

Bożena Łosiewicz¹, Antoni Budniok², Katarzyna Wykpiś³, Eugeniusz Łągiewka⁴, Edward Rówiński⁵

Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa, 40-007 Katowice

Jerzy Cybo⁶, Grzegorz Służalek⁷

Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec

OBRÓBKA TERMICZNA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni-P+TiO₂+Ti

Amorficzne warstwy kompozytowe Ni-P+TiO₂+Ti były otrzymywane przez jednoczesne elektroosadzanie niklu z TiO₂ (anataz) i Ti na podłożu miedziowym z roztworu, w którym cząstki tlenku i metalicznego proszku tytanu utrzymywano w zawiesinie, stosując ciągle mieszanie. Elektroosadzanie prowadzono w warunkach galwanostatycznych w temperaturze 293 K. W celach porównawczych otrzymano w tych samych warunkach warstwy Ni-P. Do fizycznej i chemicznej charakterystyki warstw użyto dyfraktometru rentgenowskiego, mikroskopu metalograficznego i stereoskopowego, profilografometru, spektrometru elektronów Augera oraz spektrometru atomowej absorpcji. Wykazano, że obróbka cieplna w atmosferze argonu badanych warstw prowadzi do otrzymania warstw kompozytowych zawierających niestechiometryczne tlenki tytanu, które współobecne w materiale kompozytowym z TiO₂ mogą stanowić pary utleniająco-redukujące przydatne przy zastosowaniu tych warstw jako materiały elektrodowe w elektrochemii.

HEAT TREATMENT OF Ni-P+TiO₂+Ti COMPOSITE LAYERS

Amorphous Ni-P+TiO₂+Ti composite layers were prepared by co-deposition of nickel with titanium dioxide (anatase) and titanium powder on a copper substrate from a solution in which TiO₂ and Ti particles were suspended by stirring. In order to obtain composite Ni-P+TiO₂+Ti layers the following nickel plating bath was prepared (g/dm³): 51 NiSO₄ · 7H₂O, 10,7 NH₄Cl, 29 NaH₂PO₂ · H₂O, 10 CH₃COONa, 8 H₃BO₃ with addition of: 99 TiO₂ and 10 Ti.

The mean surface area of TiO₂ and Ti grains were measured and calculated to be respectively: 12 and 25 μm². Reagents from POCh Gliwice (Poland) and Merck (Germany) of analytical purity and deionized water were used for the solution. The suspension had a pH of 4.8±5.1.

The electrodeposition was carried out under galvanostatic conditions at the current density of $j = 250$ mA/cm² at a temperature of 293 K. The vessel diameter was 8 cm. The copper plates of one-sided area 1 cm² were placed parallel to the bottom of the vessel. Electrodeposition was conducted in the electrolytic cell containing 250 cm³ of the solution. The other side of the plates was covered with non-conducting resin. The distance between the plates and the surface of the solution was 5 cm. The counter electrode was made of platinum mesh with the geometric area of 1 dm². Under these conditions the solution mixing rate of 300 rev/min was applied. For comparison the Ni-P layers were also obtained and investigated in the same manner. The thickness of the deposited layers was found to be about 100-250 μm.

Heat treatment of the layers was carried out at a temperature of: 400°C for 8 h, 500°C for 10 h, 800°C for 12 h in argon atmosphere. X-ray diffractometer, Auger electrons spectrometer, atomic absorption spectroscope, metallographic and stereoscopic microscope, and surface analyser were used for physical and chemical characterization of the layers.

It was found that the heat treatment of the composite Ni-P+TiO₂+Ti layers leads to the production of Ni-P + titanium oxides layers with a new qualitative chemical composition. The layers obtained after heat treatment are of a compact composite structure and contain new phases as products of an amorphous nickel matrix crystallization, NiTi intermetallic compound and nonstoichiometric titanium oxides. There are nonstoichiometric titanium oxides after heat treatment at the temperature of: 400°C - Ti₁₀O₁₉, 500°C - Ti₇O₁₃ and 800°C - Ti₄O₇ in the layers. Under proposed conditions of the heat treatment of composite Ni-P+TiO₂+Ti layers is possible to obtain composite materials containing different red-ox pairs as TiO₂-Ti₁₀O₁₉, TiO₂-Ti₇O₁₃ or TiO₂-Ti₄O₇. Such pairs of titanium dioxide and nonstoichiometric titanium oxides can influence the electrolytic hydrogen evolution reaction.

WSTĘP

Elektrochemiczna metoda otrzymywania materiałów o strukturze kompozytu jest technologią inżynierii materiałowej w zakresie pozyskiwania nowych materiałów elektrodowych z możliwością modelowania ich właściwości [1-3]. Właściwości warstw kompozytowych w istotny sposób zależą nie tylko od składu chemicznego i fazowego warstwy powierzchniowej, lecz także od sposobu i warunków jej formowania oraz aktywowania. Wśród tych czynników dominującą rolę odgrywa temperatura [4, 5]. Jest ona jednym z najbardziej znaczących

parametrów kształtujących właściwości warstwy kompozytowej. Odpowiednio dobrane warunki obróbki cieplnej decydują o rozwinięciu powierzchni warstwy, a także o wielkości szczątkowej hydratacji i stopniu niestechiometrii fazy tlenkowej. Istnieje więc możliwość prognozowania właściwości i struktury warstw w zależności od rodzaju osadzanego metalu, zabudowywanego składnika i zastosowanej obróbki cieplnej.

¹ mgr, ² prof. dr hab., ³ dr, ⁴ prof. dr hab., ⁵ dr, ⁶ dr hab., ⁷ dr

Celem pracy jest więc otrzymanie warstw kompozytowych na osnowie amorficznego niklu zawierających krystaliczne składniki kompozytu w postaci TiO_2 i metalicznego proszku Ti, przeprowadzenie ich obróbki cieplnej, w wyniku której powstaną niestechiometryczne tlenki tytanu, a także określenie właściwości fizykochemicznych warstw przed i po obróbce cieplnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Substancją współosadzaną z amorficznym niklem był TiO_2 (anataz) produkcji LOBA FEINCHEMIE (Lot. Nr 17508) oraz metaliczny proszek tytanu produkcji ALDRICH (Lot. Nr 17301 TS LN, 325 mesh, 99,98%). Średnia powierzchnia ziarna dyspergowanego TiO_2 i Ti wynosiła odpowiednio: 12 i $25 \mu\text{m}^2$.

Do elektroosadzania warstw kompozytowych Ni-P+ TiO_2 +Ti sporządzono kąpiel zawiesinową, zawierającą proszek Ti i TiO_2 . Skład kąpeli był następujący (g/dm^3): 51 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10,7 NH_4Cl , 29 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10 CH_3COONa , 8 H_3BO_3 z dodatkiem: 99 TiO_2 i 10 Ti. Do elektroosadzania porównywalnych warstw Ni-P przygotowano roztwory o analogicznym składzie, niezawierające proszku i tlenku tytanu. Wszystkie roztwory sporządzono z odczynników o stopniu czystości cz.d.a. i dwukrotnie destylowanej wody. Stosowano odczynniki produkcji Merck i POCh Gliwice; pH roztworów wynosiło 4,8÷5,1.

Warstwy nanoszono na płytkę miedzianą umieszczoną pionowo w naczynku elektrolitycznym o objętości 250 cm^3 . Płytkę znajdowała się 5 cm od powierzchni kąpeli. Jednostronna powierzchnia geometryczna płytki wynosiła 1 cm^2 . Druga strona płytki była izolowana dwuskładnikowym, odpornym chemicznie klejem Distal. Przeciwelektrodą była siatka platynowa o pow. 1 dm^2 . W celu utrzymania proszku Ti i TiO_2 w postaci zawiesiny kąpiel mieszano elektromagnetycznie z szybkością 300 obr/min. Proces osadzania warstw prowadzono przy gęstości prądowej $j = 250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ przez 25 min w temperaturze 293 K. W każdym przypadku określano przyrost masy warstwy.

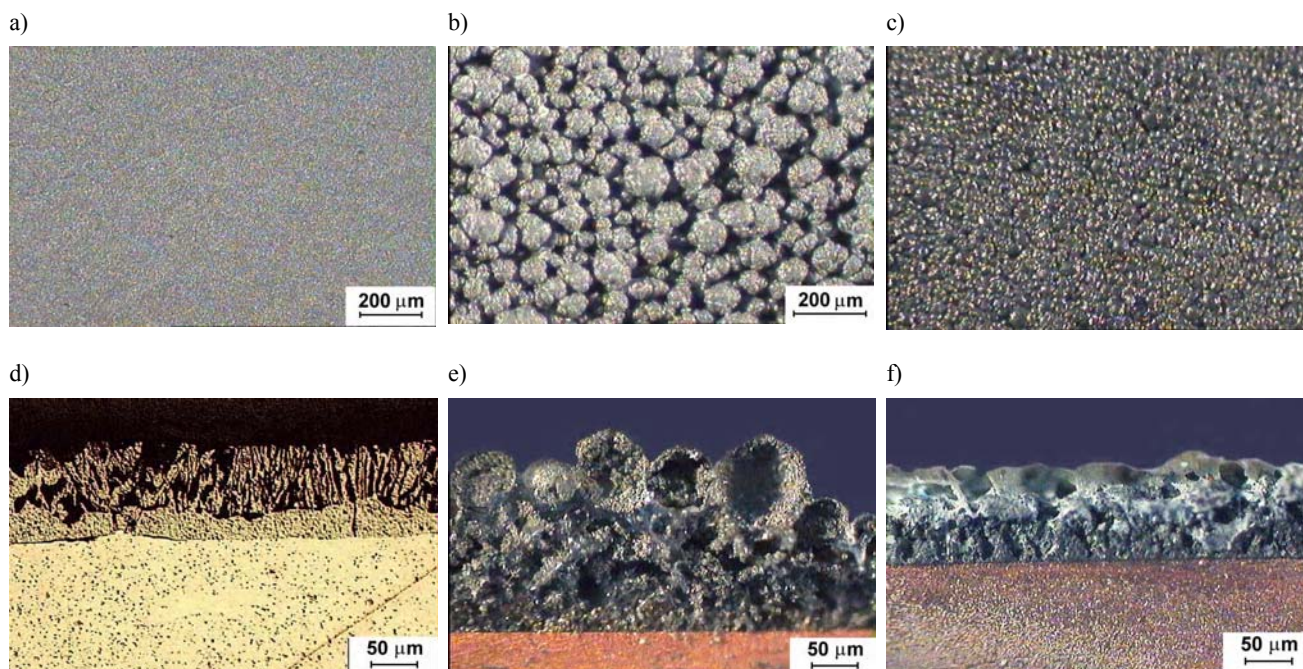
Otrzymane warstwy Ni-P+ TiO_2 +Ti i Ni-P poddano aktywacji termicznej w temperaturze: 400°C przez 8 h, 500°C przez 10 h i 800°C przez 12 h w atmosferze ochronnej argonu. Wybór określonego zakresu temperatur, w którym przebiegała aktywacja termiczna warstw, miał na celu zapewnienie zajścia przemian fazowych podczas ogrzewania: w temp. 400°C - rozpoczęcia procesu krystalizacji amorficznej osnowy niklowej; w temp. 500°C - zakończenia procesu krystalizacji osnowy Ni-P i zainicjowania procesu redukcji tlenku tytanu; w temp. 800°C - standardowej temperaturze redukcji tlenków tytanu - powstania niestechiometrycznych tlenków tytanu w warstwach.

Otrzymane warstwy przed i po obróbce cieplnej poddano charakterystyce morfologii powierzchni i zglądu poprzecznego za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ - 2T (pow. 210x), wyposażonego w system do cyfrowej rejestracji i obróbki obrazów. Badania rozwinięcia powierzchni i chropowatości warstw prowadzono także profilową metodą 3D, stosując profilografometr Form Talysurf firmy Taylor Hobson. Badania strukturalne warstw wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy $\text{CuK}\alpha$. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono w za-kresie kątowym $20 < 2\theta < 60$. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDE. Chemiczną analizę ilościową warstw przeprowadzono metodą atomowej absorpcji AAS, stosując spektrofotometr firmy PERKIN-ELMER. W tym celu warstwy roztworzano w roztworze 1 M HCl i 1 M HF (1:1 v/v), a następnie sporządzano odpowiednio rozcieńczone roztwory i oznaczano nikiel oraz tytan. Zawartość TiO_2 w warstwach oznaczano metodą wagową, natomiast zawartość fosforu określano z różnicy mas oznaczonego niklu, tytanu, masy TiO_2 i masy warstwy. W badaniach jakościowej analizy chemicznej z powierzchni warstw zarejestrowano spektrogramy widm elektronów Augera na stacjonarnym spektrometrze elektronów Augera typu SEA 02. Rejestracja widm Augera odbywała się w układzie różniczkowym za pomocą analizatora cylindryczno-zwierciadlanego. Atomy C i O były usuwane z powierzchni warstw, stosując metodę *in situ*. Dodatkowo powierzchnie badanych warstw trawiono argonową wiązką jonową o średnicy ok. 1,5 mm. Parametry działła jonowego były następujące: energia wiązki jonów Ag^+ - $E_j = 4 \text{ keV}$, gęstość prądu jonowego $J_j = 0,72 \mu\text{A/mm}^2$. Tak przygotowana powierzchnia warstw była aktywowana w powietrzu pod ciśnieniem $3 \cdot 10^{-9} \text{ hPa}$ w temperaturze pokojowej przez 12 h. Spektrogramy były rejestrowane co 5 minut przez pierwszych 210 mi-nut i po 8,5 h. Za pomocą programu komputerowego SKANP analizowano natężenia linii Augera mierzone metodą „peak-to-peak” i wykorzystano jakościową analizę chemiczną, która polegała na identyfikacji pierwiastków na podstawie parametrów pików Augera.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Warstwa Ni-P+ TiO_2 +Ti otrzymana przed i po obróbce cieplnej oraz porównywalna warstwa Ni-P charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń wewnętrznych. Warstwa Ni-P jest metaliczna (rys. 1a) w odróżnieniu od warstwy z TiO_2 i Ti przed obróbką, której struktura jest gruboziarnista i posiada matową, chropowatą powierzchnię z widocznym aksamitnym białym nalotem (rys. 1b). Struktura

Wyniki XRD wykazały wpływ obróbki cieplnej na



Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw: a) Ni-P, b) Ni-P+TiO₂+Ti, c) Ni-P+TiO₂+Ti po obróbce cieplnej w 800°C i ich odpowiednie zglądy poprzeczne (d, e, f)

Fig. 1. Surface morphology of the layers: a) Ni-P, b) Ni-P+TiO₂+Ti, c) Ni-P+TiO₂+Ti after heat treatment at the temp. of 800°C and appropriate microscopic cross-section of the layers (d, e, f)

warstwy po obróbce termicznej w 800°C jest drobnoziarnista, a powierzchnia posiada ciemnoszarą barwę z zielonym nalotem (rys. 1c).

Zgląd poprzeczny warstwy Ni-P+TiO₂+Ti nieaktywowanej, z wyraźnie widocznymi ziarnami tlenku i proszku tytanu równomiernie rozmieszczonymi w powłoce, potwierdza jej kompozytowy charakter oraz wskazuje na jej znacznie większe rozwinięcie powierzchni w porównaniu do rozwinięcia powierzchni warstwy po obróbce cieplnej i warstwy Ni-P (rys. 1d, e, f). Oznacza to, że wprowadzenie dodatkowego krystalicznego składnika do powłoki w postaci metalicznego proszku tytanu i TiO₂ wpływa na silne wzbogacenie morfologii i zwiększenie rozwinięcia powierzchni otrzymanej warstwy. Grubość warstw oszacowana wagowo (weryfikowana na podstawie zglądów poprzecznych) wynosi odpowiednio dla warstw: Ni-P - ok. 100 μm, Ni-P+TiO₂+Ti - ok. 250 μm, Ni-P+TiO₂+Ti po aktywacji - ok. 200 μm.

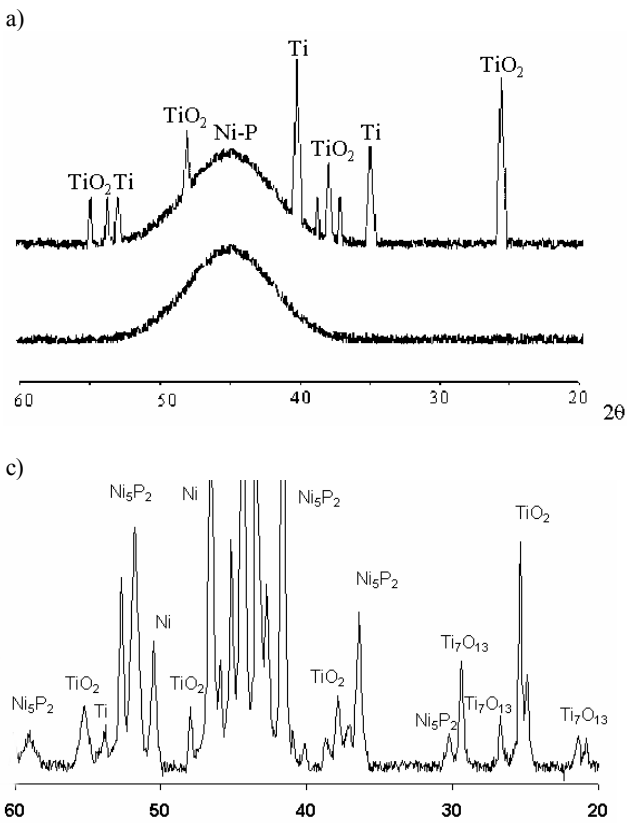
Wyniki AAS wskazują, że warstwa Ni-P zawiera 22% P oraz 78% Ni. Analiza XRD wykazała amorficzność tej warstwy, czego dowodem jest obecność na dyfraktogramie szerokiego refleksu od Ni-P. Warstwa Ni-P+TiO₂+Ti zawiera: 55% Ni, 16% P, 21% TiO₂ i 8% Ti. Badania strukturalne wykazują strukturę dwufazową tej warstwy (rys. 2a), w której zachowana zostaje amorficzna struktura osnowy. Na dyfraktogramie stwierdzono też obecność ostrych linii dyfrakcyjnych od krystalicznego TiO₂ wbudowanego do warstwy.

skład fazowy warstw Ni-P+TiO₂+Ti. We wszystkich otrzymanych warstwach po obróbce cieplnej nie została zachowana amorficzna struktura osnowy. Na dyfraktogramach warstw (rys. 2b-d) stwierdzono występowanie układów wielofazowych. Amorficzna osnowa niklowa uległa krystalizacji do układu złożonego z krystalitów niklu i fosorku niklu typu Ni₅P₂. Takiemu układowi odpowiada występowanie na dyfraktogramach linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla obecności poszczególnych faz powstałych w wyniku krystalizacji osnowy.

Dodatkowo na wszystkich dyfraktogramach stwierdzono obecność ostrych linii dyfrakcyjnych od krystalicznych składników kompozytu: TiO₂ i Ti. Na wszystkich dyfraktogramach refleksy te pojawiają się dla jednakowej wartości kąta 2θ. Dodatkowymi produktami przeprowadzonej obróbki cieplnej są stwierdzone w powłokach fazy niestechiometrycznych tlenków tytanu powstałych w wyniku częściowej redukcji TiO₂ przez obecny w warstwach metaliczny tytan.

Na dyfraktogramie warstwy aktywowanej w temperaturze 400°C (rys. 2b) występują ostre linie dyfrakcyjne pochodzące od krystalicznego tlenku T₁₀O₁₉. Na dyfraktogramie warstwy aktywowanej w temperaturze 500°C (rys. 2c) obecne są refleksy od krystalicznego tlenku T₇O₁₃. Badania struktury warstwy aktywowanej w temperaturze 800°C wykazały na dyfraktogramie (rys. 2d) linie dyfrakcyjne pochodzące od tlenku T₄O₇, a także refleksy od krystalicznej fazy NiTiO₃ powstałej w wyniku reakcji osnowy niklowej ze składnikiem kompozytu.

Można zatem stwierdzić, że warunki aktywacji termicz-



Rys. 2. Dyfraktogram warstw kompozytowych: a) Ni-P oraz Ni-P+TiO₂+Ti przed obróbką cieplną, b) Ni-P+TiO₂+Ti po obróbce cieplnej w temp. 400°C, c) w temp. 500°C, d) w temp. 800°C

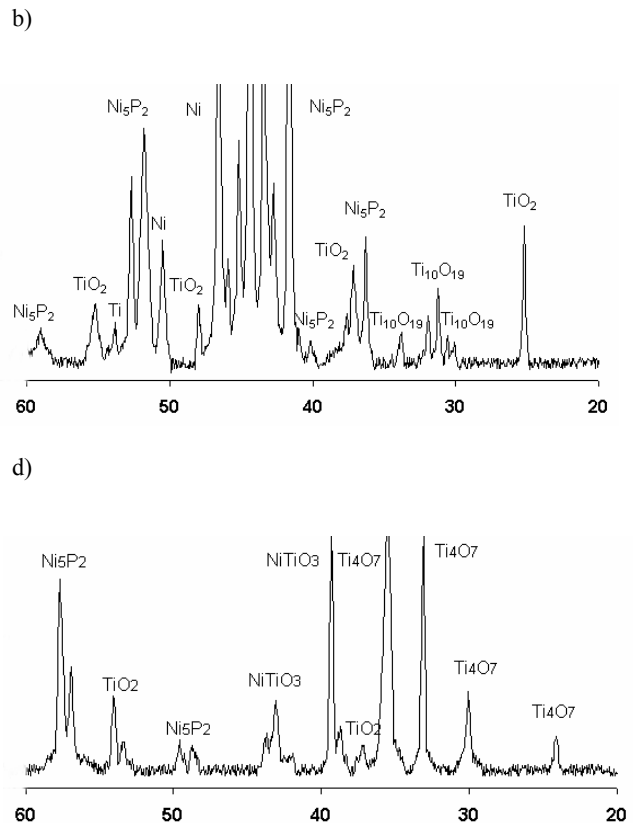
Fig. 2. X-ray diffraction pattern for the layer: a) Ni-P and Ni-P+TiO₂+Ti before heat treatment and b) Ni-P+TiO₂+Ti after heat treatment at the temp. of 400°C, c) at the temp. of 500°C, d) at the temp. of 800°C

nej warstwy Ni-P+TiO₂+Ti mają wpływ na skład fazowy otrzymanych materiałów. Uzyskane wyniki świadczą również o tym, że w zaproponowanych warunkach obróbki cieplnej warstwy Ni-P+TiO₂+Ti możliwe jest uzyskanie warstw zawierających niestechiometryczne tlenki tytanu, które wraz ze współobecny w warstwach TiO₂ mogą stanowić pary utleniająco-redukujące, katalitycznie wpływające na szybkość procesu elektrolitycznego wydzielania wodoru na badanych materiałach.

Zmianie składu fazowego warstw po aktywacji towarzyszy zmiana zabarwienia powierzchni warstw z szarej na: brunatno-czerwoną w temp. 400°C, niebieską w temp. 500°C i zieloną w 800°C. Efekt ten wywołany jest obecnością niestechiometrycznych tlenków tytanu powstałych w warstwach w wyniku obróbki cieplnej.

Obraz izometryczny wycinka powierzchni warstwy Ni-P+TiO₂+Ti przed obróbką cieplną wykazuje, że na powierzchni warstwy występują liczne wzniesienia i wgłębienia o silnie zróżnicowanej wysokości, które świadczą o bardzo rozwiniętej powierzchni warstwy, będącej efektem wprowadzenia do osnowy Ni-P krystalicznych składników - tlenku tytanu i tytanu (rys. 3a). Miarą rozwinięcia powierzchni warstwy jest wartość wyznaczonego w pomiarach chropowatości współczynnika rozwinięcia pola powierzchni $R_S = 109,98 \mu\text{m}$,

która jest dwukrotnie większa od wartości $R_S = 53,5 \mu\text{m}$



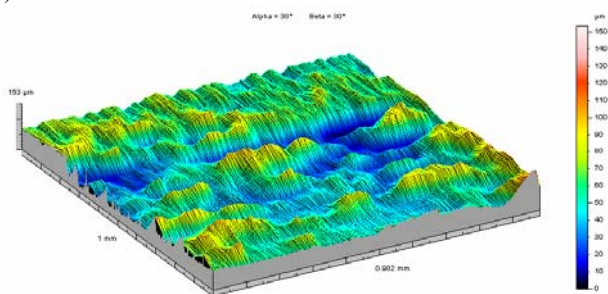
wyznaczonej dla powłoki Ni-P.

Obraz izometryczny wycinka powierzchni przykładowej warstwy Ni-P+TiO₂+Ti po obróbce cieplnej w 800°C wykazuje, że powierzchnia otrzymanej powłoki jest równomierna i mniej rozwinięta niż w przypadku warstwy przed aktywacją termiczną (rys. 3b). Nieliczne wzniesienia i wgłębienia o niewielkiej wysokości świadczą o zwartej strukturze badanej warstwy. Miarą rozwinięcia powierzchni tej warstwy jest wartość wyznaczonego współczynnika rozwinięcia pola powierzchni $R_S = 54,12 \mu\text{m}$, która jest dwukrotnie mniejsza od wartości R_S wyznaczonej dla powłoki przed aktywacją i porównywalna z wartością R_S dla powłoki Ni-P. Oznacza to, że krystalizacja amorficznej osnowy niklowej i reakcja pomiędzy składnikami kompozytu powoduje zmniejszenie rozwinięcia powierzchni badanych warstw.

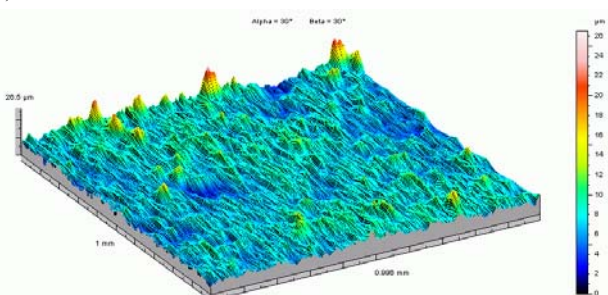
W badaniach AES z powierzchni warstwy Ni-P+TiO₂+Ti przed i po obróbce cieplnej zarejestrowano spektrogramy widma elektronów Augera (rys. 4). Analizowano położenie i kształt linii Augera tytanu (LMV). Wyniki AES wykazują, że jakościowy skład chemiczny warstw przed i po aktywacji termicznej jest inny. W przypadku nieaktywowanej warstwy, obok TiO₂ i NiTi, na powierzchni warstwy stwierdzono obecność niestechiometrycznego tlenku Ti₁₀O₁₉, który rozrasta się

w tej niestechiometrii pod wpływem obróbki cieplnej w 400°C, co potwierdziły wyniki XRD.

a)

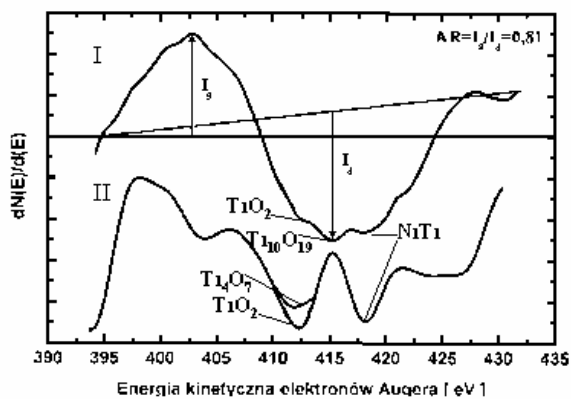


b)



Rys. 3. Obraz izometryczny (3D) wycinka powierzchni warstwy kompozytowej Ni-P+TiO₂+Ti z mapą intensywności kolorów: a) przed obróbką, b) po obróbce cieplnej w temperaturze 800°C

Fig. 3. Isometric image (3D) of the surface sector for Ni-P+TiO₂+Ti composite layer with a map of colours intensity: a) before and b) after heat treatment at the temperature of 800°C



Rys. 4. Linia Augera tytanu (LMV) z powierzchni: I - warstwy Ni-P+TiO₂+Ti przed obróbką cieplną, II - po obróbce cieplnej w temperaturze 800°C

Fig. 4. The differentiated AES spectrum of Ti (LMV) for surface: I - Ni-P+TiO₂+Ti layer before heat treatment, II - after heat treatment at the temperature of 800°C

W wyniku reakcji w ciele stałym Ti₁₀O₁₉ przechodzi w temperaturze 800°C w Ti₄O₇, który współwystępuje z TiO₂ i NiTi na powierzchni tak aktywowanej warstwy.

WNIOSKI

Obróbka cieplna warstw kompozytowych Ni-P+TiO₂+Ti prowadzi do powstania warstw Ni-P+tlenki tytanu o nowym jakościowym składzie chemicznym. Warstwy aktywowane posiadają zwartą strukturę kompozytu i zawierają fazy powstałe w wyniku krystalizacji amorficznej osnowy niklowej, związek międzymetaliczny NiTi oraz niestechiometryczne tlenki tytanu, w zależności od temperatury aktywacji: Ti₁₀O₁₉, Ti₇O₁₃ i Ti₄O₇. W zaproponowanych warunkach obróbki cieplnej warstwy Ni-P+TiO₂+Ti możliwe jest uzyskanie materiałów kompozytowych zawierających pary utleniająco-redukujące w postaci TiO₂ i niestechiometrycznych tlenków tytanu, katalitycznie wpływających na szybkość procesu elektrolitycznego wydzielania wodoru na badanych warstwach.

Praca była finansowana ze środków KBN (Projekt nr 7 T08A 046 18).

LITERATURA

- [1] Rao C.N.R., Gopalakrishnan B., New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1997, Second Edition.
- [2] Inoue A., Hashimoto K., Amorphous and Nano-crystalline Materials - Preparation, Properties, and Applications, Springer 2001.
- [3] Szeptycka B., VII International Symposium, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Warszawa 2001, 189.
- [4] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., J. Appl., Electrochem. 1997, 27, 1.
- [5] Hitz C., Lasia A., J. of Electroanal. Chem. 2001, 500, 213-222.

Recenzent
Andrzej Wolkenberg