

Д. В. СВИРИДОВ, Т. В. СВИРИДОВА, А. Л. БЕЛАНОВИЧ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРОДУКТАМИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработка методов инженерии поверхности металлов с целью придания им оптически-селективных свойств является одной из приоритетных задач при создании перспективных систем преобразования солнечной энергии. Актуальность поиска новых подходов, позволяющих эффективно управлять спектральными характеристиками металлических поверхностей с тем, чтобы обеспечить высокий уровень оптического поглощения в видимом спектральном диапазоне в сочетании с низкой излучательной способностью в инфракрасной области спектра (последнее необходимо для эффективной трансформации энергии солнечного излучения в тепловую [1]), обусловлена сложностью и энергоемкостью используемых для этого технологических приемов, включающих анодное окисление (в том числе и в экстремальных условиях), окислирование (в том числе и высокотемпературное), плазменное напыление, либо создание многослойных структур и покрытий со сложной морфологией.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможности использования процесса электрохимического осаждения нестехиометрического оксида молибдена из водных растворов полимолибденовой кислоты для создания оптически-селективных покрытий. Применение растворов электрохимического тонирования поверхности таких металлов, как цинк, алюминий, медь, никель, олово, серебро и др., содержащих в качестве активного компонента оксомолибдаты (в первую очередь, молибдат аммония) известно давно [2], однако эти растворы характеризуются рядом недостатков: токсичность (поскольку в их состав входят соединения фтора, свинца, хрома (VI), тиосоли и т. д.), высокие рабочие температуры и плотности тока, что сдерживает их широкое использование на практике. Очевидно, что разработка способа осаждения оптически-селективных покрытий из неагрессивных растворов, в частности водных растворов полиоксокислот, является актуальной. Дополнительные возможности по управлению оптической селективностью, а также адгезионными и прочностными свойствами поглощающих покрытий связаны также с тем, что электрохимическое осаждение может быть распространено на широкий круг металлических подложек с различными геометрико-морфологическими характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Водный раствор молибденовой кислоты получали по ионообменной методике из 0,5 М раствора молибдата натрия (исходным соединением служил кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ч. д. а.) с использованием колонки с катионитом КУ-2 в Н-форме. Электрохимическое осаждение оксидных пленок из полученного таким образом раствора молибденовой кислоты проводили в гальваностатическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50. Величину плотности катодного тока варьировали в пределах 0,05–0,2 А/дм² при продолжительности осаждения от 15 мин до 2 ч. В качестве подложки использовали медную фольгу, на поверхность которой была электрохимически нанесена пленка никеля из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава (г/дм³): NiSO_4 – 200, NiCl_2 – 50, H_3BO_3 – 35; pH 4,5 – 5,5; плотность катодного тока – 2 А/дм² (подложка № 1). В качестве подложек были также использованы пленки никелированного анодированного оксида алюминия. Анодирование алюминия осуществляли описанными ранее способами [3] с использованием следующих растворов и условий осаждения: H_2SO_4 – 20 % раствор, напряжение – 13 В, продолжительность процесса – 40 мин (подложка № 2), или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 50 г/дм³, H_3BO_3 – 30 г/дм³, 30 мин при напряжении 45 В (подложка № 3), после чего в поры из раствора: NiSO_4 – 50 г/дм³, H_3BO_3 – 30 г/дм³ на переменном токе (частота 50 Гц, напряжение 13 В) осаждали металлический никель.

Микрорельеф поверхности подложек и полученных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Инфракрасные спектры регистрировали в режиме отражения с помощью спектрометра Midas M2000, оптическое отражение измеряли на длине волны 500 нм с помощью денситометра ДО-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в контакте с металлами, способными выступать в роли восстановителя, полиоксо соединения переходных элементов (в частности, молибдена, ванадия, вольфрама, др.) могут частично восстанавливаться и иммобилизоваться, в том числе за счет связывания с ионами металлов с образованием нерастворимых соединений, что приводит к интенсивному изменению окраски обрабатываемой поверхности. Такими восстановителями могут служить активные металлы (например, цинк, или свежесажженный никель). В водном растворе нормального молибдата (с нейтральной реакцией среды) контактного осаждения продуктов частичного восстановления молибден-содержащих олигомеров на поверхности свежесажженного никеля не наблюдается, но в присутствии

молибденовой кислоты постепенное растворение металлической подложки (идущее со сравнительно небольшой скоростью, вследствие слабости данной кислоты) сопровождается формированием поверхностной пленки из интенсивно окрашенных продуктов частичного восстановления полиоксомолибденовых олигомеров. Полученные таким образом на никеле пленки нестехиометрического гидратированного оксида молибдена характеризуются низкой кроющей способностью, что, очевидно, обусловлено недостаточной восстановительной способностью металла подложки. В то же время принудительное осаждение полиоксомолибденовых соединений в гальваностатических условиях позволяет получать компактные интенсивно окрашенные пленки с высокой адгезией к подложке. По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 1) формирование оксид-молибденовой пленки происходит по механизму эпитаксиального наслаивания, результатом чего является декорирование микрогеометрии поверхности подложки с сохранением основных морфологических элементов, различимых на фоне новых образований, обусловленных формированием пленки осаждаемого оксида. В отличие от поверхности индивидуального никеля эта пленка состоит из агломератов зародышей размером 0,5 – 1 мкм; на поверхности окрашенного образца различимы более мелкие образования со средним размером ~ 100 нм,

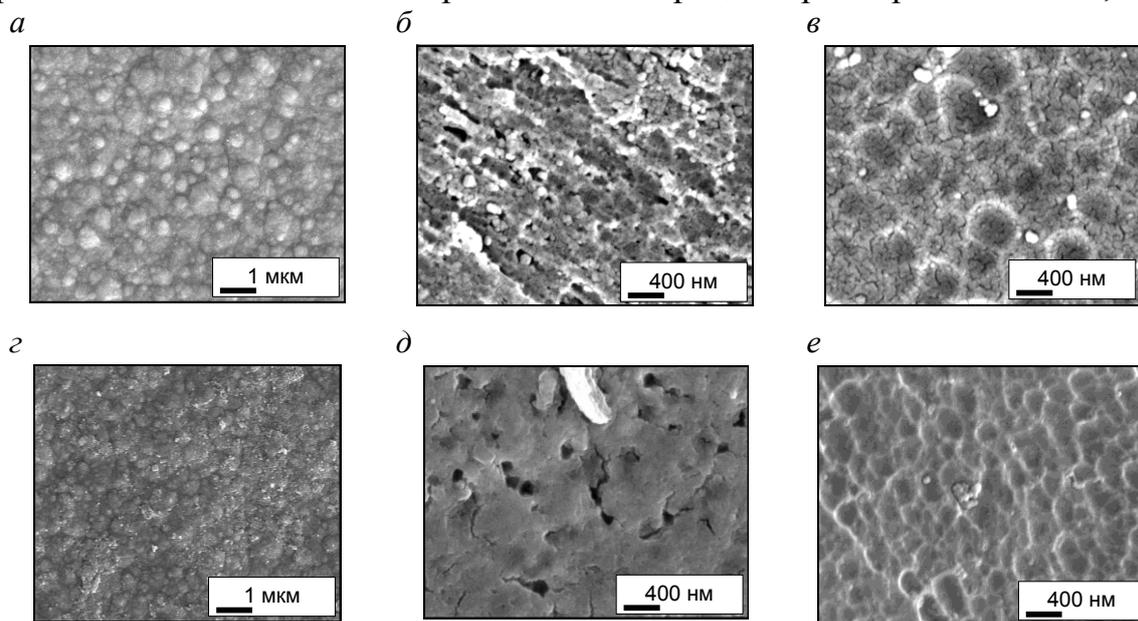


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности никеля (а, г) и полученных в растворе серной (б, д) и щавелевой (в, е) кислот пленок оксида алюминия, в порах которых осаждался никель (а, б, в – до осаждения нестехиометрического оксида молибдена; г, д, е – после осаждения) представляющие собой зерна сформированной молибденсодержащей фазы. Такая морфология поверхности, по-видимому, обуславливает селек-

тивные оптические свойства, характерные для нестехиометрического оксида молибдена.

Следует отметить, что эффективное осаждение полиоксомолибденовых соединений на поверхности никеля возможно только в сравнительно узком диапазоне потенциалов. Как видно из рис. 2, восстановление молибденовой кислоты становится возможным при потенциалах катоднее $-0,05$ В, однако при потенциалах катоднее $-0,4$ В происходит интенсивное выделение водорода. В случае гальваностатического осаждения из $0,5$ М раствора молибденовой кислоты оптимальной является плотность тока $0,1$ А/дм²: при меньших плотностях тока образующаяся пленка носит островковый характер, а пленки, полученные при плотности тока свыше $0,2$ А/дм² теряют адгезию к подложке вследствие интенсивного выделения водорода. Как следствие, пленки, полученные при $0,05$ А/дм², характеризуются относительно низкими значениями величины отражения, близкими к соответствующей характеристике, измеренной для поверхности индивидуального никеля (табл. 1). При этом основной характеристикой получаемой таким образом оксид-молибденовой пленки является вышеотмеченная неоднородность по толщине и окраске. Так, величина отражения, измеренная в районе контакта, была выше и составляла порядка $1,32$, в то время как периферическая область характеризовалась относительно низкими значениями величины отражения, сопоставимыми по величине с таковыми для никеля. Увеличение плотности катодного тока до величин $0,1$ и $0,2$ А/дм² приводит к возрастанию величины отражения получаемой оксид-молибденовой пленки до $1,50$ и $1,57$, соответственно.

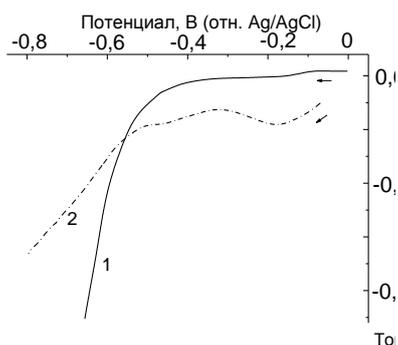


Рис. 2. Поляризационные потенциодинамические кривые для никелевого (1) и стеклоуглеродного (2) электродов в $0,5$ М растворе молибденовой кислоты

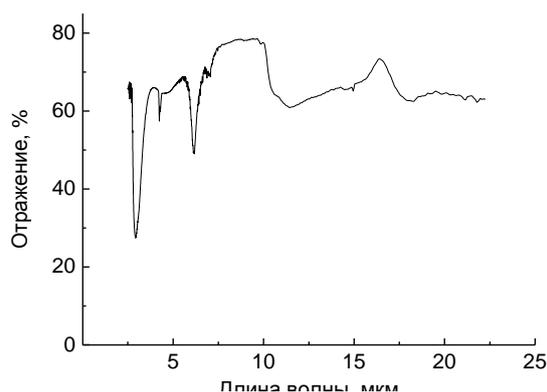


Рис. 3. Спектр отражения для поверхности образца $Al-Al_2O_3/Ni$, модифицированного осаждением нестехиометрического оксида молибдена

Особенностью пленок нестехиометрического оксида молибдена, сформированных таким образом на поверхности никеля, является низкая стабильность центров окраски во времени вследствие их постепенного окисления молекулярным кислородом. Так, по результатам выполненных денситометрических измерений для всех пленок, сформированных на поверхности подложек № 1, величина отражения через две недели снизилась на ~ 0,09-0,47.

Таблица 1

Величина оптической плотности отражения для покрытий, модифицированных электроосаждением нестехиометрического оксида молибдена

Материал (номер) подложки	Длительность осаждения, мин.	Плотность тока, А/дм ²	Отражение	
			После осаждения	Через 2 недели
Ni (№ 1)	-	-	0,38	0,38
Ni (№ 1)	60	0,05	0,53-1,32	0,40-0,85
Ni (№ 1)	30	0,1	1,50	1,26
Ni (№ 1)	15	0,2	1,57	1,48
Al-Al ₂ O ₃ /Ni (№ 2)	-	-	1,10	1,10
Al-Al ₂ O ₃ /Ni (№ 3)	-	-	1,83	1,83
Al-Al ₂ O ₃ /Ni (№ 2)	30	0,1	2,25	1,23
Al-Al ₂ O ₃ /Ni (№ 3)	30	0,1	2,27	2,26

Защиту электроосажденных полиоксомолибденовых соединений от паразитного окисления кислородом воздуха можно обеспечить за счет перехода к покрытиям, представляющим собой никелевые волокна в порах анодного оксида алюминия. Такие пленки имеют высокую поглощающую способность, однако низкие величины отражения в ИК-диапазоне в их случае могут быть обеспечены только за счет растравливания оксида, высвобождающего волокна и приводящего к формированию развитой поверхности (в последнем случае покрытие, очевидно, обладает малой механической прочностью).

По данным электронно-микроскопического исследования оксидный слой, сформированный на поверхности алюминия в растворе серной кислоты (подложка № 2), характеризуется наличием мозаично расположенных пор, диаметром ~ 70 нм, в то время как слой оксида алюминия, выращенный в растворе щавелевой кислоты (образец № 3), пронизан порами в виде протяженных ветвевобразных образований с большим соотношением длина : диаметр. Осаждение никеля в порах приводит к вырождению внутреннего барьера, и дальнейшее электрохимическое осажде-

ние из раствора молибденовой кислоты может быть выполнено на постоянном токе.

Как видно из приведенных на рис. 1 электронно-микроскопических изображений гальваническое осаждение оксид-молибденовой фазы на модифицированный предварительным осаждением никеля оксид алюминия приводит либо к частичному (подложка № 2), либо к полному заполнению пор в оксидном слое, в результате чего микрорельеф поверхности подложки сглаживается, исчезают мелкие элементы ее микрогеометрии при полном сохранении исходных крупных элементов. По результатам денситометрических измерений указанные подложки характеризуются относительно высокими значениями величины плотности отражения. Так, если эта величина для подложек № 2 и 3 составляет 1,10-1,83, как свидетельствуют данные табл. 1, то после нанесения соединений нестехиометрического оксида молибдена она возрастает до значений 2,25-2,27. Из приведенного на рис. 3 ИК-спектра следует, что за пределами полос поглощения, обусловленных колебаниями групп Mo-O-Mo и Mo=O, величина отражения находится на уровне ~ 20 %. При этом следует отметить, что даже после старения в течение двух недель величина отражения для указанных пленок снижается незначительно, что может быть объяснено самопроизвольным закрытием пор в пленках канального оксида алюминия и капсулированием электроосажденных оксид-молибденовых соединений. В пользу данного предположения свидетельствует и тот факт, что сохранение величины отражения происходит в большей мере для подложек № 3, характеризующихся меньшими по размерам порами, чем для образца № 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование свидетельствует о том, что поверхностное модифицирование гальванического никелевого осадка в порах оксида алюминия за счет электрохимического осаждения нестехиометрического оксида молибдена из водного раствора молибденовой кислоты позволяет получить окрашенное покрытие с высокой селективностью оптических свойств (оптическая плотность отражения в видимой области спектра свыше 2 при величине отражения в инфракрасном диапазоне ~ 20 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Серафин Б.* В кн. Преобразование солнечной энергии. М: Энергоиздат, 1982. С. 8-56.
2. *Jahan F., Smith B. E.* // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32. P. 3869-3874.
3. *Жданок С.А., Горбатов С.В., Михайлов А.А.* и др. // Инженерно-физич. журн. 2007. Т. 80. С. 44-48.