выбраны ацетилацетаты таких переходных металлов, как Fe, Cu, Al, Mn.

Исследовалось влияние МОС на процесс электроосаждения фуллеренсодержащих покрытий и на их свойства, в частности, структуру и состав.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение фуллеренсодержащих покрытий проводилось по методике, описанной в [2]. Растворителем фуллеренов служил толуол. Фуллерен был экстрагирован из сажи, полученной электродуговым способом, и имел состав: C_{60} (основной), C_{70} и незначительного количества фуллеритов высшего порядка. Согласно РФА, исходный фуллерит соответствовал ГЦК-решетке C_{60} . Электропроводность рабочего раствора обеспечивалась введением в него полярного растворителя, такого как этанол. Объемное соотношение толуола к этанолу составляло 5:1. Этанол вводили в раствор непосредственно перед экспериментом. Концентрация фуллеренов в растворе, а также добавок одного из указанных МОС была одинаковой и составляла 2,8 мг/мл. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Разность потенциалов между электродами была по-

стоянной и обуславливалась составом и концентрацией компонентов, входящих в рабочий раствор. Материалом для электродов служил никель (Ni) или медь (Cu). Рабочая площадь электродов составляла $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Расстояние между электродами равнялось 4–6 мм. Электроды перед работой подвергались механической полировке с использованием окиси хрома и обезжириванию органическими растворителями.

Особое внимание уделялось очистке составляющих компонентов рабочего раствора от примесей. Так, толуол «коммерческий», используемый как растворитель фуллеренов, подвергался двукратной очистке перегонкой. Этанол для очистки от воды и некоторых примесей подвергался электролизу в течение 1–2 часов. Металлоорганические соединения, используемые как добавки к рабочим растворам, соответствовали классификации «чда» и дополнительному очищению не подвергались. Структура и состав электроосажденных покрытий исследовались с помощью рентгеновского микроанализатора «Superprobe-733» и рентгенофазового анализа (РФА) на аппарате ДРОН-3М в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $8 \leq 2\theta \leq 100^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и счетом в каждой точке $4''$ с цифровой регистрацией отражения и их компьютерной обработкой.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроосаждение покрытий из рабочего раствора толуол-фуллерен-этанол (ТФЭ) с добавкой ацетилацетатов Cu, Mn, Fe, Al проводилось с постоянной скоростью осаждения, которая определялась разностью потенциалов между электродами, и изменяющейся плотности электрического тока в ячейке. Рабочее напряжение в разных экспериментах выбиралось в интервале от 400 до 1000 В. Состав и структура покрытий не зависели от скорости их формирования. Покрытия формировались одновременно на обоих электродах.

Структура покрытий, образованных на Ni-электродах из рабочего раствора ТФЭ с добавкой ацетилацетата меди, представлена на рис. 1, где *a* соответствует анодному покрытию, *b* — фрагменту анодного покрытия и *c* — катодному.

Согласно РФА, массивное покрытие, образованное на Ni-аноде, имеет поликристаллическую структуру и состоит из фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой.

На дифрактограмме покрытия, образованного на Ni-катоде, на малых углах отражения ($13\text{--}18^\circ$) присутствует гало, относящееся к аморфной нанофазе. Кроме того, оно содержит немного ацетилацетата меди с искаженной тетрагональной решеткой.

В работе [3] было показано, что при концентрации фуллеренов в растворе ТФЭ (без добавок), равной 2,8 мг/мл, на Ni-аноде образуются массивные покрытия, состоящие из поликристаллов фулле-

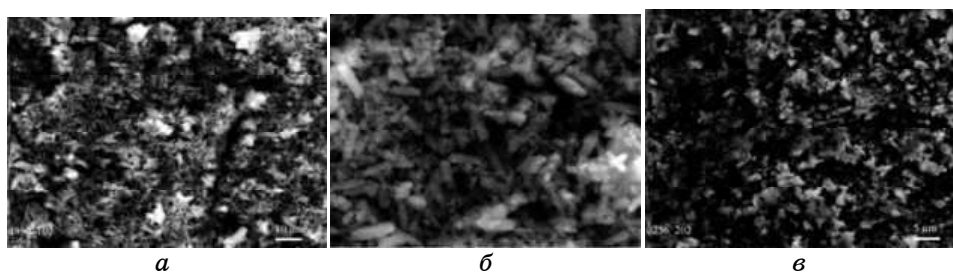


Рис. 1. Структура покрытий, полученных на Ni-электродах из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата Cu: *a* — на аноде; *б* — фрагмент анодного покрытия; *в* — на катоде.

рита C_{60} с ГЦК-решеткой. Покрытие, полученное на Ni-аноде из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата меди, также является поликристаллическим и состоит из фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой. На основе этих данных можно сделать вывод, что добавление ацетилацетата меди в раствор ТФЭ не влияет на процесс формирования массивных Ni-анодных покрытий, их структуру и состав.

Массивные покрытия, электроосажденные из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата Mn, формировались на анодных электродах независимо от их материала (Ni или Cu). Разность потенциалов между электродами в этом случае выбиралась в интервале от 400 до 800 В. Структура и состав покрытий не зависели от скорости их формирования. Толщина покрытия определялась продолжительностью его электроосаждения. Структура покрытия, полученного из раствора ТФЭ с добавкой ацетилацетата марганца на Cu-аноде, представлена на рис. 2. Покрытие состоит из очень крупных кристаллов, которые согласно РФА представляют собой фуллерит

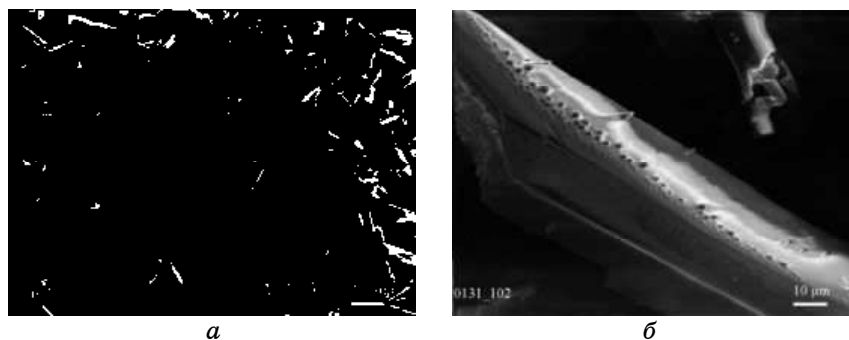


Рис. 2. Структура покрытия, полученного на Cu-аноде из раствора ТФЭ с добавкой в раствор ацетилацетата Mn: *a* — общий вид; *б* — вид отдельного кристалла.

C_{60} с ГЦК-решеткой.

Структура покрытия, электроосажденного на Ni-аноде из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата Mn, представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, его структура существенно отличается от структуры покрытия, полученного на Cu-аноде. В нем отсутствуют крупные кристаллы фуллерита, но зато содержится большое количество волоконистых образований.

Согласно РФА на дифрактограмме Ni-анодного покрытия присутствуют три характерные (самые сильные) линии фуллерита C_{60} (ГЦК-решетка), а также наблюдаются слабые отражения от карбидной фазы Mn_5C_2 (рис. 4).

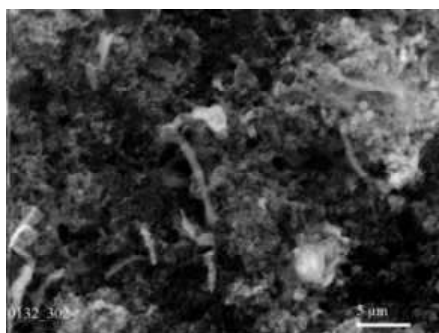


Рис. 3. Структура покрытия, полученного на Ni-аноде из раствора ТФЭ с добавкой в раствор ацетилацетата Mn.

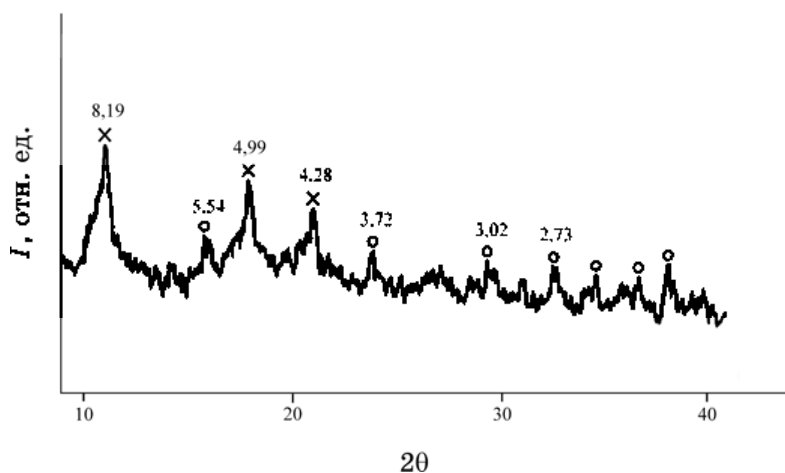


Рис. 4. Дифрактограмма покрытия, образованного на Ni-аноде из раствора ТФЭ с добавкой ацетилацетата Mn, где X соответствует линиям отражения фуллерита C_{60} ; O — Mn_5C_2 .

Таким образом, добавление ацетилацетата Mn в раствор фуллеренов в толуоле по-разному влияет на структуру и состав массивных покрытий, образующихся на Cu- или Ni-анодах. Так, если на Cu-аноде массивное покрытие состоит из очень крупных поликристаллов фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой, то Ni-анодное покрытие содержит волокнистые образования, а в его составе присутствуют фуллерит C_{60} с неупорядоченной кристаллической ГЦК-решеткой и следы карбида марганца (Mn_5C_2). Из сопоставления полученных результатов можно сделать вывод, что присутствие ацетилацетата Mn в ТФЭ растворе затрудняет кристаллизацию фуллерита C_{60} на Ni-аноде и активизирует рост кристаллов C_{60} на Cu-аноде.

Ранее было показано [3], что из раствора ТФЭ (без специальных добавок) на анодных электродах независимо от материала электродов формируются массивные покрытия, состоящие из поликристаллов фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой. Однако на Cu-аноде покрытие состоит из более крупных поликристаллов фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой, чем на Ni-аноде. Однако кристаллиты, образованные на Cu-аноде из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата Mn намного превосходят по размерам кристаллиты, образованные на Cu-аноде из раствора ТФЭ без него.

По-видимому, рост крупных кристаллов фуллерита на Cu-аноде, можно объяснить с одной стороны тем, что поверхность Cu-анода является более активной, чем поверхность Ni-анода. Так, согласно [4], поверхность Cu(111) является почти идеальной подложкой для роста эпитаксиальных пленок C_{60} , поскольку ее структура близка к структуре C_{60} , а несоответствие их решеток мало. Расстояние между ближайшими соседями в объемном кристалле C_{60} , равно $10,0 \text{ \AA}$, близко к четырехкратному расстоянию между ближайшими Cu–Cu соседями, которое соответствует $10,2 \text{ \AA}$. С другой стороны присутствие ацетилацетата Mn в растворе ТФЭ, по-видимому, дополнительно активизирует поверхность Cu-анода, что способствует росту крупных кристаллов фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой на его поверхности.

Покрытия, образованные на катодных электродах (Ni, Cu) из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата Mn, были тонкими, сплошными, с небольшой долей зеркальности. Их структура и состав в данном сообщении не приводятся.

Для выяснения характера влияния ацетилацетата Mn были получены покрытия из раствора ацетилацетата Mn в толуоле без участия фуллеренов. Электропроводность раствора обеспечивалась также введением этанола. Покрытие в этом случае формировалось на Ni-катоде и являлось аморфным. Его структура представлена на рис. 5.

Полученное покрытие и исходный порошок ацетилацетата Mn исследовались также с помощью РФА. Исследования показали, что исходный порошок ацетилацетата Mn кристаллический, а на дифрак-

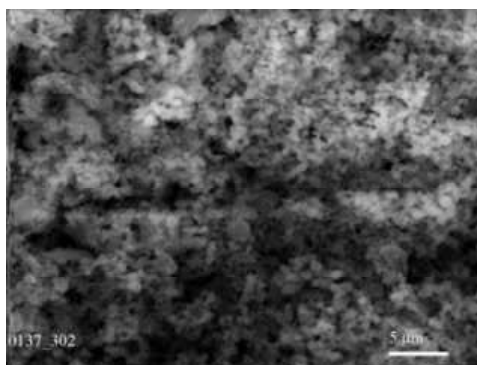


Рис. 5. Структура покрытия, полученного на Ni-катоде из раствора ацетилацетата Mn в толуоле с этанолом.

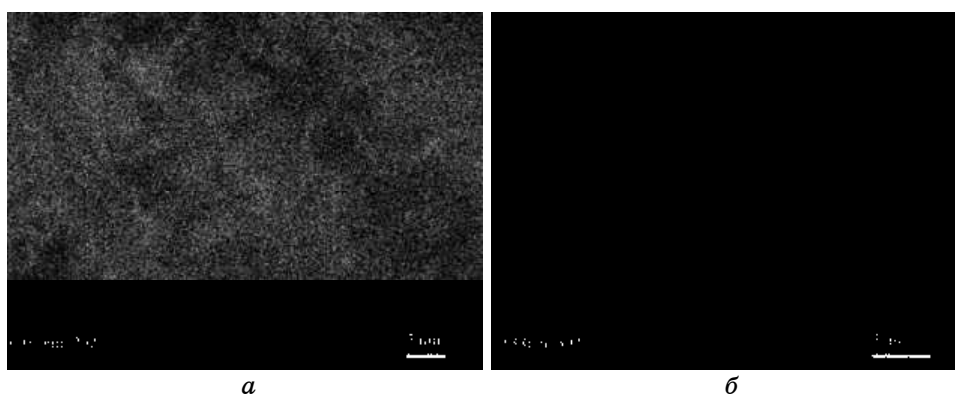


Рис. 6. Распределение Mn в покрытиях, полученных: *a* — на Ni-аноде из раствора ТФЭ с добавлением ацетилацетата Mn; *б* — на Ni-катоде из раствора толуол–этанол–ацетилацетат Mn.

тограмме электроосажденного покрытия наблюдается интенсивное аморфное гало. Следовательно, электролиз раствора ацетилацетата Mn в растворе толуола с этанолом приводит к получению высокодисперсного катодного покрытия в большей степени в аморфном состоянии.

На рисунке 6, *a* представлено распределение Mn по образцу в покрытии, электроосажденном на Ni-аноде из раствора толуол–фуллерен–этанол с добавкой ацетилацетата Mn, а на рис. 6, *б* — на Ni-катоде из раствора толуол–этанол с добавкой ацетилацетата Mn (без участия фуллеренов), которое, как видно из рис. 6 *a, б*, является довольно однородным, как в первом случае, так и во втором.

Структура Ni-катодных покрытий, электроосажденных из рабочих растворов ТФЭ с участием ацетилацетата Al, представлена на

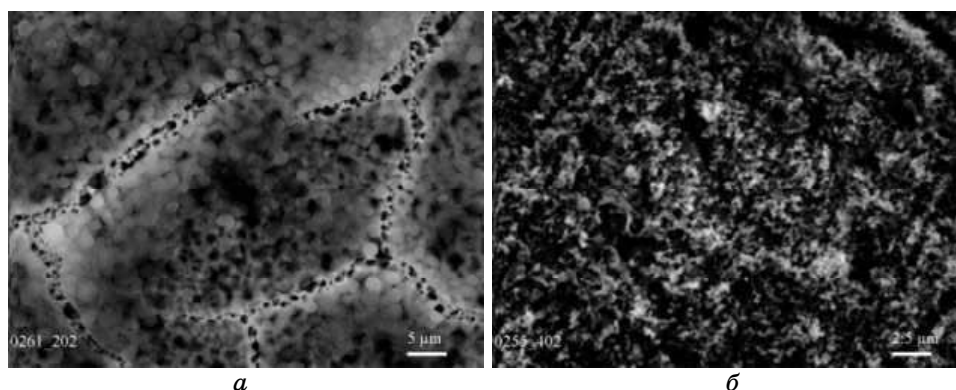


Рис. 7. Структура катодных покрытий, полученных из раствора ТФЭ с добавкой: *а* — ацетилацетата Al; *б* — ацетилацетата Fe.

рис. 7 *а*, а с участием ацетилацетата Fe — на рис. 7, *б*.

Катодное покрытие, полученное из раствора ТФЭ с участием ацетилацетата Al, состоит из частиц сферической формы, в то время как покрытие, полученное из раствора ТФЭ с добавкой ацетилацетата Fe на Ni-катоде, является мелкокристаллическим. На дифрактограммах этих покрытий, согласно РФА, наблюдаются слабые линии отражения оксидов и карбидов соответствующих металлов: α - Al_2O_3 , Al_4C_3 или Fe_2O_3 , Fe_3C .

Анодные пленки в этих случаях получались тонкими, полужеркальными.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано влияние ацетилацетатов переходных металлов Cu, Mn, Al, Fe на свойства массивных фазовых покрытий на основе фуллеренов и металлосодержащих соединений, полученных электрохимическим методом.

Установлено, что добавление ацетилацетатов указанных металлов в раствор ТФЭ по-разному влияет на процесс формирования покрытий, их структуру и состав. Так, добавление ацетилацетата Cu в раствор ТФЭ не влияет на процесс формирования массивных Ni-анодных покрытий, их структуру и состав. Добавление же ацетилацетата Mn в рабочий раствор способствует росту крупных поликристаллов фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой на Cu-аноде и затрудняет кристаллизацию их на Ni-аноде. Добавление ацетилацетатов Al и Fe в рабочий раствор не способствует формированию массивных покрытий и не активизирует кристаллизацию фуллерита C_{60} на Ni-анодах, поскольку на Ni-анодах в этом случае формируются тонкие

пленки. Катодные покрытия состоят из оксидов и карбидов соответствующих металлов, в которых не обнаружены углеродные наноструктуры.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Колмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финкс, *Металлоорганическая химия переходных металлов. Основы и применение. Т. 1, 2* (Москва: Мир: 1989), ч. I; *ibidem*, (Москва: Мир: 1990), ч. II.
2. Н. Г. Хотыненко, С. Ю. Загинайченко, А. Ф. Савенко, В. М. Адеев, С. А. Фирстов, Д. В. Щур и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 3, вып 1: 215 (2005).
3. Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, Э. А. Матысина, *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них* (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).
4. Р. З. Бахтизин, Т. Хашицуме, Ш.-Д. Вонг, Т. Сакурай, *УФН*, 167, вып. 3: 289 (1997).