

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

На правах рукописи

Роженцев Данил Александрович

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ СПЛАВОВ Fe-Mn И Pd-In ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕАЛЛОИНГОМ В
ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Ткачёв Николай Константинович

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. НАНОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ	17
1.1 Нанопористые металлы – важный класс наноматериалов для технологий будущего	17
1.2 Пористые тела: типы и методы аттестации	22
1.2.1 Типы пористых металлов по морфологическим признакам.....	23
1.2.2 Методы определения характеристик пористых тел	26
1.3 Способы получения нанопористых металлов	30
1.3.1 Спекание металлических порошков и 3D-принт	30
1.3.2 Темплатный синтез	31
1.3.3 Химический деаллоинг в растворах кислот и щелочей	32
1.3.4 Жидкометаллический деаллоинг.....	33
1.3.5 Газофазный деаллоинг.....	34
1.3.6 Электрохимический деаллоинг	34
1.4 Постановка задачи и цели исследования	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ	42
2.1 Синтез образцов Fe-Mn	42
2.2 Синтез образцов PdIn.....	48
2.2.1 Литой образец.....	48
2.2.2 Термодиффузионный синтез палладий-индиевых покрытий на палладии	50

2.3 Подготовка исходных галогенидных смесей щелочных металлов солевых растворителей	53
2.4 Электрохимическая ячейка и проведение эксперимента.....	56
2.5 Аттестация образцов.....	61
2.5.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	61
2.5.2 Рентгеновский фазовый анализ	62
2.5.3 Каталитическая активность пористых образцов железа в гетерогенной реакции Фентона	62
2.5.4 Каталитическая активность реакции водно-эмульсионной полимеризации скипидара нанопористых образцов железа и палладия	63
2.5.5 Термогравиметрический анализ нанопористого железа.....	64
2.5.6 Высокотемпературный РФА.....	64
2.5.7 Биологическая активность нанопористого железа	65
2.5.8 Магнитные исследования образцов железа с нано- и микропористой структурой.....	66
ГЛАВА 3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА ПОСРЕДСТВОМ ДЕАЛЛОИНГА ФЕРРОМАРГАНЦА	67
3.1 Ферромарганец эквиатомного состава.....	67
3.2 Электрохимический деаллоинг $Fe_{70}Mn_{30}$ и $Fe_{30}Mn_{70}$	77
3.3 Обсуждение эволюции морфологии наноструктурированных слоев железа в зависимости от состава исходного сплава и температуры	82
3.3.1 Обсуждение хроноамперометрических кривых	83
3.3.2 Интерпретация микрофотографий для описания особенностей морфологии пористых структур	85
3.4 Кристаллическая структура пористых слоев	90

3.5 Особенности окисления нанопористого железа, полученного деаллоингом ферромарганца в расплавленных солях.....	92
3.6 Каталитические свойства в гетерогенной реакции Фентона поверхности пористых образцов железа, полученных посредством электрохимического деаллоинга в расплавленных хлоридных смесях.....	98
3.7 Магнитные свойства микро- и нанопористых образцов железа	101
3.8 Цитотоксичность нанопористого железа	102
3.9 Выводы к главе 3.....	105
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Pd ₂ In и Pd ₃ In ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕАЛЛОИНГА PdIn В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ СМЕСЯХ.....	107
4.1 Вводные замечания о фазовой диаграмме состояния сплавов палладий-индий и их потенциальных приложениях	107
4.2 Гальваностатический режим электрохимического деаллоинга PdIn при различных температурах	111
4.4 Потенциостатический деаллоинг PdIn в эвтектике LiCl-KCl при различных временах	119
4.3.1 Анализ морфологии полученных пористых структур интерметаллидов Pd-In.....	125
4.4 Каталитическая активность пористого образца Pd ₂ In-Pd ₃ In в эмульсионной полимеризации скипидара	127
4.5 Выводы к главе 4.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Нанопористые металлы являются сравнительно новым классом материалов с многообещающими перспективами применения в самых различных областях. Особый подкласс составляют пористые нано- и микроструктуры, получаемые посредством деаллоинга, которые имеют непрерывный каркас лигаментов (ligaments) с определенными характерными размерами, который может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрон, а также открытую пористость с протяженными каналами [1, 2]. Деаллоинг обозначает группу процессов разделения компонентов металлических сплавов химическим, жидкометаллическим, газофазным или электрохимический способом.

Известно, что для получения пористых структур сам процесс электрохимического деаллоинга или, в этом случае, селективного анодного растворения одного из компонентов сплава должен протекать в перколяционном режиме. Это обеспечивает образование характерных би-непрерывных (bi-continuous) пористых структур, у которых доля объема пространства, занятого пора́ми, сравнима с долей объема металлической фазы. Доля поверхности в нанопористых металлах на единицу объема велика, и протекание жидкости или газа по каналам пор или электричества и/или тепла по металлическому каркасу обеспечивает транспортные пути для проведения химических или электрохимических реакций. Важным технологическим преимуществом описанных процессов является то, что будущим изделиям еще перед деаллоингом можно придать нужную макроскопическую форму стандартными методами металлургии: литьем, прокатом и т.д.

Удаление «жертвенного» металла из сплава, то есть **деаллоинг** (*dealloying: alloy - сплав*), возможно различными физическими и химическими способами.

Например, при *газофазном деаллоинге* выбирают сплавы, где один из компонентов можно в буквальном смысле испарить из-за большого перепада

парциальных давлений с другим металлом, подбирая подходящий температурный режим. Именно этот менее летучий компонент и остается в твердой фазе, формируя пористый материал [3]. При *химическом деаллоинге* на сплав воздействуют растворами кислот (вытравливание) или щелочей (выщелачивание), добиваясь перехода более электроотрицательного металла в раствор с выделением водорода. Таким способом можно, например, получить нанопористую медь из латуни [4]. При *жидкометаллическом деаллоинге* используют различие в растворимости компонентов твердого сплава в третьем жидком металле. Таким способом можно получить нанопористый тантал из его сплавов с титаном, растворяя титан в жидкой меди [5].

Еще одним достаточно универсальным способом является *электрохимический деаллоинг*, при котором сплав подвергают анодному селективному растворению в том или ином электролите [6, 7]. В этом случае появляются новые возможности управлять процессом за счет разности потенциалов, силы тока, температуры, состава электролита и т.д. При этом некоторые ограничения по составу сплава, которые важны при химическом способе, снимаются. Например, оба металла = компоненты сплава, могут находиться отрицательнее водорода в ряду напряжений.

Электрохимическому деаллоингу посвящено большое количество работ, выполненных в водных растворах, но имеется явный дефицит сведений о его проведении в жидкосолевых и ионно-молекулярных средах при повышенных температурах для получения пористых металлов. Между тем, такие электролиты способны не только обеспечить ускорение деаллоинга в режиме перколяции, но и способствовать формированию наноструктур, морфология которых лучше подходит для той или иной практической задачи. Здесь можно отметить три наиболее важных момента: во-первых, из-за более широкого диапазона температур и, во-вторых, как следствие, значительно более высоких скоростей образования пор при деаллоинге, в-третьих, желательную стабилизацию структуры благодаря одновременной термообработке и частичному спеканию.

Нанопористое железо и некоторые ферросплавы, содержащие марганец, могут стать перспективными материалами в качестве резорбируемых (bio-degradable) имплантов для восстановления костной ткани после переломов и других повреждений. Малые концентрации ионов железа, которые возникают в крови при постепенной биодеградации и вымывании материала импланта (порядка одного года), безвредны для человеческого организма, а показатели твердости нанопористых металлов при образовании взаимно-непрерывных структур вполне приемлемы для механических нагрузок на имплант [8, 9].

К настоящему времени известны лишь несколько работ, посвященных получению подобной структуры нанопористого железа посредством чисто *химического* деаллоинга в водных растворах, который подразумевает отдельные, дополнительные стадии отжига и цинкования [10]. В других работах, например, по получению нанопористого палладия электрохимическим деаллоингом в водных растворах [11], потребовался дополнительный отжиг полученных нанопористых структур для последующего применения в области катализа, так как размер средний размер пор оказался слишком малым. В этой связи применение расплавленных солей в качестве электролита при электрохимическом деаллоинге вполне может обеспечить одновременную термообработку из-за существенного повышения температуры процесса.

Открытая пористость таких наноматериалов с достаточно однородным распределением лигаментов (связок) по размеру является важнейшей прикладной целью исследований в данной области. Такие структуры, по сути, представляют из себя металлокаркас, проницаемый и для потоков жидкости или газов, и для подвода тепла и/или электричества на металлическую поверхность. В результате появляются возможности управления этой поверхностью при варьировании электрического или химического потенциала. Откуда и следуют большие перспективы применения данных материалов в области катализа, электрохимической энергетики, мониторинга окружающей среды, медицины и т.д.

В настоящее время не существует какой-либо универсальной теории с помощью, которой удалось бы предсказать условия (температура, состав сплава-

прекурсора, область потенциалов и т.д.) получения наноструктур с заданной морфологией и размером пор. Основная трудность заключается в необратимом характере процесса деаллоинга с образованием нанопористого продукта. В большинстве работ на эту тему ставятся экспериментальные исследования для конкретных сплавов во вполне конкретных условиях. Поэтому достаточно типичной постановкой экспериментальных исследований для каждого сплава является:

а. поиск области составов, при которых указанный необратимый коррозионный процесс протекает в перколяционном режиме (PD – percolation dealloying) (обычно от 30 до 80 ат. % жертвенного металла);

б. определение наиболее благоприятных электрохимических характеристик (потенциостатический или гальваностатический режим) процесса селективного анодного растворения;

в. температура, которая определяет несколько диффузионных процессов существенных для результата: диффузия жертвенного металла из объема сплава, поверхностная диффузия остающегося металла по поверхности электрода, несколько составляющих процессов спекания;

г. время проведения деаллоинга.

Описанные научные задачи являются лишь небольшой частью многообразия проблем, которые существуют в области получения нанопористых металлов и сплавов. Например, возможно ли получение нанопористых металлов для сплавов, диаграмма состояния которых имеет конгруэнтные соединения? Насколько активна полученная металлическая поверхность к окислению на воздухе уже после селективного анодного растворения? Особенно это касается многочисленных переходных металлов.

Остановимся теперь на отдельных факторах, управляющих образованием нанопористого материала при электрохимическом способе. Важно определить область потенциалов, которые, с одной стороны, лежат положительнее потенциала, при котором происходит селективное анодное растворение «жертвенного» металла, чтобы обеспечить быстрое порообразование вглубь металлической фазы,

а с другой стороны, избежать коррозионного растрескивания сплава по границам зерен, то есть механического разрушения. Также, как и в других областях электрохимии, здесь принято говорить о перенапряжении по отношению к обратимому электродному потенциалу. Для формирования пористой структуры имеет значение соотношение между отводом ионов электроактивного металла в электролит и диффузией по поверхности атомов более электроположительного металла. Кроме того, процессы спекания, то есть, неизбежного залечивания пор имеют значение на больших временах [12]. Очевидно, что все эти диффузионные процессы активируются температурой.

В настоящее время имеются данные о влиянии отношения температуры деаллоинга к точке плавления того металла, который получают в пористом состоянии [13]. Уже сейчас возникло общее понимание, что чем меньше указанное отношение, тем меньше будет средний размер лигаментов и пор. Например, снижение температуры деаллоинга сплава $Ag_{22}Zn_{78}$ от комнатной до $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволило примерно на 30% уменьшить размеры пор [14].

В данной работе ставятся задачи получения нанопористых металлов посредством электрохимического деаллоинга *в расплавленных солях*. Деаллоинг в расплавленных солях является новой областью и фундаментальных (физико-химических, электрохимических и т.д.), и прикладных исследований. Понимание физико-химических и электрохимических основ процесса необходимо для их будущего управления и создания на этой основе инновационных нанотехнологий и материалов. Естественно, что влияние температуры на формирование пористых структур из сплавов различного состава является в данном контексте важнейшим вопросом физической химии.

Основной идеей этой работы является изучение возможностей электрохимического деаллоинга при высоких температурах при использовании хлоридных расплавов щелочных металлов. Во-первых, это должно позволить значительно интенсифицировать процесс деаллоинга, во-вторых, обеспечить определенное многообразие получающихся пористых структур. Кроме того,

данные расплавы не содержат каких-либо дополнительных источников возможной деполяризации катодной или анодной, таких как молекулы растворителя.

Отметим, что процессы электрохимического деаллоинга в водных растворах занимают, как правило, от нескольких часов до нескольких дней в зависимости от толщины получаемого нанопористого слоя. Целевые температуры в диапазоне 400-700 °С способны на порядки увеличить скорости перечисленных диффузионных процессов. Привлекательность использования расплавленных солей состоит также в одновременной термической обработке прямо во время электрохимического синтеза, что практически не изучено. Важным вопросом при изучении нанопористых структур является их стабильность при нагревании. Термическое укрупнение пор отмечено, например, для нанопористого Pd [15]. Пятиминутный отжиг при 400 °С образцов нанопористого палладия приводил к увеличению диаметра пор от 10-20 до сотен нанометров, причем менялся характер пористости (иерархическая 3D пористая структура становилась би-непрерывной и однородной).

Степень разработанности темы

В настоящей работе не случайно сделан фокус на получении нанопористых структур железа и палладия из сплавов Fe-Mn и Pd-In. Во-первых, получение нанопористого железа посредством электрохимического деаллоинга вообще не рассматривалось ранее. Во-вторых, сплавы палладия с индием также не подвергались ранее деаллоингу с целью получения наноструктур. В-третьих, температуры плавления железа и палладия очень близки (Fe = 1538 °С, Pd = 1554 °С) и, таким образом, можно ожидать схожих нанопористых структур по морфологии, размеру пор и лигаментов. Можно исследовать диапазон температур как ниже (от 400 °С), так и выше (до 700 °С) типичных температур начала рекристаллизации ($T_p \approx 0,4T_m$), так как T_p является общепринятым эмпирическим ориентиром при термообработке металлов [16].

В случае одновременного протекания процессов удаления одного из компонентов твердого сплава при температуре расплавленной соли важно, с одной стороны, добиться высокой плотности пустот, то есть, малых размеров пор и, с другой стороны, стабилизировать получающуюся пористую структуру за счет параллельного рекристаллизационного отжига. Дополнительный научный интерес к выбранным исходным сплавам Fe-Mn и Pd-In не случаен еще и потому, что они имеют различающиеся фазовые диаграммы. Ферромарганец представляет из себя твердые растворы замещения на базе ГЦК решетки [17]. Это достаточно типичный случай в этой области получения нанопористых металлов, например, классические работы проведены для модельного ГЦК твердого раствора Ag-Au [1]. В случае фазовой диаграммы Pd-In имеем несколько устойчивых интерметаллидов с высокими температурами плавления близкими к T_m палладия [18]. Согласно фазовой диаграмме, эти конгруэнтно плавящиеся интерметаллиды имеют довольно высокую температуру плавления Pd_2In ($T_m = 1323$ °C), Pd_3In ($T_m = 1372$ °C) и могут препятствовать образованию чистого палладия при электрохимическом деаллоинге, так что можно ожидать появления целого многообразия пористых структур разного химического состава. В этом случае удобно стартовать с эквиатомного интерметаллида PdIn и исследовать вопрос о степени селективности деаллоинга при получении нанопористых металлических структур.

Целями настоящего исследования являлось:

1. Исследование температурных и электрохимических условий деаллоинга сплавов Fe-Mn и Pd-In в расплавленных хлоридах щелочных металлов для получения нанопористых металлов;
2. Описание структуры, морфологии, фазового состава полученных микро- и нанопористых металлов, а также их физико-химических свойств.

Для достижения целей были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка методики электрохимического деаллоинга в контролируемой инертной атмосфере в среде расплавленных солей;

2. Получение нано- и микропористого железа из ферромарганца различного состава посредством селективного анодного растворения при повышенных температурах;

3. Синтез наноструктур перспективных интерметаллидов Pd_2In и Pd_3In при электрохимическом деаллоинге $PdIn$ при различных температурных и временных условиях;

4. Описание многообразия получающихся пористых металлических структур и их физико-химических свойств (РФА, СЭМ, каталитическая активность, особенности окисления и магнетизм в случае железа, цитотоксичность нанопористого слоя железа).

Научная новизна

1. Впервые получено нанопористое железо из сплавов железо-марганец в расплавленных солях электрохимическим способом;

2. Впервые получен нанопористый интерметаллид Pd_2In , а также смесь на его основе с интерметаллидом Pd_3In ;

3. Получен массив новых экспериментальных данных о структуре и физико-химических свойствах, полученных нано- и микроструктур железа и интерметаллидов палладия с индием.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложена методика получения нанопористых металлов посредством электрохимического деаллоинга в потенцио- и гальваностатическом режиме в расплавленных солях.

Выявлены неизвестные ранее закономерности сочетания различных факторов (температуры, состава сплава прекурсора, потенциала, силы тока, продолжительности электролиза) на пористость продуктов деаллоинга. Результаты по строению и морфологии полученных нанопористых металлов и данные о

физико-химических свойствах для определения областей их наиболее перспективного использования, например: каталитических, магнитных и цитотоксических характеристик нанопористого железа. Дополнительно описаны особенности окисления нанопористого железа, которые заключаются в самопроизвольном образовании нановискеров вюстита на его поверхности уже при комнатной температуре. Полученные данные по морфологии и размерам пор при различных температурах и режимах электролиза должны послужить для развития будущей теории высокотемпературного селективного анодного растворения.

Нанопористое железо рассматривается как перспективный материал для изготовления биоразлагаемых имплантов. В работе получены несколько наноразмерных разновидностей слоя железа на поверхности ферромарганца, которые могут быть далее исследованы для медицинских целей.

Каталитическая активность полученных нанопористых металлов может быть интересной для гетерогенных реакций Фетнона (железо), восстановления оксидов азота до молекулярных N_2 и O_2 , производства метанола, полимеризации (интерметаллиды Pd_2In Pd_3In). Результаты по получению ферромагнитного нанопористого слоя на поверхности антиферромагнетика могут оказаться полезными для фабрикации магнитных гетеро-структур. Слабая цитотоксичности полученного нанопористого железа может послужить разработке резорбируемых имплантов в травматологии.

Методология и методы исследования

Поставленные задачи потребовали тщательной подготовки условий проведения эксперимента в нейтральной атмосфере, исключая примеси кислорода, высокой чистоты использованных металлов для приготовления прекурсоров сплавов и хлоридов щелочных металлов.

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы Fe-Mn заданного состава в печи Таммана, образцы сплава $PdIn$ выплавляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере очищенного инертного газа аргона и образцы с

покрытием индия на палладии фазы β -PdIn толщиной 46 ± 3 мкм были изготовлены посредством твердофазной диффузии.

Использовались соли квалификации не ниже «ч» и «х.ч.», которые были дополнительно переплавлены и подвергнуты очистке от оксидных и оксихлоридных примесей с помощью хлороводородной фабрики, что позволило избавиться от следов влаги.

Электрохимические эксперименты проводили в трех-электродной ячейке, размещенной в пробирке из кварцевого стекла в дополнительно очищенной от влаги атмосфере аргона. Использовался молибденовый электрод в качестве катода, платиновая проволока в качестве квази-электрода сравнения, анодом в данной системе служили прекурсоры Fe-Mn или PdIn.

Для исследуемых составов сплавов и электролитов зарегистрированы циклические вольтамперные кривые при характерных температурах проведения процесса селективного анодного растворения с помощью потенциостата/гальваностата BioLogic-SP50 для определения характеристических точек по пикам перенапряжений, необходимых для выбора потенциальных режимов электролиза.

Положения, выносимые на защиту

1. Температурные и электрохимические условия получения нанопористого железа и интерметаллидов Pd₂In, а также Pd₃In-Pd₂In в расплавленных хлоридах щелочных металлов посредством селективного анодного растворения;

2. Массив экспериментальных данных о кристаллической структуре, физико-химических и каталитических свойствах пористых слоев металлов (железо, Pd₂In-Pd₃In, Pd₂In);

3. Свидетельства образования нано-вискеров вюстита на полученной нанопористой поверхности железа при комнатной температуре на воздухе.

Достоверность полученных результатов обусловлена тем, что полученные образцы были аттестованы посредством сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (растровый электронный микроскоп-система микроанализа с беззотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), оснащенный системой волнодисперсионного микроанализатора, шлюзовой камерой и устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments, Великобритания). Рентгеновского фазового анализа (Автоматический рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). При измерении магнитных свойств полученного нанопористого слоя железа на цилиндрической подложке из Fe-Mn применяли магнитометрическую установку (СКВИД-магнитометр) MPMS-XL-5. При исследовании каталитических свойств частично окисленного полученного нанопористого железа (вискеры вюстита) использовали спектрофотометр (Thorlabs CCS 100, укомплектованный оптоволоконным зондом Thorlabs Transmission Dip Probe TP22) для гетерогенной реакции Фентона. Термогравиметрические исследования нанопористого железа проводились с помощью термоанализатора Netzsch STA 449 F1. Для исследования изменений фазового состава нанопористого железа при нагреве на воздухе был использован рентгеновский дифрактометр Advance Bruker AXS. Полученный продукт полимеризации α -пинена изучался посредством ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700, Thermo Scientific, при этом анализ оставшихся летучих продуктов в водной фазе проводили, используя хроматограф Shimadzu GC-2030 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой GsBP-5M.

Личный вклад

Общая концепция работы сформулирована научным руководителем д.х.н. Н.К. Ткачевым. Постановка целей и задач исследования, анализ и обсуждение результатов эксперимента проводились научным руководителем и автором совместно. Личный вклад автора состоит в подготовке и проведении всех

экспериментальных исследований по получению пористых металлов, анализе литературных источников, а также обсуждении и описании полученных результатов.

Апробация результатов работы

Результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях: XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (г. Санкт-Петербург, сентябрь 2019 г.), XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 21-25 сентября 2020 г.), Международная конференция «MELTS» (г. Екатеринбург, сентябрь 2021 г.), XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 30 ноября-03 декабря 2021 г.), Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 10-13 октября 2022 г.), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2022 (г. Казань, 22–27 августа 2022 г.).

Публикации

Содержание диссертационной работы отражено в 17 научных публикациях: 6 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов, и в 11 других публикациях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 177 источников. Работа изложена на 153 страницах, содержит 62 рисунка, 9 таблиц и 9 формул.

ГЛАВА 1. НАНОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

В данной главе излагаются общие сведения о получении и свойствах нанопористых металлов, описаны необходимые определения, классификация пористых тел по размеру пор, морфологии и структуре пористых материалов. Перечислены основные способы получения металлов, которые в пористом состоянии включают в себя разнообразные физические, химические и электрохимические методы, обсуждаются их особенности и границы применимости для тех или иных приложений. Коротко рассмотрены методы аттестации пористых материалов применительно к теме диссертации.

1.1 Нанопористые металлы – важный класс наноматериалов для технологий будущего

Нанопористые металлы – сравнительно новый класс наноматериалов, который благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру потенциальных применений вызывает огромный и практический, и теоретический интерес [19]. Эти материалы обладают взаимосвязанной структурой каналов пор наноразмерного масштаба и металлическим каркасом. Такая структура придает нанопористым металлам огромную площадь поверхности и полифункциональные свойства, такие как высокая теплопроводность и электропроводность твердой фазы и протекание по каналам пор жидких или газовых смесей. Регулируемый размер пор в зависимости от методов и условий получения пористого материала, подходящие механические и другие физико-химические характеристики, делают данные материалы очень привлекательными для приложений в самых разнообразных областях науки и техники. Следует отметить, что нанопористые металлы могут сыграть значительную роль в развитии технологий будущего, предлагая сочетание полифункциональных свойств и возможных применений в

различных отраслях промышленности, таких как энергетика, химия, электроника, фармацевтика и медицина и т.д.

Наличие высокоактивных низкокоординированных атомов (т.е. атомов с меньшим числом связей, таких как атомы на террасах, ступенях и изгибах) на взаимосвязанных изогнутых лигаментах нанопористых структур, делает их подходящими для многообразия каталитических применений. Их обширные пористые сети, состоящие из лигаментов, облегчают массоперенос реагентов с внешних поверхностей на внутренние поверхности, тем самым увеличивая скорость каталитической реакции даже при низких температурах.

Ниже перечислены основные области применения и преимущества нанопористых металлов в будущих технологиях:

1. *Накопление и преобразование энергии:* большая площадь поверхности нанопористых металлов позволяет увеличить емкость накопителей для таких устройств как батареи, топливные элементы и суперконденсаторы [20, 21, 22].

2. *Катализ:* высокая площадь поверхности нанопористых металлов наряду с высокой плотностью электронов на поверхности обеспечивает больше активных участков для каталитических реакций, что позволяет повысить эффективность и селективность различных химических процессов. Это может привести к более устойчивым и энергоэффективным производственным процессам в химической и фармацевтической промышленности [23-32].

3. *Сенсоры и датчики:* высокая чувствительность нанопористых металлов к процессам окисления и восстановления газов и компонентов жидких растворов, а также адсорбция газов или поверхностное связывание, делает их перспективными кандидатами при разработке сенсоров и диагностических устройств. Это позволит осуществлять мониторинг состояния окружающей среды в режиме реального времени и с много большей точностью обнаруживать биомаркеры заболеваний или улучшать анализ химических и биологических образцов [33-47].

4. *Биомедицинские применения:* нанопористые металлы обладают потенциалом для различных биомедицинских применений, таких как системы доставки лекарств, биорезорбируемых имплантов, перевязочных материалов и

ткане-инженерные скаффолды (доставка лекарств). Их пористость может быть настроена для контролируемого высвобождения лекарств, а их механические свойства могут быть такими, чтобы имитировать естественные ткани [48-59].

Возможности безвредной биodeградации, облегченный вес и хорошие механические свойства некоторых нанопористых материалов, таких как железо, магний и цинк, делают их перспективными в качестве медицинских биорезорбируемых костных имплантов [59]. Например, для материалов в качестве биоразлагаемых имплантатов все чаще обсуждаются сплавы на основе железа. В этом контексте биоразлагаемые сплавы железа являются перспективными кандидатами для таких применений из-за их высокой прочности, биорезорбируемости в костных тканях и относительно низкой токсичности.

Пригодность железа в качестве разлагаемого материала для имплантатов была подтверждена в предварительных исследованиях *in vivo*, в которых стенты, изготовленные из чистого железа, исследовались на животных моделях. Так в работе [58] исследовали эффективность деградации *in vivo* чистого Fe и двух сплавов на основе Fe (Fe-10Mn-1Pd и Fe-21Mn-0,7C-1Pd) оценивалась на модели живой крысы в течение 52 недель. Отчетливо наблюдалось образование продуктов деградации (оксидов железа) на поверхности имплантата, что свидетельствует о том, что происходит растворение и вымывание продуктов распада импланта из костной ткани. Никаких послеоперационных признаков местной токсичности и клинических отклонений по заявлению авторов не наблюдалось. Однако разложение происходило относительно медленно, и не было заметного уменьшения объема или потери массы. Кроме того, скорость деградации, наблюдаемая для двух сплавов на основе железа, не была значительно выше, чем у чистого Fe. Поскольку скорость деградации литого сплава на основе железа в костной ткани оказалась неудовлетворительной, то в области биорезорбируемых имплантов стали активно изучаться пористые металлические структуры на основе железа.

В работе, посвященной изготовлению пористых материалов для биоразлагаемых имплантатов с необходимой исходной адгезией костных

мезенхимальных стволовых клеток, был использован 4-ех ступенчатый метод деаллоинга Fe-Mn-Zn в водных растворах кислот и щелочей [10]. В случае селективного анодного растворения в растворах кислот с применением повышенной температуры, оцинковки поверхности, отжига, образовывались различные пористые структуры: дендритоподобные, структура с размерами пор в районе 100-200 нанометров и т.д. При этом концентрация марганца на поверхности практически не изменялась по сравнению с прекурсором (30,18 масс. %) и 29,34 масс. % после второго этапа селективного анодного растворения.

Подготовленные пористые сплавы Fe-Mn и Fe-Mn-Zn из работы [10] были исследованы в качестве импланта для мезенхимальных стволовых клеток костного мозга мыши [59]. Было обнаружено, что каркасы с нанопористыми поверхностями увеличивают прикрепление клеток до 123% по сравнению с полированными гладкими образцами Fe-Mn. Значительное распространение клеток и построение многослойных клеток также были очевидны через 24 часа, что свидетельствует о лучшей адгезии. Кроме того, эксперименты по статической электрохимической поляризации показали улучшение до 26% фактической скорости биodeградации для материалов с модифицированной поверхностью посредством селективного анодного растворения образца Fe-Mn. Однако было показано, что любая остаточная концентрация цинка после выщелачивания незначительно увеличивает коррозионную стойкость.

Приведем еще один актуальный пример применения сплава на основе железа в качестве биоразлагаемого импланта [60]. Проведено исследование по имплантации биоразлагаемого импланта с открытыми порами (с размерами пор порядка нескольких сотен микрон) на основе железа с примесью фосфора, который демонстрировал биосовместимость непосредственно в костной ткани живого организма. Кость регенерирует и врастает в поры имплантата, при вживлении пористый имплант преобразуется в минерализованную костную ткань на границе между костью и имплантатом через 12 месяцев. Однако авторы сделали вывод, что такой имплантат деградируют довольно медленно из-за большого содержания

железа в сплаве. При этом фосфор позволяет более активно вживляться костным тканям на начальном этапе внедрения имплантата в живой организм.

Сокращение времени отклика, повышение чувствительности датчиков, а также возможности рельефа пористой поверхности позволяют на порядки увеличить точность электрохимических датчиков. Например, на рисунке 1.1 приведены результаты работы [61], которые наглядно показывают возможности нанопористого золота. В этих экспериментах очищенные ультрафиолетом золотые электроды с гладкой и нанопористой поверхностью помещали в раствор гексацианоферрат калия ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) и получали циклическую вольтамперограмму при 100 мВ/с. В раствор был добавлен бычий сывороточный альбумин, и в течение нескольких часов регистрировали циклические вольтамперограммы. Авторы отмечают, что в течение уже 10 минут после нахождения в растворе электроды с гладкой поверхностью становились практически невосприимчивыми к $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, в то время как нанопористое золото не пассивировалось альбумином и показало падение тока лишь через 22 часа, что связано со значительно развитой поверхностью изучаемого электрода.

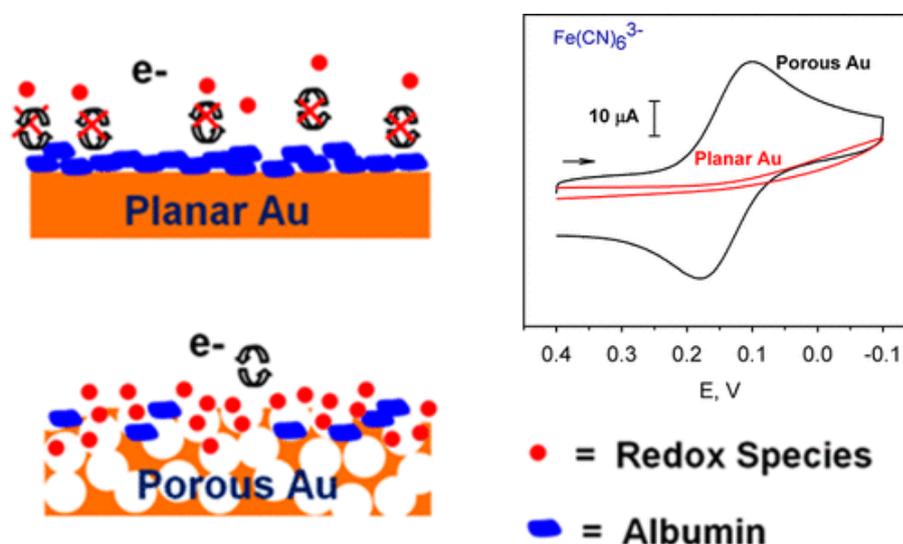


Рисунок 1.1 – Циклические вольт-амперные кривые, полученные на нанопористом и гладком золоте в 0,1 М фосфатном буфере/0,1 М КСl, содержащем 1 мМ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ после выдержки в бычьем сывороточном альбумине (2 мг/мл) [61]

Перечисленные примеры и приложения, конечно, не исчерпывают всех возможностей, которые представляют нанопористые металлы.

MRS (Materials Research Society - Международное общество материаловедов) издало уже 2 специальных бюллетеня, посвященных этим интересным наноматериалам (2009 и 2018 года) [1, 62]. В последние годы (2021-2023 гг.) число работ ежегодно увеличивается и достигает уже сотен работ в журналах различного профиля и проблематики.

1.2 Пористые тела: типы и методы аттестации

Приведем несколько общепринятых определений.

Пористые тела – это дисперсные системы, состоящие из двух или более числа фаз (тел), которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. В типичном случае двухфазной системы первое из веществ — это твердая фаза, например, металлическая или оксидная, которая распределена в объеме с некоторой плотностью, ее называют истинной плотностью пористого материала [63].

Пористость (p) – доля объема пустот в объеме пористого тела $p = V_{пор}/V_{тела}$. [63]. Различают пористые тела с открытой и закрытой пористостью [63]. В данном исследовании речь пойдет только о первом типе пористых тел, так как материалы с закрытой пористостью, очевидно, не интересны для тех приложений, которые описаны в предыдущем разделе.

Морфология, типы и методы характеристики нанопористых металлов важны для понимания их функциональности и потенциального применения.

Структура нанопористых металлов состоит из взаимосвязанных пор и образуемых ими каналов, распределенных по всему объему материала, что приводит к высокому отношению площади поверхности к объему (дисперсность). Численно дисперсность определяют, как величину, обратную среднему размеру частиц d , или как отношение площади поверхности S к объему V частиц S/V [63].

1.2.1 Типы пористых металлов по морфологическим признакам

Морфология нанопористых металлов может быть охарактеризована тремя параметрами:

1. Размер пор: физические размеры пор в материале, обычно от 2 нанометров до нескольких десятков микрон.

Дубин М.М. в 1972 году предложил свою классификацию пористых тел (адсорбентов), а именно: макропористые тела (радиус пор от 100 до 200 нанометров), переходно-пористые тела (радиус пор более 2-100 нанометров) и микропористые тела (радиус пор 0.5-2 нанометров) [64]. Впоследствии такая номенклатура по размеру пор была принята Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC), утверждены три категории на которые разделяются пористые тела: микропористые (размер пор <2 нм), мезопористые (размер пор $\sim 2-50$ нм) и макропористые (размер пор >50 нм) [65].

2. Распределение пор: расположение пор в материале, которое может быть, как равномерным (упорядоченным), так и неоднородным (неупорядоченным) [66].

Порядок и хаос в пористых структурах относятся к расположению и распределению пор в материале. Пористые структуры встречаются в различных природных и синтетических материалах, таких как горные породы, пенопласты, губки и катализаторы. Наличие пор существенно влияет на свойства и поведение этих материалов, включая их механическую, тепловую проводимость и проницаемость. Понимание баланса между порядком и хаосом в пористых структурах необходимо для различных применений, от очистки воды до хранения энергии.

Порядок в пористых структурах: упорядоченные пористые структуры демонстрируют регулярное и повторяющееся расположение пор. Такой порядок можно наблюдать в различных материалах, таких как цеолиты, металлоорганические каркасы (MOFs) и упорядоченные мезопористые материалы [67-69]. Упорядоченное расположение пор позволяет точно контролировать их размер и форму, что приводит к предсказуемым и надежным свойствам материала.

Эти материалы часто используются в таких областях, как газоразделение, катализ и доставка лекарств, где требуется высокая селективность и эффективность.

Некоторые преимущества упорядоченных пористых структур включают:

- а) Единый размер и форма пор, что приводит к постоянству свойств и характеристик материала;
- б) Высокая селективность для конкретных применений благодаря точному контролю размеров пор;
- в) Повышенная стабильность и механическая прочность благодаря упорядоченному расположению пор.

Хаос в пористых структурах: хаотические пористые структуры (3D иерархия пор и лигаментов) характеризуются нерегулярным и случайным расположением пор [70]. Этот тип структуры распространен в природных материалах, таких как горные породы, почвы и биологические ткани, но также встречается в аэрогелях и неупорядоченных мезопористых материалах. Хаотическая природа этих структур часто приводит к сложным транспортным явлениям и широкому диапазону свойств материала, которые полезны в таких устройствах как топливные элементы [71], батареи и электроды [72], катализаторы [73-75] и т.д.

Некоторые преимущества хаотических пористых структур включают:

- а) Большая гибкость свойств материала благодаря широкому диапазону размеров и форм пор;
- б) Потенциал улучшения характеристик в определенных приложениях, таких как поток жидкости или поглощение энергии, благодаря сложной сети пор;
- в) Более простой и потенциально более экономически эффективный синтез по сравнению с упорядоченными пористыми материалами.

В целом, порядок и хаос в пористых структурах представляют собой два различных подхода к управлению расположением пор в материале.

Упорядоченные структуры обеспечивают точный контроль над размерами пор и приводят к предсказуемым свойствам материала, в то время как хаотические структуры обеспечивают большую гибкость и потенциал для уникальных эксплуатационных характеристик. Понимание баланса между этими двумя

стратегиями проектирования необходимо для разработки и оптимизации пористых материалов для различных применений.

Связность каналов пор и металлического каркаса: степень, в которой поры и лигаменты связаны между собой, что определяет физико-химические свойства (массоперенос, каталитические свойства и т.д.). Известно, что если координационное число по частичкам твердой фазы меньше 2, то такой материал не будет иметь связности и будет представлять из себя золь или порошок.

Пористый материал, у которого координационное число соседних пор больше 3 (условие $3d$ связности), становится сшитым гелем, то есть связной системой [63].

Случай, при котором наблюдается взаимная связность металлического каркаса и пористых каналов особенно интересен, и для такой структуры применяют термин «bi-continuous» или би-непрерывная структура [76]. Именно такие структуры получают методами деаллоинга, то есть, при удалении одного из компонентов сплава из кристаллической решетки.

Типы. Существует несколько типов нанопористых металлов, основанных на соотношении объема пор к объему металлической фазы. Распространенные типы включают:

Аэрогели – это сверхлегкие материалы с низкой плотностью, образующиеся в результате гелеобразования металлических прекурсоров с последующей сверхкритической сушкой. Аэрогели обладают высокопористой структурой с большой площадью поверхности и обычно синтезируются из прекурсоров металлов или оксидов металлов [77]. Эти материалы обладают рекордно малой истинной плотностью и получают достаточно экзотическим способом – самоподдерживающимся горением металлорганических азот содержащих соединений. К недостаткам метода можно отнести трудности контроля за характеристиками пористого материала, его невысокие механические свойства (хрупкость), а также ограничение на металлы, которые образуют сложные азотистые соединения.

Металлические пены характеризуются высокой открытой пористостью с тонким металлическим каркасом [78]. Могут быть получены различными способами: 1) посредством осаждения металлоорганического соединения на поверхность пенопласта с открытой пористостью с последующим термолизом органических соединений. Например, пенопластовая структура с открытыми порами помещается в среду, содержащую газообразный карбонил никеля. Пенопласт нагревают до температуры, при которой карбонил никеля разлагается. Металлический никель остается на поверхности пенопласта. Затем никелированная пеноструктура спекается и ее органическую часть полностью удаляют, оставляя никелевую пену. Открытые ячейки никелевой пены состоят из металлического каркаса, имеющего практически однородное поперечное сечение лигаментов. 2) Существует и множество разновидностей этой идеи, когда на исходную полимерную матрицу наносят никель, например, посредством электролиза его соли из раствора электролита. 3) Группа методов порошковой металлургии, использующая комбинации процессов спекания и восстановления оксидов.

Би-непрерывные пористые металлы.

Плотные пористые металлы, как правило, с закрытой пористостью, которые обычно получают **спеканием порошков** [79].

Наконец, обширный класс пористых материалов, получаемых методом деаллоинга: от самого простого – химического (растворение сплавов в кислотах или щелочах) до электрохимического, который имеет несколько настраиваемых параметров (сила тока, разность потенциалов и т.д.) [80-103].

1.2.2 Методы определения характеристик пористых тел

Описание структуры, состава и свойств нанопористых металлов требует комплекса различных методов исследования. Во-первых, это химический и фазовый составы (кристаллический, аморфный, двухфазный и т.д.). Распространённым и обязательным методом для изучения химического и фазового состава поверхности пористого образца является рентгеновский фазовый анализ

(РФА), который позволяет идентифицировать кристаллические или аморфные структуры, что может дать представление о стабильности и функциональности материалов [104, 105]. Во-вторых, морфология поверхности пористого материала определяется посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), например, в работе [106] впервые провели отжиг полученной би-непрерывной пористой структуры при температурах 100 °С, 200 °С, 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 700 °С, 800 °С и наглядно показали посредством СЭМ, как увеличивается пористая структура.

В современных работах все чаще используется электронная микроскопия на просвет или сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), этот метод анализа используется для изучения структуры и состава наноразмерных материалов [107]. В настоящее время появились методы 3D-рентгеновской томографии материалов, которые позволяют воспроизвести трёхмерное изображение пористого тела при использовании синхротронного излучения [108-110]. В-третьих, группа методов адсорбции для определения площади поверхности, например, методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), адсорбция азота [111] или адсорбция бензола [112]. Метод изотермы адсорбции/десорбции азота на поверхности материала дает информацию о распределении пор по размерам, площади поверхности и пористости. В-четвертых, электрохимический отклик (импеданс, ёмкость, вольтамперные характеристики) [113]. Здесь используются такие электрохимические методы, как циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия и импедансная спектроскопия.

Остановимся подробнее на сканирующей электронной микроскопии и ее возможностях. Сканирующая электронная микроскопия является неразрушающим методом, что означает, что после анализа образец может быть сохранен для дальнейшего исследования или тестирования. Изучение пористых металлов с помощью сканирующей электронной микроскопии полезно по нескольким причинам:

1. Сканирующая электронная микроскопия обеспечивает получение изображений с высоким разрешением от 10 нанометров и выше, что позволяет

детально изучить микроструктуру пористых металлов. Это включает такие характеристики, как размер, форма, распределение и связность пор, которые имеют решающее значение для оценки характеристик материала и адаптации его свойств для конкретных применений;

2. Сканирующая электронная микроскопия позволяет исследовать топографию поверхности, что позволяет выявить взаимосвязи между процессами получения, структурой поверхности и характеристиками пористых металлов;

3. Параллельно возможно провести элементный химический анализ пористого металла посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), так как современные установки СЭМ оснащены соответствующими приставками. Эта информация ценна для определения состава и примесей в материале, которые могут оказать значительное влияние на его характеристики.

Скорость и простота использования сканирующей электронной микроскопии предлагает относительно быстрое время анализа и минимальную подготовку образца, что делает его удобным инструментом для быстрого определения характеристик пористых металлов как в исследовательских, так и в промышленных условиях.

Пористые тела часто имеют широкий диапазон размеров пор, в которых распределение пор и твердого вещества может сильно различаться. Возвращаясь к классификации пористых тел по размерам пор, можно отметить, что в современных работах в этой области практически не используется классификация IUPAC [65], которая основана на адсорбционных методах аттестации. Вместо этого складывается определенный консенсус вокруг прямого наблюдения пор с помощью электронной микроскопии, который наиболее выпукло сформулирован в работе Эрлебахера [62]. Приведем эту наглядную классификацию по размерам и областям применения пористых материалов (рисунок 1.2).

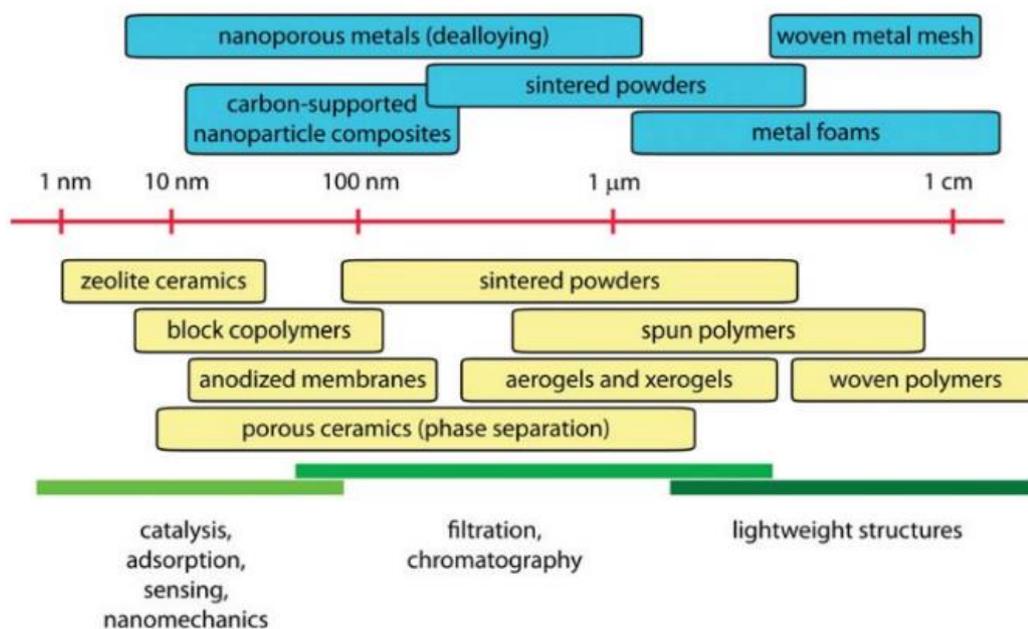


Рисунок 1.2 – Иерархия пористых материалов, средний размер пор увеличивается слева направо. Проводники показаны синим цветом, а изоляторы - желтым.

Приложения для пористых материалов с распределением масштабов длины показаны зеленым цветом [62]

Из рисунка 1.2 хорошо видно, что нанопористые металлы занимают широкий диапазон размеров пор, слева перекрываясь с цеолитами, а справа со спеченными порошками. Таким образом, нанопористые материалы, которые были получены методом деаллоинга можно определить, как любой материал с размером пор приблизительно от 5 нанометров до 1 микрона.

Область исследований синтеза и свойств нанопористых материалов развивается очень быстрыми темпами (около 100 работ за 2022 год), причем, новые методы синтеза, сочетающие различные стадии обработки, комбинацию методов деаллоинга (химический и электрохимический), находятся в приоритете. Эти методы должны быть не только удобными для применения в зависимости от поставленной задачи синтеза наноматериала, но и обладать определенной экономической эффективностью.

1.3 Способы получения нанопористых металлов

На данный момент разработано несколько методов получения пористых металлов с различной морфологией, структурой, размерами пор и лигаментов, а также реализуемых в разных областях применения. К самым распространённым можно отнести:

- Спекание металлических порошков (в том числе 3D-принт);
- Темплатный синтез – большое многообразие возможностей в зависимости от исходного темплата (матрицы) и металлсодержащего прекурсора;
- Химическое растворение, при котором реализуется необратимый коррозионный процесс реакции замещения водорода активным металлом в разбавленной кислоте или щелочи;
- Жидкометаллический деаллоинг, который основан на различной растворимости каждого из компонентов сплава в третьем жидком металле с образованием пористой структуры;
- Газофазный деаллоинг, который заключается в использовании разности давления насыщенных паров элементов для избирательной сублимации одного или нескольких компонентов из сплава;
- Электрохимический деаллоинг – селективное анодное растворение менее благородного металла под действием электрического тока.

Рассмотрим методы получения пористых материалов подробнее.

1.3.1 Спекание металлических порошков и 3D-принт

Важнейшим типом пористых металлов для разнообразных приложений являются пористые тела, получаемые посредством методов порошковой металлургии с помощью прессования порошков различной дисперсности, подбора подходящего режима спекания (температура, давление и т.д.), а также добавок инертных веществ, которые могут быть легко удалены последующим растворением (например, поваренная соль) [79]. Однако несмотря на простоту такого метода

имеются и недостатки, связанные с трудностью контроля за открытой пористостью и ограничениями по металлам, которые не слишком химически активные.

3D-печать пористых металлов – это инновационная технология, которая в последние годы привлекла значительное внимание при создании легких конструкций, систем терморегулирования и биомедицинских имплантов. Процесс включает в себя использование 3D-принтера, металлического порошка и связующего вещества для создания сложных и настраиваемых пористых металлических структур [114, 115].

В работе [115] посредством 3D печати изготовили два типа костно-замещающих биodeградируемых композитных скаффолдов на основе FeMn. Изучение этих биоматериалов показало, что они обладают подходящей скоростью биodeградации, безопасны для человека и соответствуют механическим свойствам, которые нужны для применения в качестве импланта. Скорость биodeградации композитов *in vitro* попала в диапазон желаемых значений для идеального замещения кости. Авторы делают вывод, что подобные сплавы FeMn, изготовленные посредством 3D печати, удовлетворяют жестким требованиям, которые медицина накладывает на биodeградируемые импланты.

1.3.2 Темплатный синтез

Темплатный синтез или иногда называемое в зарубежной литературе темплатным dealлоингом сплава, как описано в [116–120], относится к процессу использования шаблона в качестве подложки для получения сплава. Для удаления материала шаблона используется высокотемпературный отжиг или химическое растворение. После удаления темплата формируется пористая структура.

Например, в работе [116] микросферы коллоидного полистирола (КП), выровненные на кремниевых пластинах, использовались в качестве шаблонов (темплатов) для изготовления нанопористого золота. Показано, что с использованием шаблона КП можно получать двумерные высокоупорядоченные массивы нанопористого золота и сплава золото-серебро большой площади.

Вкратце, этот подход состоит в нанесении золота на сферы из полистирола с последующим удалением сфер из полистирола при высокой температуре. Используемая температура составляла 1000 °С. После этого на золото наносился менее благородный металл — серебро. Затем сплавы золото-серебро получали отжигом при 600 °С в защитной атмосферной среде. После охлаждения образцы подвергались деаллоингу в растворе азотной кислоты в течение разного времени для удаления серебра и создания пористых массивов сплава Au и/или Au-Ag с регулируемым соотношением состава золота и серебра. Полученные пористые наносферы Au–Ag обладают высокой пористостью и имеют взаимно-непрерывную морфологию связанных между собой лигаментов. Обнаружено, что с увеличением времени деаллоинга сплава средний размер пор уменьшается, но ширина лигаментов увеличивается.

1.3.3 Химический деаллоинг в растворах кислот и щелочей

Химический деаллоинг относится к свободной коррозии или селективному выщелачиванию одного или нескольких элементов из исходных сплавов. Взаимно-непрерывные структуры образуются за счет удаления менее благородных элементов в сплаве.

В работе [83] азотная кислота использовалась для селективного удаления меди из тонких пленок сплавов золота и меди. Тонкие пленки Au–Cu растворялись в концентрированном растворе азотной кислоты в интервале температур от 5 до 35 °С. В концентрированной азотной кислоте удаление меди происходит по химической реакции:



Начальная концентрация меди в сплаве составляла 75% и растворялась до 20%. По мере химического вытравливания на границах зерен образовывались лигаменты и поры. С увеличением времени растворения взаимно-непрерывная структура

распространялась дальше вглубь сплава и увеличивалась в размерах со все большим удалением меди из сплава. Характерный размер пор и лигаментов находился в прямой зависимости от температуры вытравливания: при 5 °С характерный размер пор и лигаментов составлял величину в 5-20 нанометров, при температуре проведения растворения, равной 21 °С, поры и лигаменты увеличивались примерно в 2 раза, а при повышении температуры до 35 °С характерный размер пустот мог достигать величину порядка нескольких сотен нанометров.

1.3.4 Жидкометаллический деаллоинг

Жидкометаллический деаллоинг (LMD) относится к селективному удалению элементов из сплавов за счет различий в растворимости его компонентов.

В работе [93] сообщается, что сплавы TiNb и TiFe с открытой пористостью были синтезированы методом жидкометаллического деаллоинга из сплавов Ti-Nb-Cu с использованием жидкого магния в качестве растворителя. В этом случае медь хорошо растворяется в жидком магнии. Было отмечено, что температура процесса сильно влияет на фазообразование пористых сплавов. В частности, более низкая температура деаллоинга (1073 К) прекурсора $Ti_{26}Nb_4Cu_{70}$ способствует стабилизации смеси мартенсита α'' и β -фазы, а более высокая температура (1173 К) приводит к образованию единственной β -фазы в конечных пористых сплавах TiNb. При этом пористые образцы, полученные при более высокой температуре, оказались более прочными по сравнению с образцами, синтезированными при более низкой температуре. Как при температуре (1073 К) так и при (1173 К) авторам удалось синтезировать би-непрерывные пористые структуры титана легированного ниобием, при этом средний размер пор составлял величину порядка микрона. При повышении температуры авторы отметили возрастающую роль эффектов спекания пористой структуры.

1.3.5 Газофазный деаллоинг

Газофазный деаллоинг (vapor phase dealloying), иногда называют физическим, представляет собой процесс удаления одного или нескольких металлических компонентов из сплава при создании вакуума и повышении температуры [82, 96, 97]. Считается, что в основе физического газофазного деаллоинга сплавов лежит эффект Киркендалла, который относится к движению поверхности раздела между двумя металлами, возникающему вследствие разницы в скоростях диффузии атомов металла [96, 97].

Например, в работе [96] пористая медь была получена методом физического газофазного деаллоинга латуней с использованием сплавов-прекурсоров Cu-Zn, таких как $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$, $\text{Cu}_{40}\text{Zn}_{60}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$. Полученная микропористая медь имеет типичную би-непрерывную структуру. Размер пор колеблется от 1 до 5 мкм. С увеличением содержания Zn в прекурсорах пористая медь имеет более однородное распределение пор.

Температура является важнейшим фактором и при газофазном деаллоинге. Так в работе [97] использовали метод газофазного деаллоинга для получения пористых структур из латуни состава $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$ при четырех различных температурах: 450 °C, 500 °C, 550 °C и 600 °C. Было обнаружено, что оптимальным условием является 500 °C, при которой получается именно би-непрерывная структура пор и лигаментов, а размер пор составил величину порядка нескольких микрон. При более высоких температурах наблюдались эффекты спекания металлической фазы,

1.3.6 Электрохимический деаллоинг

Электрохимический деаллоинг – это анодное селективное растворение более электроотрицательных металлов-компонентов сплава. В результате этого процесса при определенных условиях электролиза может образовываться пористая структура из более электроположительного металла. К настоящему времени есть

понимание, что образование нанопористых структур в данном случае происходит в **перколяционном** режиме, который заметно отличается от других видов коррозионных процессов [1].

Существует ряд необходимых условий. Во-первых, подходящий с точки зрения теории протекания состав исходного сплава-прекурсора. Основные результаты успешного получения нанопористых структур имеют отношение к составам от 30 до 80 ат. % жертвенного металла. Если концентрация удаляемого компонента будет слишком маленькой, то порообразование невозможно реализовать. Если же его слишком много, то остающийся металл образует отдельные несвязные фрагменты типа нитей, сеток и т.д. Во-вторых, электрохимический процесс, также, как и химический или газофазный, должен иметь ярко выраженный необратимый характер растворения сплава, при котором стремятся создать определенное перенапряжение по электрическому потенциалу для обеспечения высоких скоростей прямой анодной реакции (силы или габаритной плотности тока) [1, 121, 122]. В случае же гальваностатического режима – стараются увеличить габаритную плотность тока до значений порядка десятков или даже сотен мА/см².

Данный метод имеет ряд преимуществ за счет относительной простоты получения нанопористых металлов и возможностью контроля за процессом посредством разности потенциалов, силы тока, температуры процесса и составом электролита. Рассмотрим, какое общее понимание сложилось у электрохимиков водников, которые стояли у истоков получения нанопористых металлов.

В дополнение к уже обсуждаемому порогу деаллоинга по составу и кристаллической структуре твердого сплава, другим ключевым параметром, характеризующим деаллоинг в перколяционном режиме, является разность потенциалов, которая задается внешней ЭДС. В начале 2000-ых годов Сиерадрзки, Эрлебахер и соавторы опубликовали несколько работ [121, 122], где обсуждалась концепция критического потенциала, который отделяет перколяционный деаллоинг от обычного коррозионного процесса по типу кластеров поверхностных вакансий (рисунок 1.3).

Диаграмма разность потенциалов – состав наглядно иллюстрирует перколяционный характер возникновения пористой структуры (рис. 1.3). Необходимыми условиями-предпосылками для перколяции являются:

1. Достаточное содержание жертвенного металла (для сплавов Ag-Au, например, концентрация серебра должна превышать 60 ат%);
2. Значительная разность потенциалов при электролизе, или перенапряжение относительно обратимого электродного потенциала, которое и играет роль основного драйвера анодного растворения с повышенной скоростью.

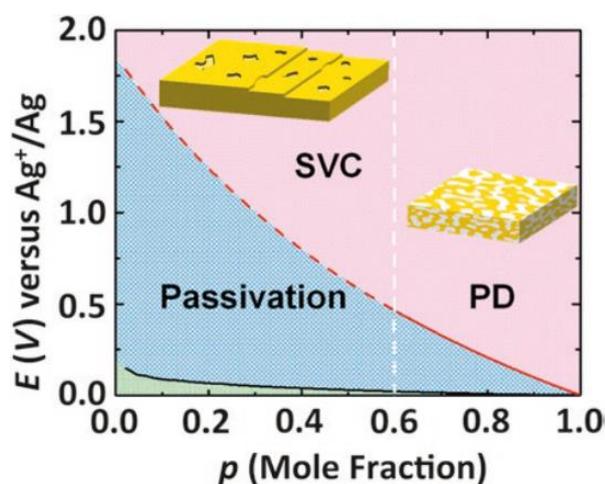


Рисунок 1.3 – Морфологическая диаграмма для сплавов Ag-Au, подвергнутых электрохимическому деаллоингу при комнатной температуре в растворах кислот. Пунктирная белая вертикальная линия соответствует порогу деаллоинга, черная линия - зависящий от состава равновесный электродный потенциал Ag⁺/Ag, красная линия - зависящий от состава критический потенциал. Примечание: PD - перколяционный деаллоинг; SVC - кластеры поверхностных вакансий [1]

Критический потенциал означает начало растворения менее благородного компонента из четко скоординированных участков межзеренных границ. Ниже критического потенциала растворение менее благородного компонента происходит только из участков поверхности с низкой координацией, что в конечном итоге приводит к пассивации, поскольку более благородный компонент накапливается на поверхности. Понятие критического потенциала, конечно, должно быть привязано к скорости процесса, то есть, к величине протекающего тока. В этом смысле оно не

является термодинамическим, об этом достаточно ясно написали и сами авторы [121, 122]. Однако для более узких специализированных задач критический потенциал может служить наглядной отправной точкой (рисунок 1.4).

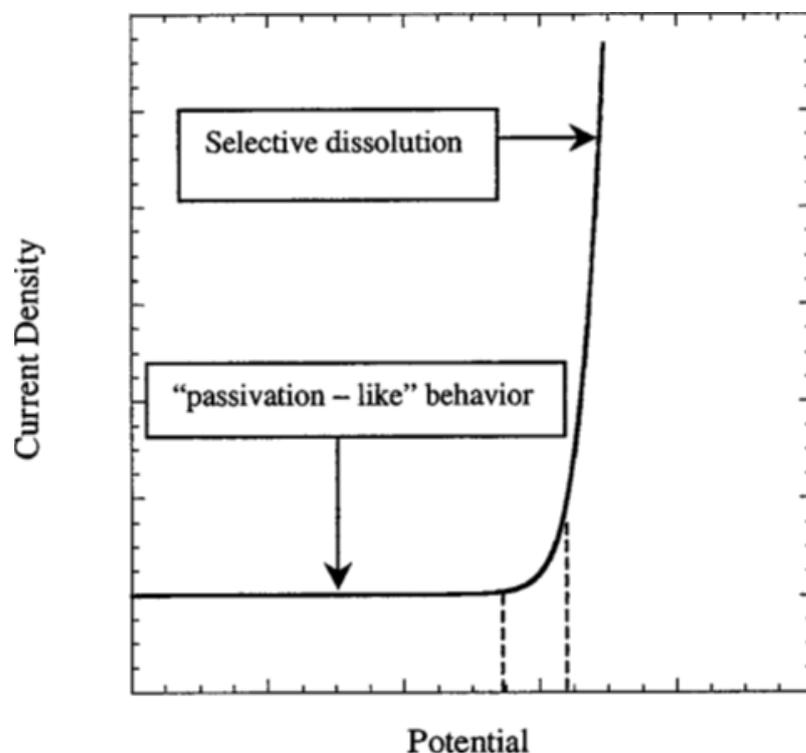


Рисунок 1.4 – Схематическая иллюстрация, которая показывает поведение тока/потенциала сплава, подвергающегося селективному растворению.

Критический потенциал соответствует колену кривой и не является резко выраженным. Форма колена зависит от скорости развертки, сплава и состава электролита. Пунктирные вертикальные линии показывают типичную неоднозначность в определении критического потенциала [122]

Очевидно, к этим необходимым условиям следует добавить температуру, при которой ведется процесс. Электрохимический деаллоинг можно рассматривать и при высоких температурах. Особенно, если выйти за рамки возможностей водной электрохимии и обратиться, например, к расплавленным солям в качестве электролитов. При использовании эвтектических или эквимольных смесей щелочных металлов можно варьировать температуру процесса приблизительно от 300°C до 900 °C. До наших работ в этой области (или практически одновременно с ними) были сделаны исследования механизмов возникновения би-непрерывных

структур в сплавах черных металлов [110]. В 2021 году в журнале Nature была опубликована статья [110], посвященная селективному анодному растворению сплава Ni-20Cr в расплавленной смеси солей KCl-MgCl₂ при 800 °C. В режиме реального времени удалось проследить эволюцию пористой структуры посредством использования синхротронной рентгеновской нанотомографии *in situ* в течение 250 минут. Было выявлено, что высокая температура, а также продолжительность процесса деаллоинга значительно влияет на получаемую пористую структуру. На начальном этапе (0-20 минут) формировался пористый би-непрерывный слой с размерами пор и лигаментов порядка 1 микрона. Увеличение времени проведения деаллоинга до 40-50 минут привело к образованию пористой би-непрерывной структуры на всю глубину проволоки диаметров 22 микрона и незначительному укрупнению среднего размера пор и лигаментов до 1.2 микрона. Дальнейшее увеличение времени проведения эксперимента (до 200 минут) приводит к укрупнению лигаментов до величины порядка 1.5 микрона, а также спеканию металлической фазы и уменьшению пористости.

Более точное утверждение касается не самой температуры, а отношения температуры деаллоинга к температуре плавления получаемого в нанопористом состоянии металла. Представляется, что процессы рекристаллизации, которые интенсифицируются при температурах около $0.4T_m$, самым непосредственным образом участвуют в формировании конечной пористой структуры. При высоких температурах неизбежны процессы спекания, укрупнения пор и лигаментов, общая редукция площади поверхности пористого материала. Можно отметить несколько хорошо изученных механизмов спекания связанных с ползучестью твердых тел по Френкелю и залечиванием пор по Пинесу [12]. Подобное поведение металлической фазы можно связать с эффектами coarse-graining (укрупнение) и pinch-off (разрыв лигаментов), которые приводят не только к увлечению размера пор и связок, но и уменьшению пористости.

Высокие температуры могут позволить интенсифицировать процесс селективного анодного растворения, а расплавленные хлориды щелочных металлов устранить влияние окисления при электрохимическом процессе и

пассивации поверхности оксидом жертвенного металла. Следы оксидов, образующихся на поверхности исходных сплавов, могут быть легко растворены в расплавленных солях.

Широкий температурный интервал процесса требует изучения и с фундаментальной, физико-химической точки зрения, так как режим перколяции, очевидно, должен иметь верхний температурный порог существования би-непрерывной структуры. Нетрудно предсказать, что выше некоторой температуры поры становятся изолированными и би-непрерывность утрачивается. Другими словами, происходит трансформация материала из тела с открытой в тело с закрытой пористостью с последующим залечиванием изолированных пор.

В ИВТЭ УрО РАН сравнительно недавно были осуществлены эксперименты по получению пористых золота, меди и серебра в расплавленных солях [123]. Полученные пористые би-непрерывные структуры отличались от тех, что были синтезированы в водных растворах при комнатных температурах размерами пор. При повышении температуры размеры пор конечной структуры достигали величину порядка нескольких микрон. Эти процессы тесно связаны с термической обработкой металла во время получения пористой структуры или с активацией процессов рекристаллизации. Если посмотреть на типичные температуры начала рекристаллизации, которые в большинстве случаев для металлов лежат около $0,4T_m$, где температура плавления выражена в Кельвинах [16], то увеличение размеров пор и лигаментов не удивительны, а скорее закономерны.

С точки зрения фундаментальной науки изучение процессов образования пористых структур при деаллоинге, новые экспериментальные данные о величине потенциалов, поведении динамических токовых кривых, морфологии пористого продукта, химическом и фазовом составе получающихся нанопористых металлов в широком диапазоне температур, который предоставляют расплавленные соли, представляет собой новую перспективную область физико-химических исследований. Важно, что вопросы, чаще всего адресуемые к физической химии (температурные условия получения, термодинамика, кинетика), направлены на решение задач материаловедения – получение нанопористых металлов.

Еще одной важной задачей становится изучение особенностей окисления нанопористых структур уже на воздухе после получения, особенно, для таких металлов как железо.

1.4 Постановка задачи и цели исследования

Нанопористые металлы являются сравнительно новым классом материалов с многообещающими перспективами применения в самых различных областях.

Особый подкласс составляют пористые нано- и микроструктуры, получаемые посредством деаллоинга (селективное анодное растворение менее благородного металла), которые имеют непрерывный каркас лигаментов (ligaments) с определенными характерными размерами, который может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрон, а также открытую пористость с протяженными каналами [1, 2].

В настоящее время имеются данные о влиянии отношения температуры деаллоинга к точке плавления того металла, который получают в пористом состоянии [13]. Уже сейчас возникло общее понимание, что чем меньше указанное отношение, тем меньше будет средний размер лигаментов и пор.

В данной работе ставятся задачи получения нанопористых металлов посредством электрохимического деаллоинга в расплавленных солях. Такой выбор продиктован тем, что деаллоинг в расплавленных солях может стать достаточно новой областью и фундаментальных (физико-химических, электрохимических и т.д.), и прикладных исследований. Понимание физико-химических и электрохимических основ процесса необходимо для их будущего управления и создания на этой основе инновационных нанотехнологий и материалов. Естественно, что влияние температуры на формирование пористых структур из сплавов различного состава является в данном контексте важнейшим вопросом физической химии.

Целями настоящего исследования являлось:

1. Исследование температурных и электрохимических условий деаллоинга

сплавов Fe-Mn и Pd-In в расплавленных хлоридах щелочных металлов для получения нанопористых металлов;

2. Описание структуры, морфологии, фазового состава полученных микро- и нанопористых металлов, а также их физико-химических свойств.

Для достижения целей были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка методики электрохимического деаллоинга в контролируемой инертной атмосфере в среде расплавленных солей;

2. Получение nano- и микропористого железа из ферромарганца различного состава посредством селективного анодного растворения при повышенных температурах;

3. Синтез наноструктур перспективных интерметаллидов Pd₂In и Pd₃In при электрохимическом деаллоинге интерметаллида PdIn при различных температурных и временных условиях;

4. Описание многообразия получающихся пористых металлических структур и их физико-химических свойств (РФА, СЭМ, каталитическая активность, особенности окисления и магнетизм в случае железа, цитотоксичность нанопористого слоя железа).

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ

В этой главе рассмотрены следующие вопросы:

1. Приготовление сплавов прекурсоров;
2. Очистка и приготовление солевых композиций для последующего анодного селективного растворения;
3. Конструкционные особенности трех-электродной электрохимической ячейки для проведения деаллоинга;
4. Аттестация исходных образцов и поверхности нанопористых металлов посредством РФА и СЭМ (в том числе химический анализ);
5. Описание методов изучения физико-химических свойств полученных образцов.

Поскольку для проведения исследований по селективному анодному растворению были выбраны сплавы Fe-Mn и PdIn, большая часть экспериментов относится к приготовлению сплавов прекурсоров посредством сплавления компонентов в высокотемпературных печах в инертной атмосфере. В случае сплавов PdIn дополнительно была рассмотрена возможность индиевых покрытий на палладии в качестве прекурсора для проведения деаллоинга в солевых смесях.

2.1 Синтез образцов Fe-Mn

Для исследования были выбраны образцы сплавов FeMn с различным содержанием марганца: Fe₅₀Mn₅₀, Fe₃₀Mn₇₀, Fe₇₀Mn₃₀. Подобные составы выбраны не случайно, так как целью было получение перколяционных би-непрерывных структур. Использование сплавов с большим (70 ат. %) и меньшим (30 ат. %) содержанием марганца по отношению к эквиатомному составу, также было интересно, чтобы выяснить вопрос о примерном диапазоне концентраций, который позволяет провести перколяционный деаллоинг при высоких температурах.

Для изготовления образцов были использованы навески карбонильного железа (не менее 97% металлического железа) и электролитического марганца (не менее 99,8% металлического марганца). Для получения заданного состава порошки в требуемых пропорциях взвешивались, перемешивались, а затем помещались в алундовый тигель.

Сплавление порошков до гомогенного расплава происходило в печи Таммана при $T \approx 1500$ °С. Для того, чтобы уменьшить содержание кислорода в сплаве и минимизировать испарение марганца, процесс контролировали непрерывным продуванием аргона (99.998%) вблизи расплава. После гомогенизации расплава в течение 60 минут производили забор расплавленной смеси в кварцевые трубки длиной 400 мм и диаметром 5 мм и охлаждали на воздухе при комнатной температуре. В результате внутри трубок получался твердый сплав с заданным содержанием марганца. Ферросплавы были получены в Институте Metallургии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Полученные стержни подвергали механической резке на образцы длиной 25 мм и диаметром 4 мм. После этого определяли химическое содержание элементов в полученных образцах посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, отмечены точки и область определения химического анализа (рис. 2.1).

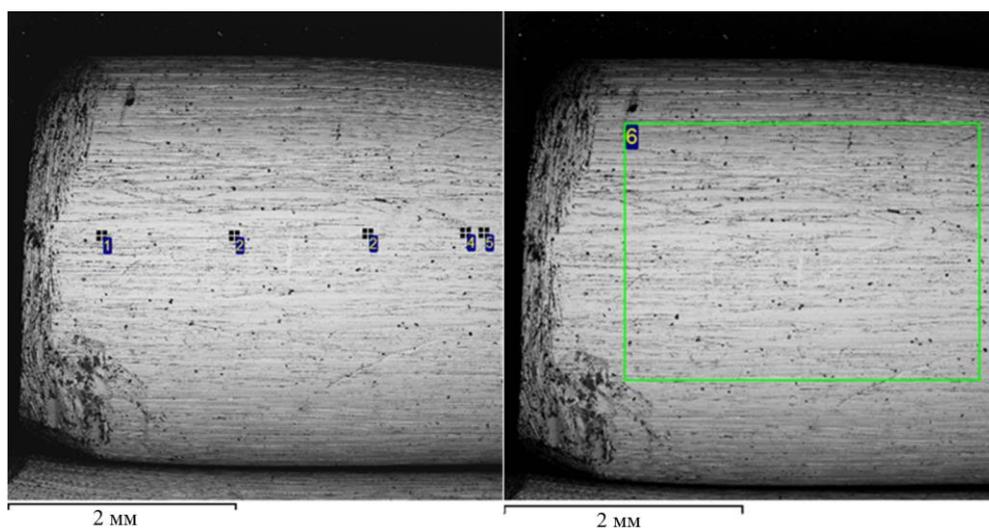


Рисунок 2.1 – СЭМ изображение образца с точками, где выполнялся EDS

В таблице 2.1 представлены результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца Fe-Mn с заданным содержанием марганца 30 ат. %.

Таблица 2.1 – Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца, химический состав в ат. %

Спектр	Al	Si	Mn	Fe
1	0,10	0,12	32,46	67,32
2	0,07	0,12	30,87	68,94
3	0,12	0	29,87	70,01
4	0	0,10	27,67	72,23
5	0,21	0,08	33,88	65,83
6	0,18	0,25	30,34	69,23

Из таблицы видно, что, в целом, соотношение железа и марганца близко к заданному, примесь алюминия в образце образовалась из-за синтеза сплава в алундовом тигле, а небольшая примесь кремния - вследствие обработки образца наждачной бумагой.

На рисунке 2.2 представлено СЭМ изображение образца и отмечены точки, в которых был осуществлен энергодисперсионный рентгеновский анализ сплава-прекурсора Fe-Mn с заданным содержанием марганца 50 ат. %.

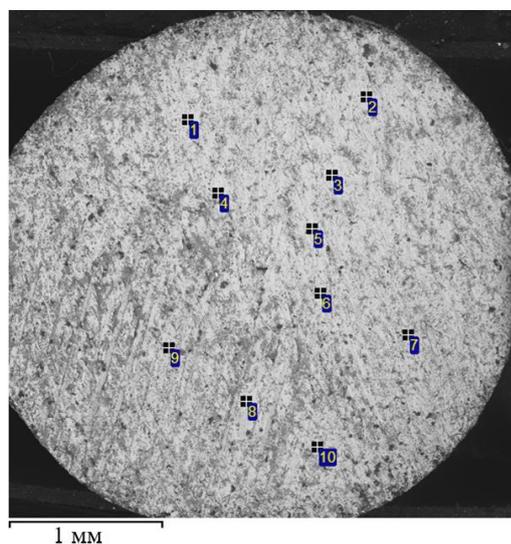


Рисунок 2.2 – СЭМ изображение образца с точками, где выполнялся EDS

Из таблицы 2.2 видно, что и в этом случае полученный состав оказался близким к заданному, при этом видны примеси алюминия и кремния, что связано с алундовым тиглем в качестве контейнера для расплава и обработкой образца наждачной бумагой.

Таблица 2.2 – Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца, химический состав в ат. %

Спектр	Al	Si	Mn	Fe
1	0,35	0,23	50,34	49,08
2	0	0	49,92	50,08
3	0	0,3	50,97	48,73
4	0	0	50,32	49,68
5	0,48	0,29	50,07	49,16
6	1,19	0,29	51,09	47,43
7	0,23	0,36	50,78	47,62
8	0	0	49,87	50,13
9	0,22	0,47	51,38	47,93
10	1,22	1,79	50,39	45,51

На рисунке 2.3 СЭМ изображение образца Fe-Mn и энергодисперсионный рентгеновский анализ с отмеченными точками и областью на сплаве-прекурсоре с заданным содержанием марганца 70 ат. %.

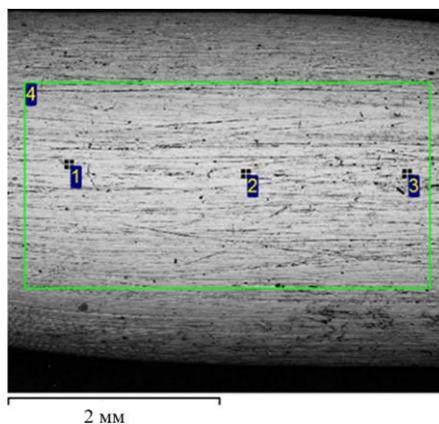


Рисунок 2.3 – СЭМ изображение образца с точками, где выполнялся EDS

В таблице 2.3 приведены результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца Fe-Mn с заданным содержанием марганца 70 ат. %.

Таблица 2.3. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца, химический состав в ат. %

Спектр	Al	Si	Mn	Fe
1	0,14	0,17	69,88	29,81
2	0,10	0,07	68,53	31,3
3	0,14	0	70,10	29,76
4	0,25	0,12	69,34	30,29

Из таблицы 2.3 видно, что полученный состав практически полностью соответствует заданному. При этом вновь видны следы алюминия и кремния.

Полученные прекурсоры образцов ферромарганца были исследованы РФА (K_{α} медное излучение), таким образом был определен фазовый состав образцов ферромарганца. Результаты рентгеновского фазового анализа приведены на рисунке 2.4.

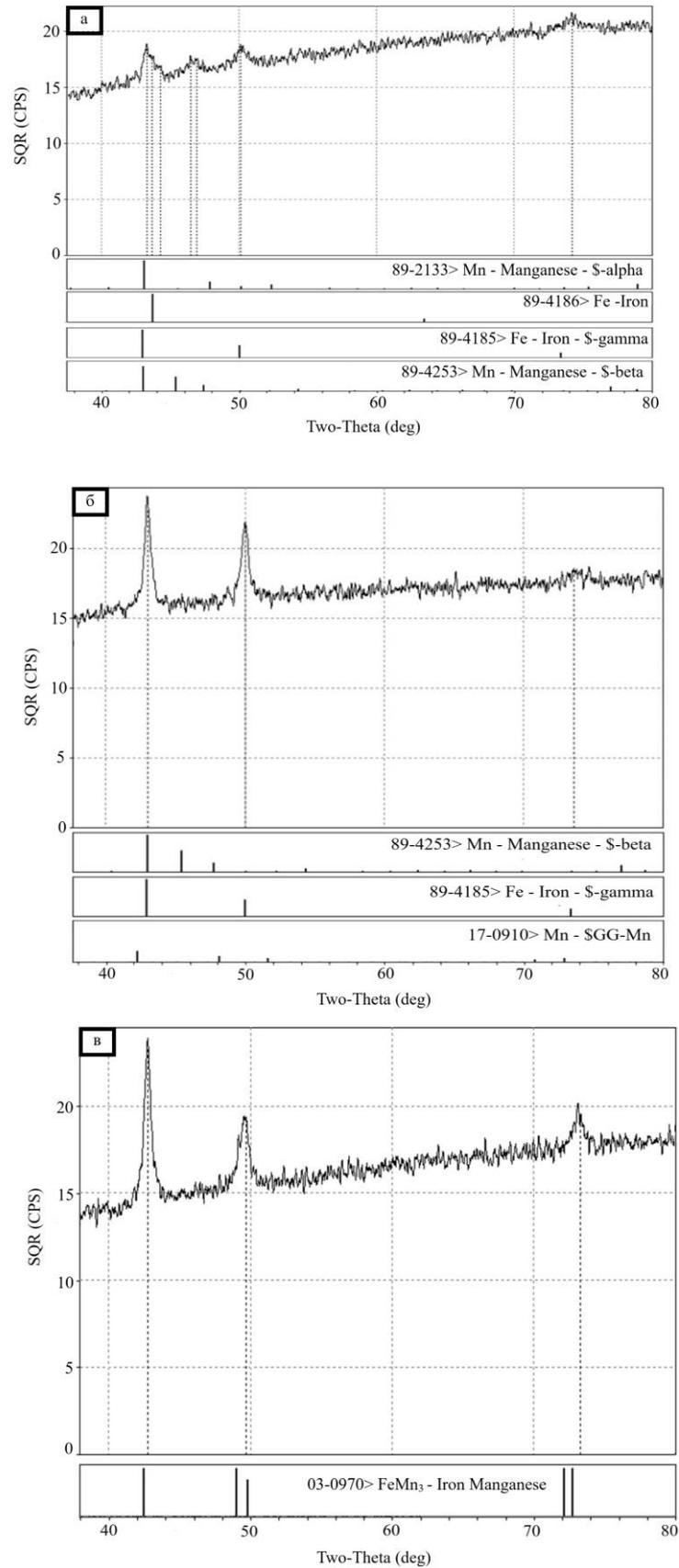


Рисунок 2.4 – Дифрактограммы образцов Fe-Mn: а) 30 ат. % марганца; б) 50 ат. % марганца; в) 70 ат. % марганца

Из рисунка 2.4 видно, что интенсивности и положения рефлексов во всех случаях сооответствуют ГЦК-твёрдому раствору Fe-Mn.

Перед экспериментами полученные образцы шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости до появления зеркального отражения. После шлифовки образцы отмывали в дистиллированной воде, затем в спирте и приваривали к токоподводу из нержавеющей стали.

2.2 Синтез образцов PdIn

2.2.1 Литой образец

Литые образцы PdIn были изготовлены в Институте металлургии им. А.А. Байкова АН СССР, г. Москва. Образцы сплава PdIn выплавляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере очищенного инертного газа аргона. Навески индия (кусочек) и палладия в виде пластинок размером 0,5x5x10 мм загружали в высокий цилиндрический алундовый тигель, его помещали в печь, затем печь вакуумировали до 200 °С, затем рабочее пространство заполняли очищенным аргоном и продолжали нагревать тигель до 1300 °С - на 15 °С выше температуры конгруэнтного плавления интерметаллида PdIn. После 2-часовой выдержки сплава в жидком состоянии температуру в печи понижали до 1000 °С и проводили диффузионный отжиг твёрдого сплава в течение 24 часов для выравнивания состава. Таким образом, кусочки твёрдого палладия достаточно быстро растворялись в жидком индии, не было необходимости нагревать сплав выше температуры плавления палладия (1552 °С), чтобы исключить потери индия в газовую фазу.

Сплав извлекали из тигля путём разрезания последнего абразивным кругом. От образца отрезали таблетку диаметром 12 мм, шлифовали, полировали и аттестовали металлографическим химическим и СЭМ-анализом шлифа. Был определен его состав (масс.%) Pd₄₄In₅₆. Уникальность сплава β-PdIn в том, что в пределах области гомогенности его цвет меняется от лимонно-жёлтого (52 % In) до

золотого (45% In) и тёмно-сиреневого (42% In) [124]. Таким образом, по цвету сплава можно приближенно оценивать его состав.

Полученные образцы аттестовались посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в ИВТЭ УрО РАН, с точками, где выполнялся анализ (рисунок 2.5).

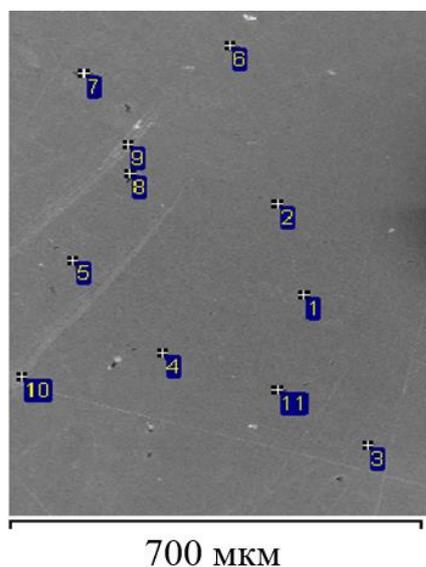


Рисунок 2.5 – СЭМ изображение образца PdIn с точками, где выполнялся EDS

В таблице 2.4 приведены результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа литого образца PdIn.

Таблица 2.4 – Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца PdIn, химический состав в ат. %

Спектр	Pd	In
1	2	3
1	46,19	53,81
2	47,09	52,91
3	48,56	51,44
4	48,89	51,11
5	46,03	53,97
6	46,23	53,77
7	45,61	54,39

1	2	3
8	47,77	52,23
9	48,13	51,87
10	46,80	53,20
11	46,98	53,02

Из таблицы видно, что выплавленный образец PdIn близок к эквиполному.

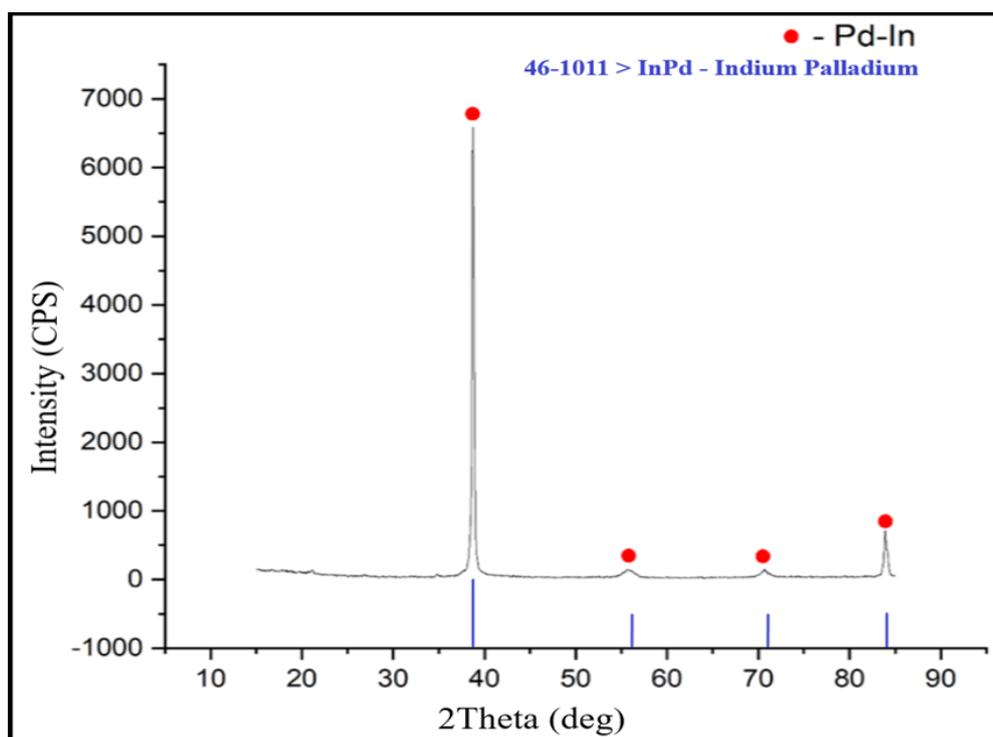


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма литого образца PdIn

Рентгеновский фазовый анализ (рисунок 2.6) показал, что полученный образец соответствует фазе β -PdIn.

2.2.2 Термодиффузионный синтез палладий-индиевых покрытий на палладии

В 1979 году в Институт электрохимии УНЦ АН СССР был разработан новый металлический материал, который представляет собой пластичную основу из

палладия, на которую методом транспортной реакции в расплавленном солевом электролите и твердофазной диффузии нанесено покрытие из фазы β -PdIn. Теория метода изложена в [125]. Образец палладия подвешивался в расплавленном электролите состава (масс. %): 37,0 Li₂O + 55,0 B₂O₃ + 8,0 In₂O₃ над жидким индием и выдерживался в атмосфере аргона в таком положении при 800 °С в течение 3 часов. За это время сформировался слой покрытия из фазы β -PdIn толщиной 46±3 мкм. Электролит легко отмывался дистиллированной водой. Цвет покрытия – золотой с красноватым оттенком.

Для полученных индиевых покрытий на палладии был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ в ИВТЭ УрО РАН (рисунок 2.7). Из рисунка видно, что полученное покрытие достаточно однородно, но имеет темные включения.

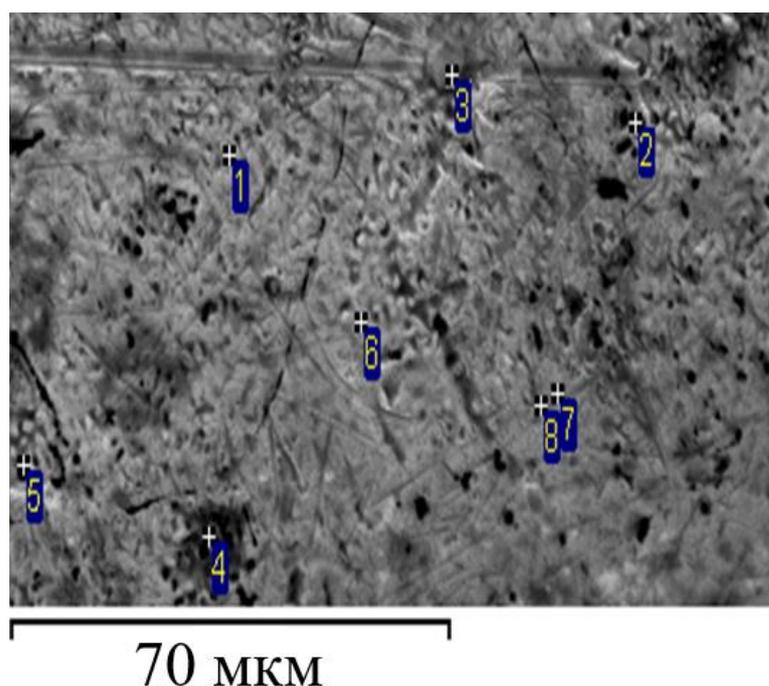


Рисунок 2.7 – СЭМ изображение палладия с индиевым покрытием подвергнутого энергодисперсионному рентгеновскому анализу (по точкам) образца Pd с индиевым покрытием

Таблица 2.5 – Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа образца PdIn, химический состав в ат. %

Спектр	C	Pd	In
1	-	47,56	52,44
2	7,17	42,71	50,12
3	2,16	46,17	51,67
4	16,33	44,72	38,95
5	5,11	46,78	48,11
6	-	47,91	52,09
7	-	45,45	54,55

Из таблицы 2.5 видно, что содержание индия на поверхности отвечает составу PdIn.

РФА полученного образца палладия с индиевым покрытием (рисунок 2.8.) указывает на фазу β -PdIn. По характерным перепадам рефлексов видно, что образец неоднороден по толщине покрытия, которое составляло менее 50 мкм. Это приводит к небольшому смещению по положению и интенсивности рефлексов.

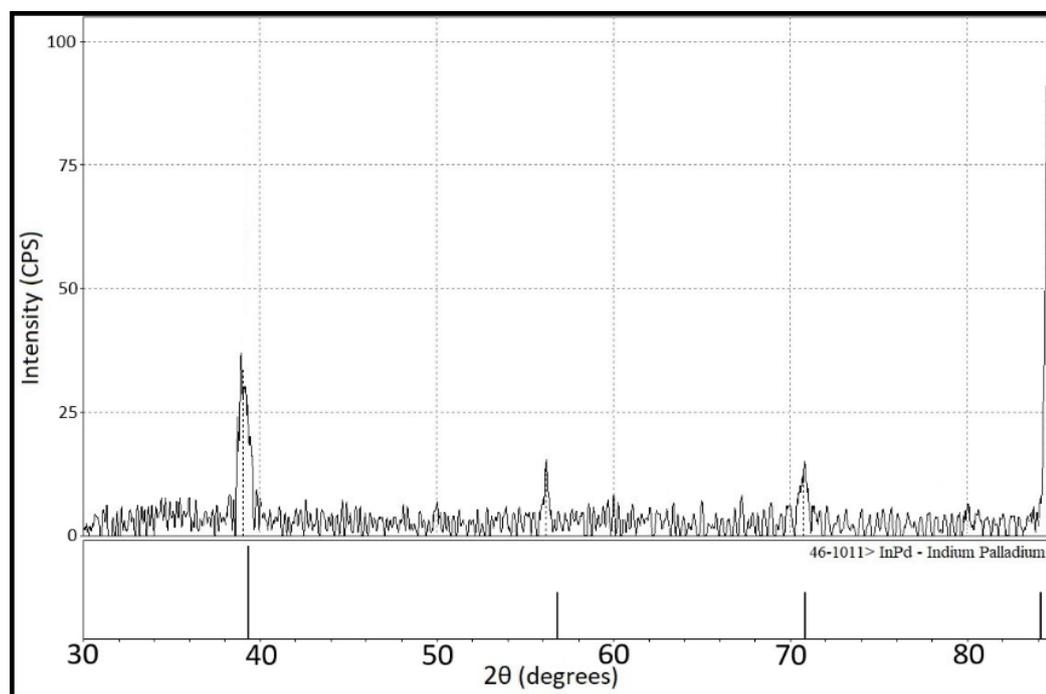


Рисунок 2.8 – Дифрактограмма образца палладия с индиевым покрытием

Образцы для селективного анодного растворения представляли из себя пластины толщиной 2 мм, высотой 10 мм, шириной 5 мм. Подготовленные образцы

подвешивались на молибденовую проволоку диаметром 1 мм и подвергались селективному анодному растворению. После деаллоинга образцы отмывались в дистиллированной воде от остатков соли в ультразвуковой ванне, а затем сушились ацетоном.

2.3 Подготовка исходных галогенидных смесей щелочных металлов солевых растворителей

В качестве солей-растворителей использовали эвтектические NaCl-KCl-CsCl ($T_m=480$ °C), LiCl-KCl ($T_m=352$ °C) и эквимольная NaCl-KCl ($T_m=650$ °C) смеси хлоридов щелочных металлов. Данные солевые смеси получали из индивидуальных хлоридов щелочных металлов марки ХЧ: хлорид натрия ($T_m=806$ °C), хлорид калия ($T_m=777$ °C), хлорид цезия ($T_m=646$ °C) и хлорид лития (марка Ч) ($T_m=605$ °C).

Исходные смеси хлоридов щелочных металлов готовили следующим образом: индивидуальные хлориды щелочных металлов сушили под вакуумом в специальных кварцевых ячейках при температуре 300 °C на протяжении 3 часов.

После вакуумной сушки соль расплавляли для чего температуру поднимали выше температуры плавления индивидуальной соли на 50 °C. Далее, ячейку с солью заполняли аргоном и производили барботирование расплава хлороводородом в течение 3 часов. Данную процедуру производили с целью удаления оксидных либо гидроксидных примесей с последующим превращением их в хлориды. Для завершающего удаления хлорирующих агентов, непосредственно растворенных в индивидуальной соли, производили вакуумную отгонку на протяжении 1 часа. Затем расплавы сливали в чистые тигли из углерода.

Для приготовления эвтектических и эквимольных смесей брали навески индивидуальных хлоридов щелочных металлов, очищенных и переплавленных вышеупомянутым образом: NaCl-KCl ($\text{NaCl}_{44}\text{-KCl}_{56}$), NaCl-KCl-CsCl ($\text{NaCl}_{15.6}\text{-KCl}_{16.5}\text{-CsCl}_{68.5}$), LiCl-KCl ($\text{LiCl}_{44}\text{-KCl}_{56}$).

Навески помещали в специальную кварцевую ячейку и сплавляли при нагреве выше температуре плавления на 50 °С, затем через расплав пропускали хлороводород в течение 1 часа и в дальнейшем выдерживали под вакуумом для удаления из расплава хлорирующего агента. После расплав сливали в чистые углеродные тигли. Солевые смеси, содержащие хлорид лития, хранили в атмосфере азота.

Хлороводород для очистки солей получали с помощью взаимодействия хлорида аммония и концентрированной серной кислоты. Получившийся в ходе данной реакции HCl пропускали через склянку Тищенко (рисунок 2.9), содержащую концентрированную серную кислоту для очистки от влаги хлорагента. Для создания инертной атмосферы в ходе экспериментов применялся аргон чистотой 99,998%. Ячейки, капилляры, тигли, аналитическую посуду предварительно промывали дистиллированной водой и помещали в сушильный шкаф при температуре 160-180 °С. На рисунке 2.9 приведена принципиальная схема лабораторной установки хлорирования хлороводородом для очистки солей от влаги.

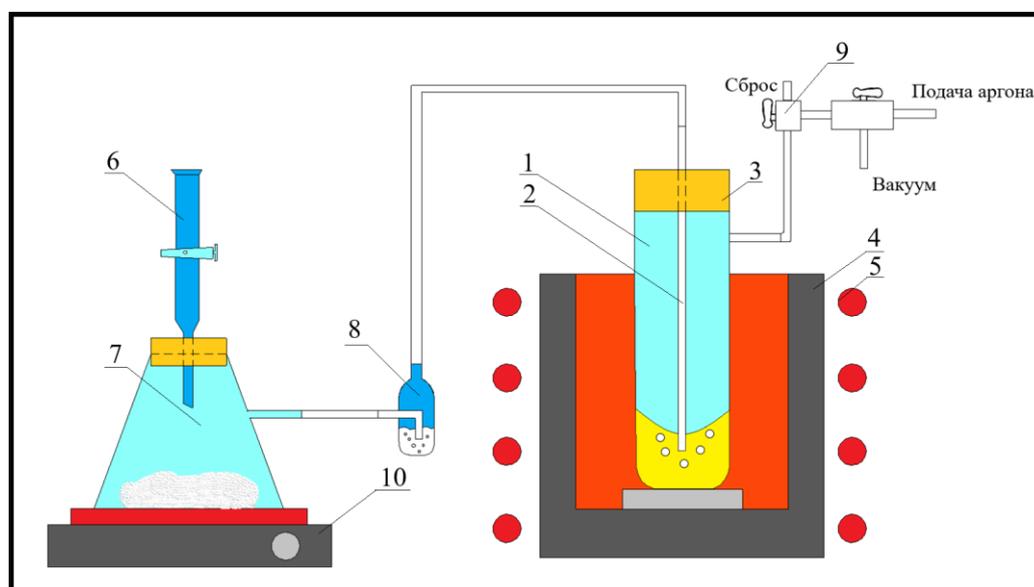


Рисунок 2.9 – Схема лабораторной установки для хлорирования солевых расплавов: 1 – круглодонная кварцевая ячейка с расплавленной солевой смесью; 2 – кварцевый капилляр для барботажа HCl ; 4 – блок для термостатирования; 5 – силиловые нагревательные элементы; 6 – делительная воронка с

концентрированной серной кислотой; 7 – колба Бунзена, на дне которой размещен хлористый аммоний; 8 – барботер с концентрированной серной кислотой для улавливания влаги; 9 – система кранов для создания вакуума, подачи аргона, сброса газов из ячейки; 10 – лабораторная плита

Данная методика обеспечивает получение гомогенных солевых расплавов, которые не содержат оксидные или оксихлоридные примеси, что впоследствии подтвердилось экспериментально по отсутствию каких-либо пассивационных процессов при деаллоинге.

Покажем, почему пришлось прибегнуть к такому методу очистки солевых смесей. На рисунке 2.10 приведены результаты микроскопии поверхности после деаллоинга без тщательной очистки солей.

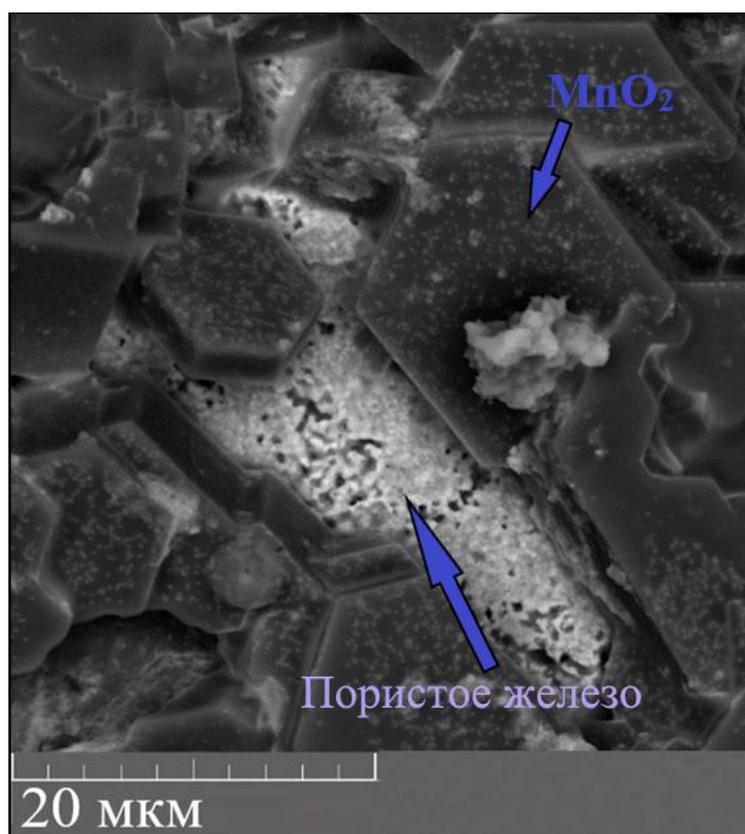


Рисунок 2.10 – Образец Fe-Mn после селективного анодного растворения в эвтектике NaCl-KCl-CsCl (неочищенной по методике)

Из рисунка 2.10 видно, что пористая структура начала формироваться, но поверхность закрылась оксидом марганца (MnO_2), который не удалось разрушить и растворить после эксперимента при комнатной температуре даже посредством ультразвуковой обработки в дистиллированной воде.

2.4 Электрохимическая ячейка и проведение эксперимента

Электрохимические эксперименты проводили в силитовой печи сопротивления в трехэлектродной ячейке, состоящей из круглодонной кварцевой колбы в атмосфере аргона, дополнительно очищенном от влаги посредством прогонки аргона через цеолиты и фильтра для улавливания кислорода.

Особое внимание было уделено выбору материалов, устойчивых в агрессивной среде расплавленных солей при высоких температурах. В электрохимической ячейке использовали кварцевую круглодонную колбу в качестве контейнера для расплавленной соли, молибденовый электрод (катод) в виде проволоки диаметром 3 мм был выполнен в виде пружинки, и, таким образом, обвивал образец вокруг для равномерного удаления из сплава менее благородного металла, платиновую проволоку толщиной 1 мм в качестве квазиэлектрода сравнения. Анодом и, одновременно, рабочим электродом, в данной ячейке являлся образец из предварительно подготовленного сплава Fe-Mn или PdIn, подробная схема электрохимической ячейки приведена на рисунке 2.11.

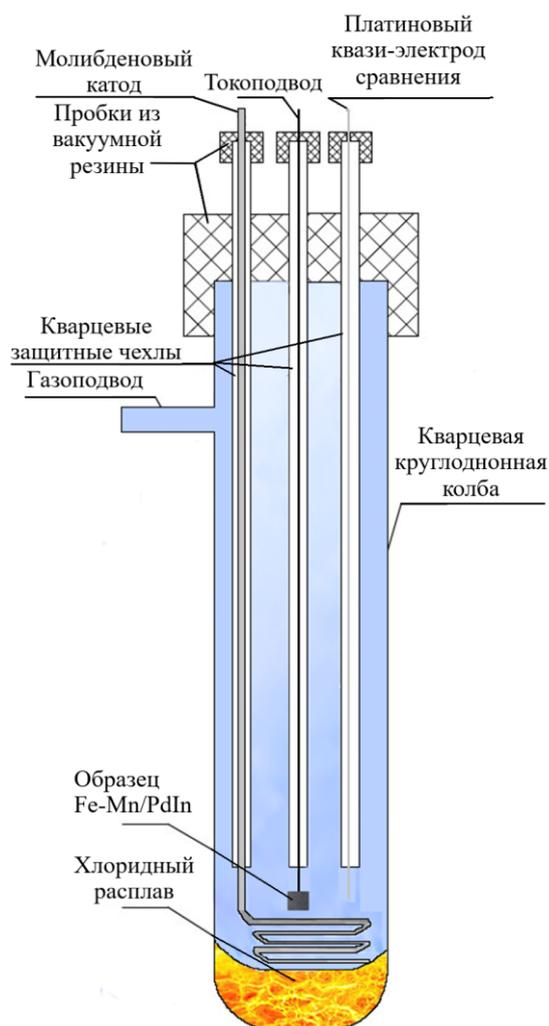


Рисунок 2.11– Схема экспериментальной ячейки. Электроды в поднятом состоянии. Токоподвод в случае с Fe-Mn служила нержавеющей сталь, в случае с PdIn молибденовая проволока

Все эксперименты проводились в расплавах солей при различных температурах, лежащих в диапазоне 400-700 °С в атмосфере аргона.

В кварцевую круглодонную колбу загружали примерно 30 грамм предварительно подготовленной и измельченной смеси хлоридов. Расплавление смеси проводили под вакуумом. После расплавления и гомогенизации смеси в течение 60 минут, в расплав погружали электроды и заполняли электрохимическую ячейку очищенным и высушенным аргоном для проведения исследований. Для стабилизации потенциалов и начала выделения ионов, а также для выравнивания

по температуре образца и расплава, образцы выдерживались в расплавленной смеси в течение 30 минут.

После этого регистрировались циклические вольтамперные кривые с помощью потенциостата/гальваностата BioLogic-SP50 для определения характеристических точек, которые потенциально интересны для проведения деаллоинга в перколяционном режиме. Отметим, что определение обратимого или равновесного потенциала выделения металлов не входило в задачу исследования, так как все равно пришлось бы искать перенапряжение, достаточное для выполнения задачи по получению пористого материала. Поэтому был сформулирован эквивалентный, но более простой критерий выбора потенциалов деаллоинга: при этом потенциале анодная ветвь ЦВА-кривой должна была демонстрировать заметный ток, а также демонстрировать локальный максимум (хоть и размытый).

Для сплавов Fe-Mn регистрировались ЦВА-кривые с добавлением катион содержащей соли $MnCl_2$, которая способствовала лучшему проявлению анодного пика, а также исключала эффекты катодной деполяризации на малых временах (рисунок 2.12) [126]. Здесь имеется ввиду достижение потенциалов выделения щелочных металлов на катоде. Для наиболее типичных случаев, разность потенциалов выделения натрия и марганца на катоде, например, составляет порядка 1.5 В, для калия, лития она увеличивается почти до 2-х В.

Из рисунка 2.12 видно изменение потенциала при повышении температуры. Для ферромарганца эвдиатомного состава при 400 °С выбранный потенциал составлял -0.05 В, при 500 °С – 0 В, а для 600 °С потенциал был +0.015 В.

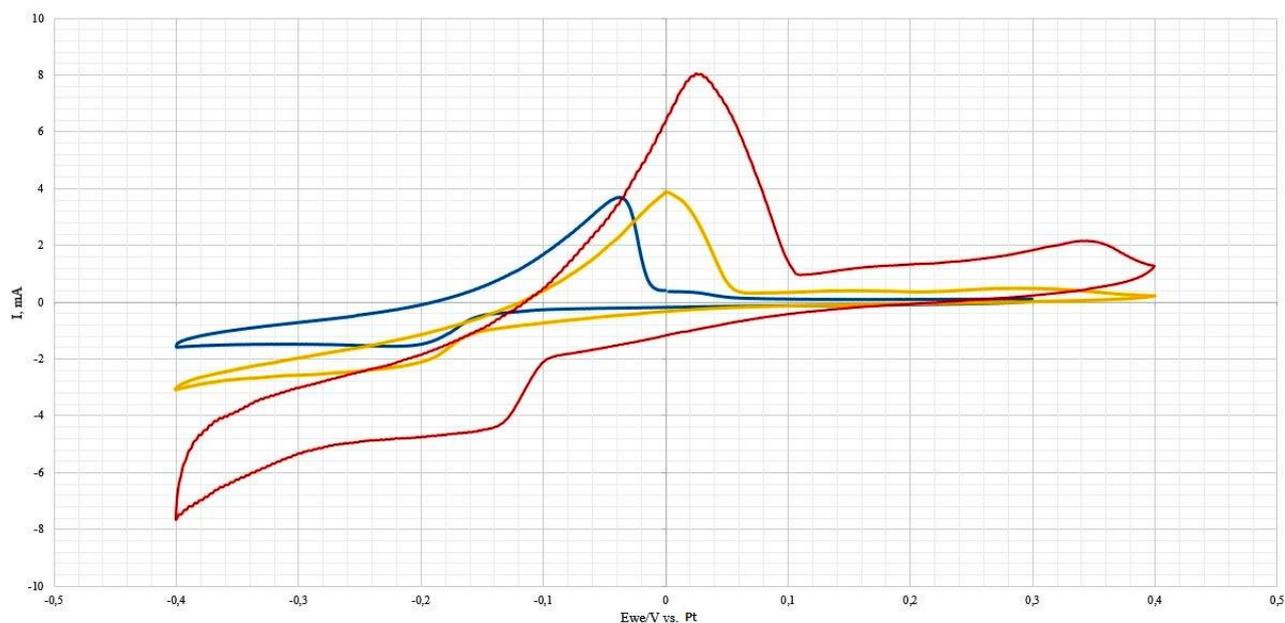


Рисунок 2.12 – Циклические вольтамперограммы: синие, желтые и красные кривые соответствуют 400°C, 500°C и 600°C для образца Fe₅₀Mn₅₀, скорость развертки 0.2 В/с

Для случая сплавов PdIn соль индия не добавляли. Регистрация этой ЦВА кривой была проведена через 30 минут после погружения электродов в расплав. На примере сплава PdIn рассмотрим регистрацию характерной ЦВА-кривой и определения потенциала перенапряжения (рисунок 2.13).

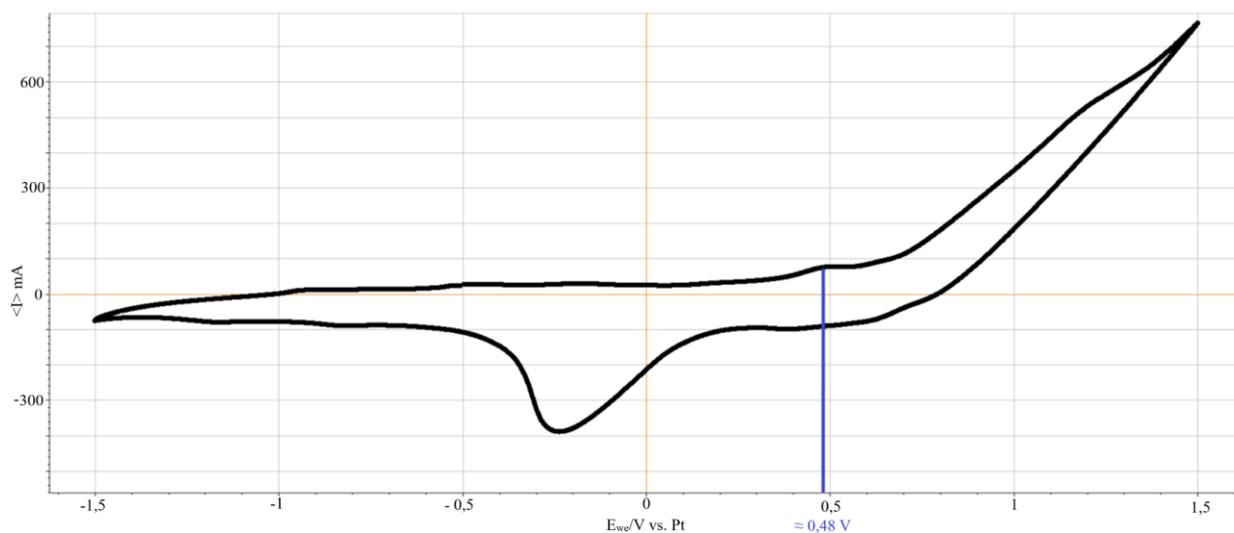


Рисунок 2.13 – Циклическая вольтамперная кривая образца PdIn, зарегистрированная в расплаве LiCl-KCl при температуре 450 °С, скорость развертки 0,2 В/с

Из рисунка 2.13 видно, что на одной ветви ЦВА-кривой в области приблизительно 0,5 В. имеется невысокий максимум, соответствующий примерно 100 мА. Эта сила тока приходится на часть пластинки PdIn, сечения 2x5 мм, погруженной в расплав на глубину 5 мм. На катодной ветке можно видеть минимум, приходящийся на -0,25 В. Из рисунка также видно, что наименьшее расстояние между катодной и анодной ветвями приходится на область потенциалов в окрестности 0,2 В. В задачу исследования входило определение области, где можно добиться большой начальной габаритной плотности тока. Эта область потенциалов лежит заметно правее 0,2 В. Плотность тока, соответствующая потенциалу анодного максимума равному 0,48 В, вполне соответствует той величине, которую выбирают при исследованиях деаллоинга в водных растворах. Поэтому этот потенциал и был выбран в качестве отправной точки при проведении потенциостатических экспериментов. Отметим, что разность потенциалов может быть еще больше, однако при слишком больших положительных потенциалах следует опасаться заметного выделения палладия и механического растрескивания образца.

Может возникнуть вопрос, почему в случае сплавов PdIn при измерении ЦВА-кривой в электролит не добавлялась соль индия. Это связано с тем, что анодное растворение индия проходит по реакции:



В результате добавление, например, трихлорида индия вряд ли помогло бы определить необходимый потенциал. Отметим, что точное определение обратимых потенциалов выделения индия составляет предмет отдельной электрохимической задачи.

В случае ферромарганца, электродная реакция окисления металлического марганца хорошо известна:



Поэтому добавление стабильной соли MnCl_2 не составило никаких проблем.

Добавим еще одно существенное замечание. Диапазоны температур, потенциалов, плотностей тока были основными вопросами экспериментального исследования по получению нанопористых металлов. Заключение о том, приводят ли те или иные условия к образованию нанопористых структур, может быть сделано только после проведения эксперимента – а posteriori – посредством сканирующей электронной микроскопии.

По завершении экспериментов по деаллоингу и охлаждению ячейки до комнатной температуры полученные образцы аккуратно отрезались алмазным диском от токоподвода в случае с образцами Fe-Mn. В случае с образцами PdIn снимались с молибденовой проволоки. Каждый образец тщательно отмывался в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде в течение 6 минут, а затем в ацетоне в течение 3 минут.

Для того, чтобы избежать преждевременного окисления пористых образцов железа и палладия, изготовленный материал хранился в азотной среде, но, по возможности, аттестовался в тот же день (или as-prepared).

2.5 Аттестация образцов

2.5.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия – самый важный и необходимый метод аттестации полученных пористых покрытий. Посредством сканирующей электронной микроскопии можно узнать не только об удачном эксперименте по получению пористости на образце, но и морфологию, структуру, химический анализ с поверхности, а также характерные размеры пор и лигаментов.

Все исследования по определению морфологии и химического состава поверхности полученных образцов проведены в ИВТЭ УрО РАН, ЦКП «Состав

вещества». Был использован растровый электронный микроскоп-система микроанализа с безазотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), оснащенный системой волнодисперсионного микроанализатора, шлюзовой камерой и устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments, Великобритания).

2.5.2 Рентгеновский фазовый анализ

РФА не менее важен для изучения полученной пористой поверхности, такой метод может не только показать, что эксперимент проведен успешно, и полученная структура не имеет остатков жертвенного металла, но и указать на наличие фаз, которые могли сформироваться после селективного анодного растворения (окисление поверхности, изменение металлической решетки). Для определения фазового состава полученных пористых образцов был использован автоматический рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, K_{α} медное излучение, исследования по фазовому составу проводились в ИВТЭ УрО РАН, ЦКП «Состав вещества».

2.5.3 Каталитическая активность пористых образцов железа в гетерогенной реакции Фентона

Гетерогенная реакция Фентона является довольно распространённой реакцией для изучения каталитической активности железа и его оксидов. В гетерогенной реакции Фентона катализатором является твердый материал, содержащий железо (Fe), например, оксиды железа, наночастицы на основе железа или материалы, пропитанные железом [127].

Оценка каталитической активности пористых образцов железа была проведена в отделе химического материаловедения УрФУ ИЕН (группа профессора д.х.н. Остроушко А.А.). Для изучения каталитической активности навеску изучаемого

материала 75 мг помещали в 10 мл 3 мкМ водного раствора красителя метилового оранжевого квалификации «х.ч.». После этого добавляли 0,25 мл 30 % пероксида водорода. Процесс разложения красителя при комнатной температуре контролировали по убыли оптической плотности раствора на длине волны 464 нм с помощью спектрофотометра Thorlabs CCS 100, укомплектованного оптоволоконным зондом Thorlabs Transmission Dip Probe TP22.

2.5.4 Каталитическая активность реакции водно-эмульсионной полимеризации скипидара нанопористых образцов железа и палладия

Каталитическая активность нанопористых образцов оценивалась на кафедре химии ФБГОУ ВО «Уральского государственного горного университета» к.т.н. Меньшиковым С. Ю. Каталитическая активность в реакции водоэмульсионной полимеризации скипидара является важным аспектом преобразования скипидара, побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности, в ценные продукты, такие как смолы, полимеры и другие химикаты. Скипидар, состоящий в основном из терпенов, таких как α -пинен и камфен, может подвергаться реакциям полимеризации с образованием более крупных молекул, имеющих различные промышленные применения [128].

Эмульсионную полимеризацию скипидара богатого альфа-пиненом (ТУ 13-0281078-36-89) проводили в кювете на 100 мл с магнитной мешалкой и термостатированием. Соотношение водной и органической части реакционной системы задавали 25:1. В водный раствор вводили 1-2 мл насыщенного раствора $K_2S_2O_8$ и начинали отсчет времени реакции. В реакционную среду вводили 0,3 г нанопористого металлического нанопористого Pd_2In-Pd_3In и нанопористого железного катализатора в виде таблетки. Затем добавляли 1,5 мл насыщенного раствора и начинали отсчет времени реакции. Процесс осуществляли без добавок эмульгаторов, что более удобно технологически, при 30 °С в течение 1,5 часов.

2.5.5 Термогравиметрический анализ нанопористого железа

Термогравиметрический анализ (ТГА), используемый для изучения изменения массы образца в зависимости от температуры или времени в контролируемой атмосфере. Он предоставляет ценную информацию о термической стабильности, составе и кинетике разложения различных материалов, включая полимеры, металлы, керамику и биологические образцы [129].

В эксперименте ТГА небольшое количество образца помещается в тигель и нагревается с контролируемой скоростью, обычно в диапазоне 1-20 °С/мин, в инертной (например, азот) или реактивной (например, воздух, кислород) атмосфере. При нагревании образец претерпевает различные физические и химические изменения, такие как испарение, сублимация, десорбция, окисление или разложение, что может привести к изменению массы. Изменение массы непрерывно регистрируется как функция температуры или времени, создавая термогравиметрическую кривую.

Термогравиметрические исследования проводились с помощью термоанализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter при скорости развертки 10 °С мин⁻¹ в Al₂O₃ тиглях в ИВТЭ УрО РАН к.х.н. С.В.Першиной.

2.5.6 Высокотемпературный РФА

Высокотемпературный рентгеновский анализ – это мощный аналитический метод, используемый для изучения структурных изменений и фазовых переходов материалов при повышенных температурах. Он сочетает в себе принципы рентгеновской дифракции с возможностью контролировать и изменять температуру образца во время эксперимента. Этот метод позволяет получить ценные сведения о кристаллической структуре, фазовых превращениях, тепловом расширении и стабильности различных материалов, таких как металлы, керамика, минералы и полимеры, в высокотемпературных условиях [130]. При повышении температуры образец может претерпевать структурные изменения, фазовые

переходы или химические реакции. В нашем исследовании эта методика была привлечена для изучения особенностей окисления, полученного нанопористого железа.

Предполагается, что подобный метод анализа в сочетании с данными ТГА сможет уточнить фазовые превращения, которые были зарегистрированы по приросту массы на образце.

Высокотемпературный рентгеновский фазовый анализ был проведен в содружестве с ИМЕТ УрО РАН под руководством с.н.с., к.х.н. Петровой С. А. Для исследования изменений фазового состава при нагреве от 30 °С до 900 °С со скоростью 0.1 град/с, шаг – 20 °С на воздухе был использован рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS. Время на съемку при одной температуре – 30 минут. Общее время эксперимента составило 24 часа.

2.5.7 Биологическая активность нанопористого железа

Биологическая активность нанопористого железа и его оксидов может быть изучена с различных точек зрения, таких как его антимикробная активность и биосовместимость. Например, оксиды железа продемонстрировали антимикробную активность против различных бактерий, грибов и вирусов. Это объясняется высвобождением ионов железа, генерацией реактивных форм кислорода и взаимодействием между поверхностью железа, и микроорганизмами [131, 132, 133].

Исследование биологической активности веществ проводили на первичной культуре дермальных фибробластов человека, выделенных в лаборатории клеточных культур Института медицинских клеточных технологий УрФУ, г. Екатеринбурга (группа исследователей к.б.н. М.В. Улитко). Оценку жизнеспособности и пролиферативной активности клеток проводили с помощью окраски витальным красителем трипановым синим и последующего подсчета живых и мертвых клеток с помощью гемоцитометра. Индекс жизнеспособности рассчитывали по формуле:

ИЖ=количество живых клеток/общее количество клеток 100%

Индекс пролиферации рассчитывали, как отношение числа выросших клеток к числу посаженных.

Клетки рассаживали в чашки Петри с образцами нанопористого железа в посевной дозе 1×10^5 кл/мл и культивировали в течение 72 часов в среде Игла MEM («Биолот»), с глутамином (1%), в присутствии 10% эмбриональной телячьей сыворотки («Биолот») и гентамицина (50 мг/л) при 37°C, в увлажненной атмосфере 5% CO₂.

2.5.8 Магнитные исследования образцов железа с нано- и микропористой структурой

Поскольку ферромарганец является антиферромагнетиком [134], то магнитные исследования в данной работе являются еще и подтверждением образовавшегося слоя чистого железа. При селективном анодном растворении удаляется марганец и образуется пористая структура железа, которая и может проявить ферромагнитные свойства.

Магнитные измерения проводились в ИФМ УрО РАН г. Екатеринбург (заведующим лабораторией прикладного магнетизма, к. ф.-м. н. М.А. Уйминым). При изучении магнитных свойств полученного нанопористого слоя железа на цилиндрической подложке из Fe-Mn применяли СКВИД-магнитометр MPMS-XL-5.

ГЛАВА 3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА ПОСРЕДСТВОМ ДЕАЛЛОИНГА ФЕРРОМАРГАНЦА

В данной главе описываются данные по структуре, морфологии и свойствах пористых образцов железа, полученных посредством селективного анодного растворения в расплавленных солях. Обсуждаются условия получения би-непрерывной пористой структуры при заданных потенциалах и в широком диапазоне температур. Описываются наблюдения и интерпретация морфологии пористых структур при различных температурах, составе исходного сплава-прекурсора, потенциалах и силе тока. Оценивается доля металлокаркаса и пористость. Кроме этого, обсуждаются полученные данные о функциональных свойствах пористых слоев железа:

- Возникновение ферромагнитного отклика (исходные сплавы антиферромагнетики);
- Каталитическая активность поверхности нанопористого железа в гетерогенной реакции Фентона;
- Наблюдение вискерообразования вюстита, образующихся при комнатной температуре уже после деаллоинга;
- Термогравиметрия и высокотемпературный рентгеновский фазовый анализ с той же скоростью развертки для описания особенностей окисления нанопористого железа;
- Предварительные результаты биологических исследований нанопористого образца железа.

В конце главы формулируются краткие выводы.

3.1 Ферромарганец эквимолярного состава

В литературе до наших работ по получению пористых структур железа из сплавов Fe-Mn [126, 135, 136] была известна всего одна работа, посвященная *химическому* деаллоингу Fe-Mn и Fe-Mn с диффузионным покрытием цинка [10]. В этой работе обсуждается селективное анодное растворение образца Fe-Mn и Fe-Mn-Zn (начальное содержание марганца 30 масс. %) в различных водных растворах (HCl, KNO₃). В случае с образцом Fe-Mn, в работе представлены свидетельства, что образовавшаяся структура скорее характерна для питтинговой коррозии поверхности, с размерами пор в районе 100-200 нанометров. Для того, чтобы получить би-непрерывную структуру авторами дополнительно была проведена оцинковка образца Fe-Mn и разработан четырёхступенчатый способ селективного анодного растворения, который включает в себя: 1. Оцинковка образца Fe-Mn; 2. Первый деаллоинг в водном растворе; 3. Термический отжиг в течение 24-48 часов; 4. Деаллоинг в растворе HCl в течение 4 часов.

Полученная структура, действительно, является локально би-непрерывной, с размерами пор и лигаментов от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон. Заметно, что такая концентрация марганца недостаточна для образования би-непрерывной структуры по всей поверхности образца. Кроме того, несмотря на ухищрения со стадиями отдельного отжига и цинкованием не удастся добиться хорошей однородности по составу и размеру кристаллитов.

Уже отмечалось, что интерес к ферромарганцу заключается еще и в том, что этот сплав может служить модельным при высокотемпературном деаллоинге в расплавленных солях, так как, обладает наиболее простым фазовым составом (твердые растворы замещения), а также вследствие изученности процессов начала рекристаллизации железа ($T_p = 450\text{ }^\circ\text{C}$) [16]. Поэтому одной из наших идей является изучение температурных условий деаллоинга и в непосредственной окрестности температуры T_p , и заметно выше, вплоть до $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Поскольку экспериментальных данных по селективному анодному растворению различных сплавов в расплавленных солях на момент постановки задачи практически не было, а по сплаву Fe-Mn вообще не существовало, то многие условия эксперимента (температура, сила тока, время проведения деаллоинга,

высокотемпературный электролит) подбирались эмпирически. Оценки электродных потенциалов и допустимых плотностей тока основывались на многочисленных работах по электрохимическому получению нанопористых металлов в водных растворах. Например, выбор потенциала и перенапряжения для удаления жертвенного металла хорошо описаны в работах Сиерадски и т.д. [1, 121, 122]. Стоит отметить, что в расплавленных солях область электрохимических потенциалов не ограничивается небольшим окном, как в случае с водными растворами, в которых может происходить и катодная, и анодная пассивация поверхности вследствие электрохимических реакций с участием молекул воды. Скорее всего, именно поэтому, электрохимический деаллоинг ферромарганца в водных растворах не был осуществлен ранее.

В чем же преимущество использования хлоридов щелочных металлов в качестве электролитов? Во-первых, такой электролит не содержит растворителей, то есть, других веществ способных вступать в химические взаимодействия с продуктами электролиза на аноде или катоде. Во-вторых, химическая устойчивость ионов Cl^- , Me^+ обусловлена их заполненными электронными оболочками, которые имеют конфигурации инертных элементов $\text{Li}^+ - \text{He} (1s^2)$, $\text{Na}^+ - \text{Ne} (2s^2 2p^6)$, K^+ , $\text{Cl}^- - \text{Ar} (3s^2 3p^6)$. Потенциалы выделения щелочных металлов на катоде много выше, чем потенциал выделения марганца. В результате каких-либо пассивационных явлений от указанных ионов на катоде или аноде, ожидать не приходится.

Благодаря этому можно варьировать потенциал деаллоинга в расплавленной соли, начиная от обратимого электродного потенциала более электроотрицательного компонента и далее. Однако полезно иметь ввиду верхнюю границу – потенциал выделения более электроположительного металла, так как по условиям задачи требуется добиться высокой селективности растворения. Очевидно, что при таких вариациях разности потенциалов могут быть синтезированы различные по морфологии пористые структуры. Другими словами, можно задавать то или иное перенапряжение для интенсификации процесса селективного анодного растворения электроотрицательного металла в

потенциостатическом режиме и экспериментально подбирать температурные условия для получения би-непрерывной нанопористой структуры.

Ферромарганец эквиатомного состава, очевидно, выбран из-за возможности достичь режима перколяции наиболее просто в одну стадию, используя расплавленные соли при повышенной температуре. Сплав железа и марганца с заданным содержанием жертвенного металла в районе 50 ат. % очень интересен для изучения и с академической точки зрения. С одной стороны, этот сплав никогда ранее не изучался ни в одном водном электролите в силу очевидных экспериментальных трудностей, связанных с окислением выделяющегося марганца и опасениями быстрой пассивации поверхности. С другой стороны, твердые растворы ферромарганца на базе ГЦК-решетки подобны сплавам благородных металлов, например, Ag-Au, для которых имеется большое число работ по электрохимическому деаллоингу. С точки зрения геометрии, задачи узлов в теории перколяции, этот эквиатомный состав заведомо интересен для получения би-непрерывной структуры [1].

Благоприятным условием является также достаточная разность потенциалов выделения между марганцем и железом, которая удовлетворяет требованию селективности. В хлоридных солевых расплавах эта разность составляет величину приблизительно в 500 мВ [137]. Это означает, что отношение концентраций ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в электролите в равновесии должно составлять величину порядка 10^8 , то есть, при таких условиях остаточное содержание марганца в сплаве в конце деаллоинга должно становиться малым, и, наоборот, в электролите содержание ионов железа будет стремиться к нулю [138].

Для изучения деаллоинга этого сплава был выбран широкий температурный диапазон от 400 °С до 700 °С, который обеспечивался подбором различных расплавленных солевых смесей, начиная от самой простой NaCl-KCl и заканчивая наиболее сложной в подготовке эвтектикой LiCl-KCl.

Почему катионный состав хлоридных смесей не должен сильно влиять на средний размер пор при анодном растворении? Во-первых, хорошо известно, что кинетика анодного растворения сплава через гладкую плоскую поверхность по

Пикерингу и Вагнеру определяется только диффузией атомов жертвенного металла из объема сплава к этой плоскости [139]. Таким образом, электролит не может повлиять на диффузию атомов металла в объеме сплава. Во-вторых, образование пор и характерный масштаб шероховатости поверхности определяется диффузией оставшегося металла (более электроположительного) по поверхности. Средний размер пор определяется размером площадки поверхности, которую атомы металла могут преодолеть в единицу времени. Теоретически катионный состав может повлиять на движение этих атомов, приводя к некоторым нюансам морфологии пористого слоя, однако средний размер пор с катионным составом меняться не должен.

Примем логику исследования, двигаясь по температуре сверху вниз. Тогда можно начать с наиболее простого случая эквиатомного сплава ферромарганца в эквимольной смеси NaCl-KCl. Такой расплав является самым простым и в экономическом, и в техническом плане подготовки эксперимента, а также позволит увидеть, образуется ли при повышенной температуры (700-750 °C) пористая структура и какая?

На рисунке 3.1 СЭМ изображение образца Fe-Mn после селективного анодного растворения при 700 °C и заданном потенциале 0,2 В. Из рисунка видно, что после 75 минут селективного анодного растворения формируется структура, больше напоминающая результат питтинговой коррозии.

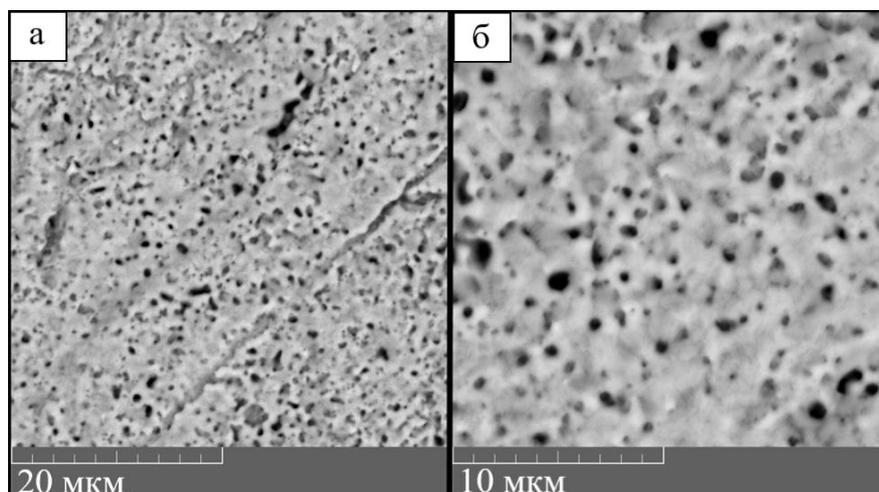


Рисунок 3.1 – СЭМ изображение поверхности образца Fe₅₀Mn₅₀ после деаллоинга в NaCl-KCl при 700 °C: а) увеличение x5000, б) x10000

Можно представить, что на малых временах лигаменты имеют достаточно малый размер, но успевают спечься, достигая десятков микрон в длину и утолщаются, при этом би-непрерывная структура не образуется при заданных условиях. Размер пор достигает величину порядка нескольких микрон. Остаточный марганец был определён методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и не превышал величину в 4-5 ат. %.

При дальнейшем понижении температуры в качестве электролита была выбрана расплавленная соль LiCl, с температурой плавления 605 °С. Такая расплавленная соль не требует дополнительных приготовлений эвтектических смесей и позволяет стать промежуточным звеном между температурами 600 °С и 700 °С, но, как оказалось, требует тщательной очистки от оксидных примесей.

Было установлено, что без дополнительной очистки хлороводородом, марганец при переходе из сплава в электролит взаимодействует с ионами кислорода и происходит пассивация поверхности с образованием оксида марганца (MnO₂) (рисунок 2.10).

На рисунке 4.2 СЭМ изображение образца Fe-Mn, подвергнутому селективному анодному растворению при 650 °С в потенциостатическом режиме при 0.05 В в течение 50 минут в хлориде лития. Заметим, что время эксперимента было специально уменьшено. Из рисунка видно, что при таких условиях уже можно синтезировать би-непрерывную пористую структуру: лигаменты связные и вытянуты по всей длине образца. Поры и лигаменты при этом достигают масштаба нескольких микрон. Остаток марганца на поверхности не превышает 2 ат. %.

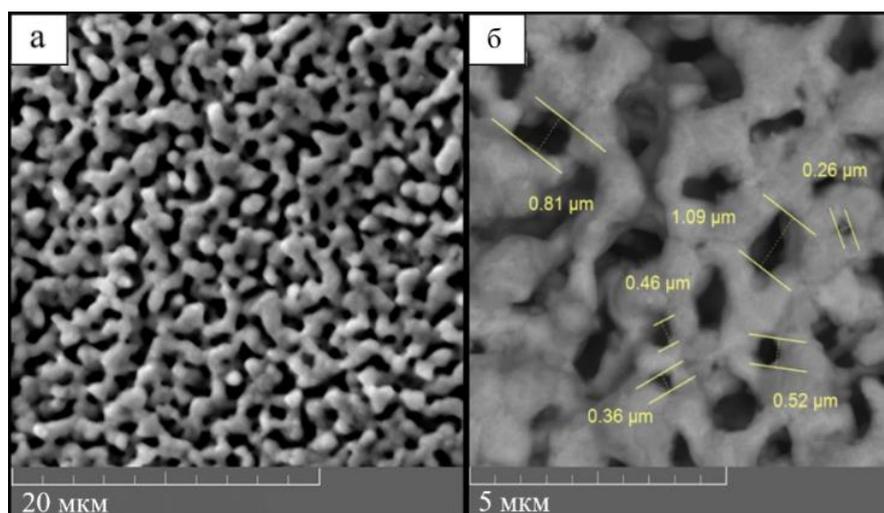


Рисунок 3.2 – СЭМ изображение поверхности образца $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ после деаллоинга в LiCl при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) увеличение $\times 7000$, б) $\times 25000$

Чтобы дальше понизить температуру эксперимента была выбрана эвтектика LiCl-KCl . Такая эвтектика является наиболее подходящей в температурном интервале от $352\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за своей стабильности. Однако, такая эвтектика требует дополнительной многостадийной подготовки по сплавлению как отдельных хлоридов металлов, так и по тщательной очистке от оксидных и оксихлоридных примесей. В этом случае применялось и продувание хлороводородом, и переплавление как отдельных хлоридов, так и изготовление высокотемпературной эвтектики. Широкое температурное окно применения LiCl-KCl и отработанная методика очистки позволяет использовать данную эвтектику и при более низких рабочих температурах.

На рисунке 3.3 СЭМ изображение образца Fe-Mn после селективного анодного растворения в эвтектике LiCl-KCl при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потенциостатическом режиме в течение 60 минут. Из рисунка видно, что образовалась би-непрерывная пористая структура, с размерами пор и лигаментов порядка нескольких микрон.

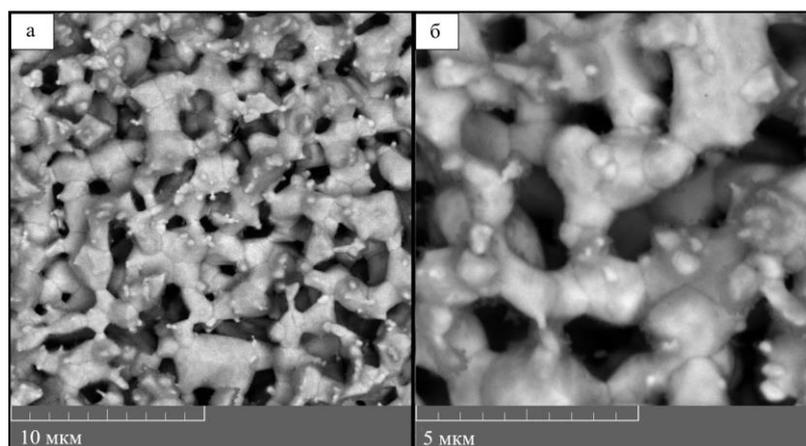


Рисунок 3.3 – СЭМ изображение поверхности образца $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ после деаллоинга в LiCl-KCl при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) увеличение $\times 10000$, б) $\times 23000$

На рисунке 3.4 СЭМ изображение образца Fe-Mn после селективного анодного растворения в потенциостатическом режиме при потенциале перенапряжения (0 В относительно платинового квази-электрода сравнения) в течение 60 минут при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из рисунка видно, что морфология пористой поверхности при такой температуре значительно отличается от полученных ранее. Поры и лигаменты имеют масштаб от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон, таким образом, при этих условиях образуется 3D-иерархия пор и лигаментов. Остаточный марганец на поверхности не превышал величину 1-2 ат. %.

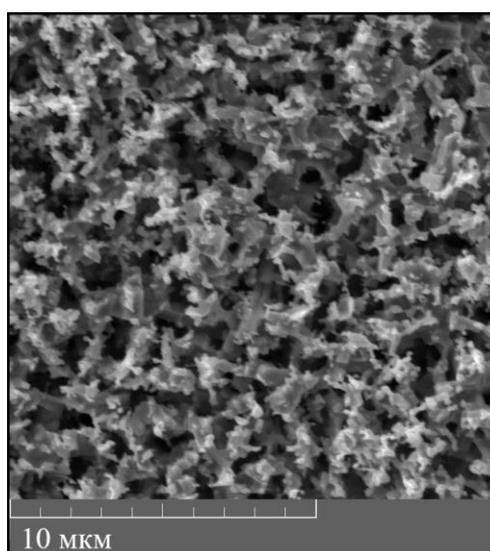


Рисунок 3.4 – СЭМ изображение поверхности образца $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ после деаллоинга в LiCl-KCl при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Так как подобная структура значительно отличалась от полученных ранее, то было интересно рассмотреть влияние состава электролита на морфологию именно при этой температуре. Для этого изготовили тройную эвтектическую смесь NaCl-KCl-CsCl, которая вполне подходит для решения поставленных задач при температуре 500 °С, но является более дорогой по сравнению с эвтектикой LiCl-KCl, а также требует дополнительной очистки от оксидных примесей посредством продувки эвтектического расплава хлороводородом. Кроме того, было интересно увеличить время проведения эксперимента до 120 минут. Предполагалось, что большая продолжительность процесса должна сказаться на характеристиках пористой структуры, поскольку эта температура немного выше T_p и процессы рекристаллизации и спекания должны лучше проявиться.

На рисунке 3.5 СЭМ изображение образца Fe-Mn после селективного анодного растворения в эвтектике NaCl-KCl-CsCl при температуре 500 °С в потенциостатическом режиме (0,05 В) со временем проведения эксперимента 120 минут. Более длительное воздействие на образец, по-прежнему, формирует структуру с 3D-иерархией пор, но эффекты слияния и спекания лигаментов хорошо видны. Заметна коагуляция металлической фазы по всему образцу, что приводит к уменьшению и заплавлению пористого пространства как следствие длительного воздействия высокой температуры на образец.

Отдельные участки с размерами пор и лигаментов достигают нескольких микрон, но при этом имеются поры и лигаменты с размерами порядка нескольких сотен нанометров, в совокупности, образующие сложную 3D-иерархию пор и лигаментов.

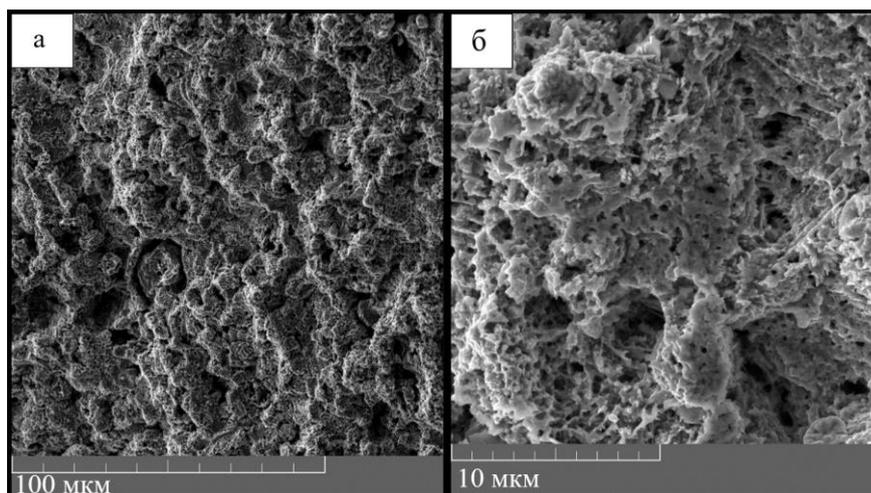


Рисунок 3.5 – СЭМ изображение поверхности образца $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ после деаллоинга в NaCl-KCl-CsCl при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; а) увеличение $\times 1500$, б) $\times 10000$

Представляется, что подобные структуры с 3D-иерархией пор и лигаментов микронного масштаба также могут быть интересны для различных приложений. Особенно интересны приложения резорбируемого имплантирования, так как, характерный размер клеток костной ткани составляет от нескольких до десятков микрон. Однако необходимы дальнейшие исследования механических свойств таких материалов.

Дальнейшее понижение температуры деаллоинга осуществили при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта температура должна снизить диффузию атомов железа по поверхности, но при этом диффузия марганца из объема сплава все еще должна быть заметной, определяя габаритную плотность тока.

Из рисунка 3.6 видно, что именно при таких температурных условиях электрохимического деаллоинга и формируется би-непрерывная пористая структура. Средний размеры пор и лигаментов составляют порядка 100 нанометров. Остаточный марганец на поверхности не более 1-3 ат. %.

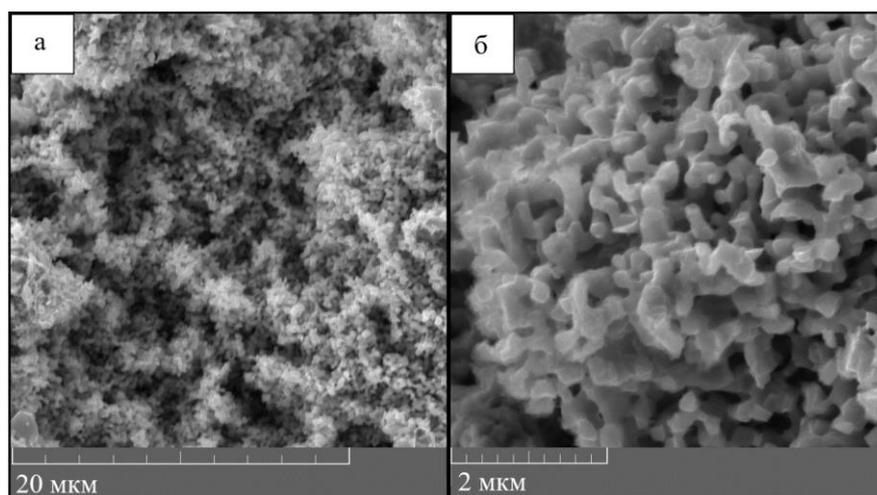


Рисунок 3.6 – СЭМ изображение поверхности образца $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ после потенциостатического деаллоинга в LiCl-KCl при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 минут ($-0,05\text{ В}$); а) увеличение $\times 8000$, б) $\times 37000$

Очевидно, что не только температурное воздействие, но и концентрация марганца в исходном сплаве может оказывать влияние на морфологию конечной пористой структуры, поэтому область изучения деаллоинга ферромарганца при повышенных температурах была расширена на составы с меньшим и большим содержанием марганца.

3.2 Электрохимический деаллоинг $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$ и $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$

Влияние состава сплава прекурсора на размер пор и морфологию нанопористых металлов описаны во многих работах, поэтому целесообразно было изучить этот вопрос и в рассматриваемом случае. Поэтому были синтезированы образцы сплавов с 30 ат. % и 70 ат. % марганца, которые находятся на одинаковом расстоянии от эквиатомного состава. В работе [10] также рассматривался сплав с содержанием марганца в 30 масс. %.

Рассмотрим результаты деаллоинга при содержании марганца 30 ат. % в эвимольном расплаве NaCl-KCl в потенциостатическом режиме (рисунке 3.7).

В этом случае более подробно изучено влияние временной выдержки при деаллоинге: 30 минут, 60 минут и 90 минут.

Из рисунка видно, что при воздействии на сплав в течение 30 минут пористая структура и дисперсные частицы – лигаменты лишь начинают формироваться. Видны отдельные участки поверхности, где коррозионный процесс идет более успешно, создавая язвы и углубления на поверхности микронного размера. В то же время поверхность обретает заметную шероховатость. Дальнейшее увеличение времени проведения деаллоинга ведет к формированию би-непрерывной структуры даже при такой высокой температуре. Закономерны значительные эффекты спекания и коагуляции металлической фазы. Лигаменты округляются, видны границы спекания отдельных металлических частиц. Поры и лигаменты имеют величину порядка нескольких микрон. При экспозиции в 90 минут (рисунок 3.7 (в)) происходит увеличение среднего размера лигаментов за счет их сплавления. Просматривается также тенденция к грануляции лигаментов.

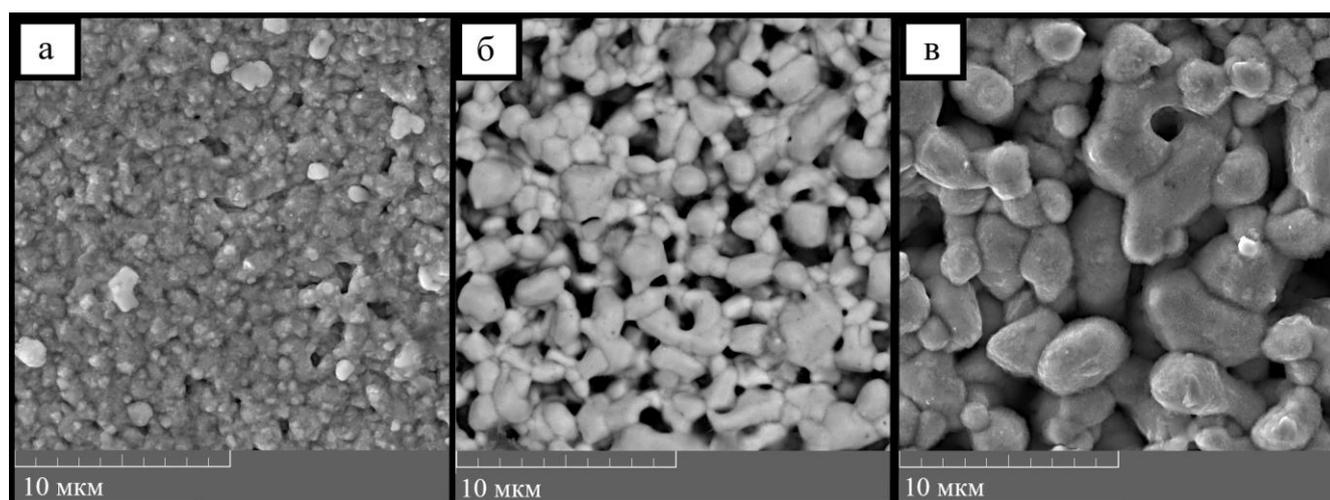


Рисунок 3.7 – СЭМ изображения поверхности образца $Fe_{70}Mn_{30}$ после деаллоинга в расплаве NaCl-KCl при $700^{\circ}C$; электродный потенциал - 0,12 В; время выдержки - 30 минут (а); 60 минут (б); 90 минут (в)

Немного другая экспериментальная логика была применена при селективном анодном растворении образца ферромарганца в NaCl-KCl с содержанием марганца в районе 70 ат. %. На рисунке 3.8 показано СЭМ изображение образца Fe-Mn, после деаллоинга при $700^{\circ}C$ в течение 30, 45 и 90 минут. В этих опытах варьировалось не только время проведения эксперимента, но и задавался различный потенциал. Несмотря на хорошие предпосылки получения би-непрерывных структуры в

случае повышенного содержания марганца (по аналогии с селективным анодным растворением в водных средах Ag-Au), продолжительное температурное воздействие может оказать более существенное влияние, чем заданное перенапряжение. При такой температуре варьирование потенциала оказывает незначительное влияние, но наблюдается существенное оплавление и спекание лигаментов металлической фазы. Утолщенный металлический каркас обусловлен слиянием связок в крупные конгломераты. Эффекты спекания и коагуляции значительно увеличивают долю металлического каркаса и, таким образом, уменьшают пористость. Интересно отметить, что размер отдельных пор измеряется несколькими микронами, а длина и ширина лигаментов достигает нескольких десятков микрон, то есть становится на порядок больше. Остаточный марганец на поверхности не более 8 ат. %

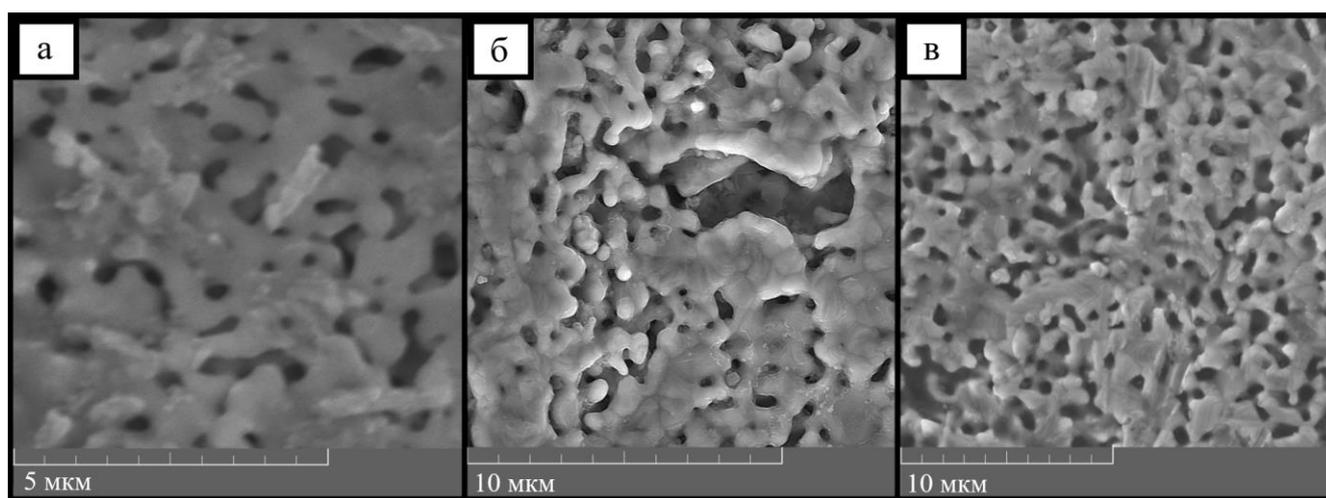


Рисунок 3.8 – СЭМ изображения поверхности образца $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ после деаллинга в расплаве NaCl-KCl при 700°C : а) 0,15 В, 45 мин; б) 0,25 В, 30 мин, с) 90 мин, 0,3 В

При дальнейшем понижении температуры процесса использовались различные электролиты: для $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$ был выбран электролит NaCl-KCl-CsCl , а для $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ – LiCl-KCl , как и в случае с эквипотенциальным образцом.

Хорошо видно (рисунок 3.9), что при этой температуре вновь образовалась би-непрерывная структура пор и связок с типичным размером пор около 1-3 мкм.

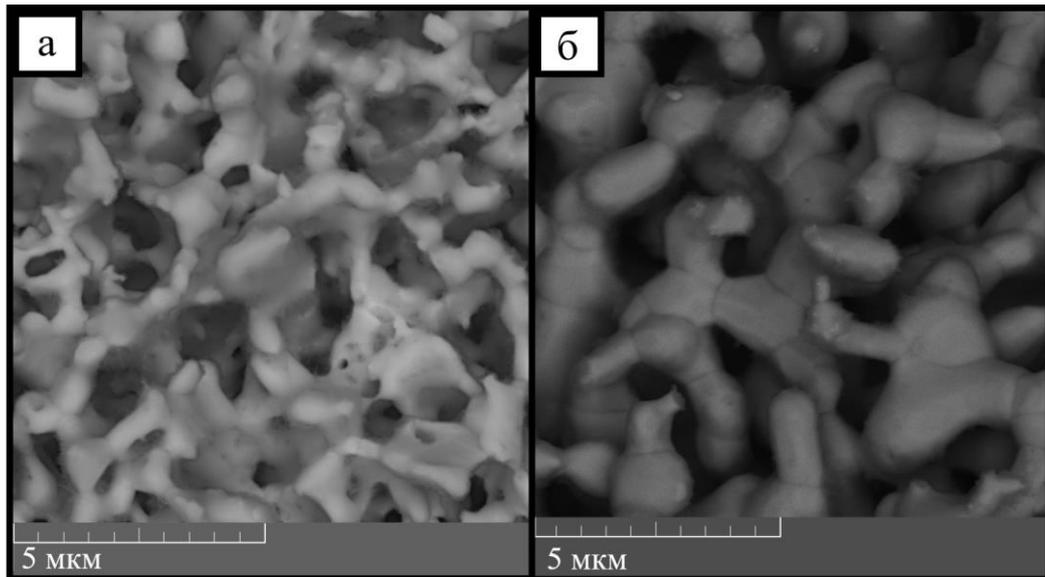


Рисунок 3.9 – СЭМ изображения поверхности образца (а) $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$ и (б) $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ после деаллоинга при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потенциостатическом режиме в течение 1 часа: а) в NaCl-KCl-CsCl (0,12 В); б) в LiCl-KCl (0,02 В)

Видно, что состав исходного сплава при данной температуре также влияет на толщину лигаментов. Так, в сплавах с содержанием 30% Mn лигаменты заметно тоньше, чем при 50 и 70% Mn. На структурах, полученных при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно заметить последствия параллельных термических процессов, которые, по-видимому, указывают на места, где лигаменты были разорваны и не успели одновременно сплавиться с соседями.

Для температуры $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ для проведения деаллоинга этих сплавов были использованы такие же электролиты, а именно: для образца с 30 ат. % марганца – NaCl-KCl-CsCl , а для образца с 70 ат. % марганца – LiCl-KCl . Подчеркнем, что различие в составах электролита продиктовано стремлением расширить температурные интервалы для каждого из ферросплавов.

Из рисунка 3.10 видно, что процесс рекристаллизации железа существенно повлиял на морфологию пористой структуры для всех составов Fe-Mn (30 ат. %, 50 ат. %, 70 ат. %), а также различных электролитов (LiCl-KCl и NaCl-KCl-CsCl). В процессе одновременного спекания и высокотемпературного деаллоинга в еще более значительной степени выражены эффекты агломерации. Лигаменты

разрываются и укрупняются, образуя трехмерные пористые структуры (3D иерархия пор и лигаментов) с размерами пор от сотен нанометров до нескольких микрон, как и в случае образца с содержанием 50 ат. % марганца.

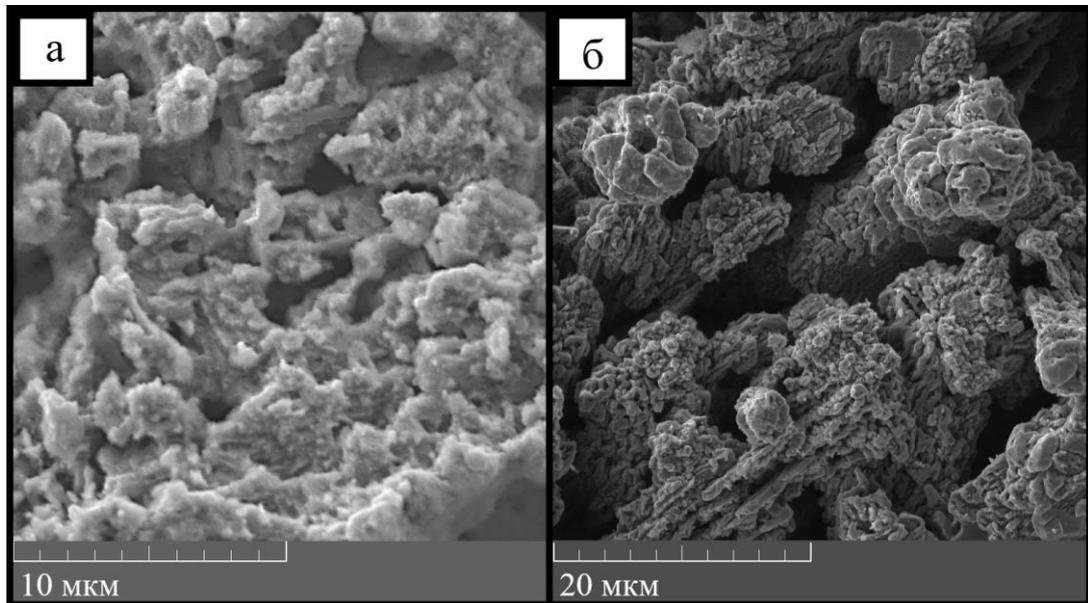


Рисунок 3.10 – СЭМ изображения поверхности образцов после потенциостатического деаллоинга ферромарганца при 500 °С: а) образец Fe-Mn (70-30 ат. %) в NaCl-KCl-CsCl (0,1 В); б) образец Fe-Mn (30-70 ат. %) в LiCl-KCl (0 В) в течение 60 минут

Для того, чтобы выровнять структурную неоднородность, то есть попытаться превратить 3D-иерархию пор (лигаментов) в би-непрерывную структуру, была сделана попытка провести отжиг пористого образца, синтезированного при 500 °С (30 ат. % марганца). Отжиг проводился в атмосфере аргона при 600 °С в течение 15 минут.

На рисунке 3.11 СЭМ изображение пористого образца (а), полученного после селективного анодного растворения при 500 °С и результат его отжига при 600 °С в течение 15 минут (б).

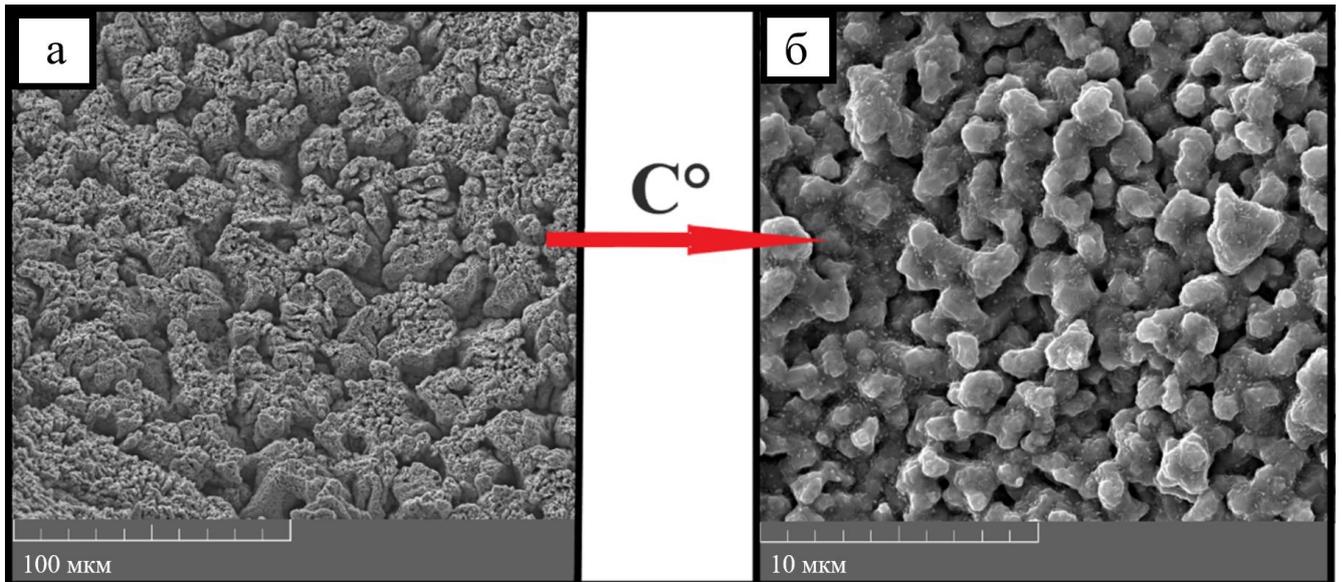


Рисунок 3.11 – СЭМ изображения поверхности образцов: а) после деаллоинга сплава $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$ при 500 °C ; б) после отжига полученного пористого образца при 600 °C

Из рисунка 3.11 видно, что даже 15 минутный отжиг при такой температуре позволяет лигантам сгранулироваться, так как металлические частицы становятся менее связаны друг с другом. Однако, би-непрерывной структуры не возникает.

3.3 Обсуждение эволюции морфологии наноструктурированных слоев железа в зависимости от состава исходного сплава и температуры

Проведем теперь сопоставление результатов для всех трех составов. Подчеркнем, что условия проведения эксперимента во всех случаях были одинаковыми.

На рисунке 3.12 представлены СЭМ изображения образцов: (а) $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$, (б) $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$, (в) $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ после селективного анодного растворения в эвтектике LiCl-KCl .

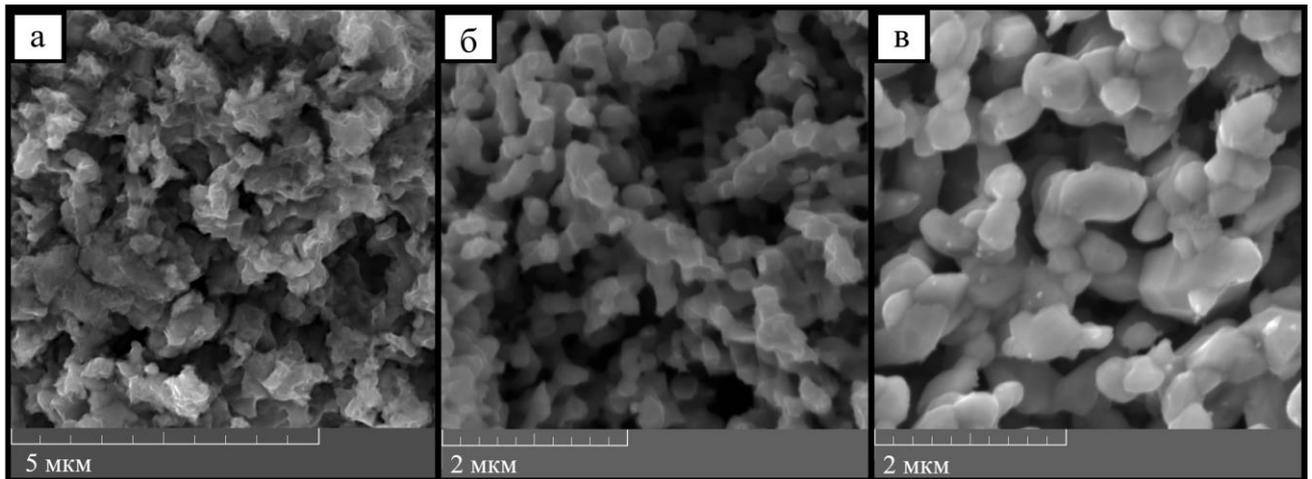


Рисунок 3.12 – СЭМ изображения поверхности образцов после деаллоинга при 400 °С в LiCl-KCl в течение 40 минут (-0,05 В): а) $\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$; б) образец $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$; в) образец $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$

Из рисунка 3.12 видно, что образец с содержанием марганца 30 ат. % после селективного анодного растворения имеет лишь частичную би-непрерывную пористую структуру, «недостаток» жертвенного металла при такой температуре значительно повлиял на результат. Можно сопоставить с исследованием [10], где подобные структуры и были получены посредством 4-стадийного процесса с *химическим* деаллоингом. Можно предположить, что при увеличении времени деаллоинга пористая би-непрерывная структура могла бы сформироваться если бы потенциал был больше, и, соответственно скорость процесса – плотность тока была бы больше. В случае содержания марганца 70 ат. % образуется пористая би-непрерывная структура, но с увеличенными приблизительно в 1.5-2 раза порами и лигаменатами, если отнести это к образцу $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$. Остаточный марганец на поверхности образцов не превышает 3-5 ат. %.

3.3.1 Обсуждение хроноамперометрических кривых

Приведем типичные динамические токовые кривые, которые регистрируются при селективном анодном растворении в расплавленных хлоридных смесях в потенциостатическом режиме.

Из графиков на рисунке 3.13 (а) видно характерное убывание габаритной плотности тока во время растворения. Это связано с тем, что с течением времени марганец удаляется из приповерхностных областей. На рисунке 3.13 (б) показана интерпретация токовых кривых по модели Пикеринга и Вагнера [139].

$$i = \frac{2F}{V_m} \times N_{Mn}^{об} \times \left(\frac{D_{Mn}}{\pi t} \right)^{1/2}, \quad (3.1)$$

где $N_{Mn}^{об}$ – молярная доля марганца в объеме сплава, F – число Фарадея, V_m – молярный объем сплава, D_{Mn} – коэффициент диффузии марганца в объеме сплава, t – время процесса.

При малых временах просматривается соответствие классической теории Пикеринга и Вагнера, т.е. линейная зависимость. Однако, на больших временах наблюдается сначала «избыток» плотности тока, а затем его ускоренное падение. По-видимому, эти положительные отклонения вызваны, с одной стороны, резким увеличением площади поверхности, с которой может быть удален марганец, а с другой – задержкой процессов спекания, приводящей к ее уменьшению. Также можно видеть, что на малых временах угол наклона увеличивается с концентрацией марганца в исходном сплаве.

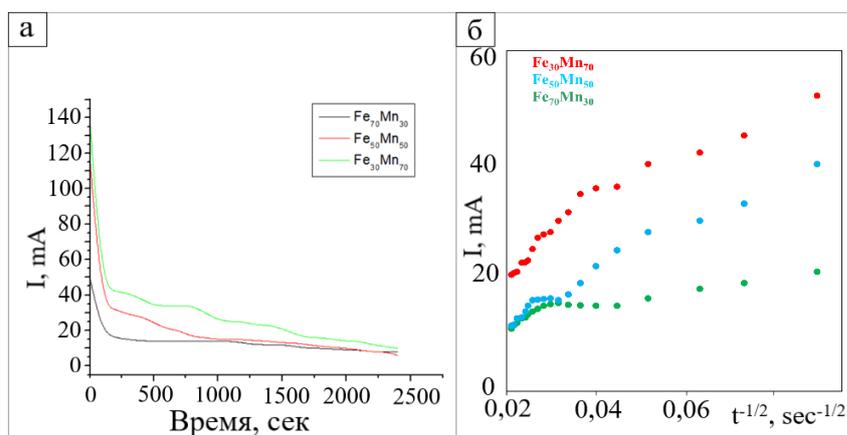


Рисунок 3.13 – Характерные хроно-амперные кривые, регистрируемые во время проведения деаллоинга (а); представление токовых кривых по теории анодного растворения Пикеринг-Вагнера (б)

3.3.2 Интерпретация микрофотографий для описания особенностей морфологии пористых структур

Аттестация образцов посредством сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа показала, как успешность методики проведения селективного анодного растворения, посредством изучения морфологии полученной структуры, так и остаточный марганец на поверхности, который не превышал 2-8 ат. % во всех экспериментах, что говорит о высокой селективности процесса.

Из полученных данных по электронной микроскопии можно приблизительно оценить размеры пор, лигаментов и долю металлической фазы. Для этого необходимо сформулировать упрощенную модель пористой структуры, в которой было бы всего 2-3 размерных параметра. Можно представить открытую пористую структуру как металлокаркас состоящий из соединенных лигаментов, которые и являются минимальными элементами. С помощью СЭМ изображений можно представить, что лигаменты имеют «толщину» и в 2-3 раза большую «длину». Также можно характеризовать и пористые каналы, однако мы ограничимся одним единственным параметром, характеризующим размер пор, считая, что они близки к перекрывающимся друг с другом сферам. В модели фокус делается на металлической фазе, ее доле. Второе упрощение заключается в рассмотрении пористого тела как изотропного. Сечение плоскостью под любым углом должно давать одинаковый результат по просветности (s). Просветность соответственно является долей площади, которая является пустой. В этом случае пористость (p) тождественно равна просветности.

Существует хороший инструмент для обработки электронных научных фотографий (металлография, биология, медицина) – программное обеспечение Fiji ImageJ 3D. Задавая характерный масштаб можно измерить длину, толщину лигаментов, а также диаметр пор. Для каждого СЭМ изображения выбирались 10 лигаментов и 10 пор случайным образом. Проводились замеры и вычислялось среднее арифметическое. Для определения пористости рисунок переводится в

двухбитный формат, который и позволяет подсчитать просветность. Возможности программы можно видеть на рисунке 3.14.

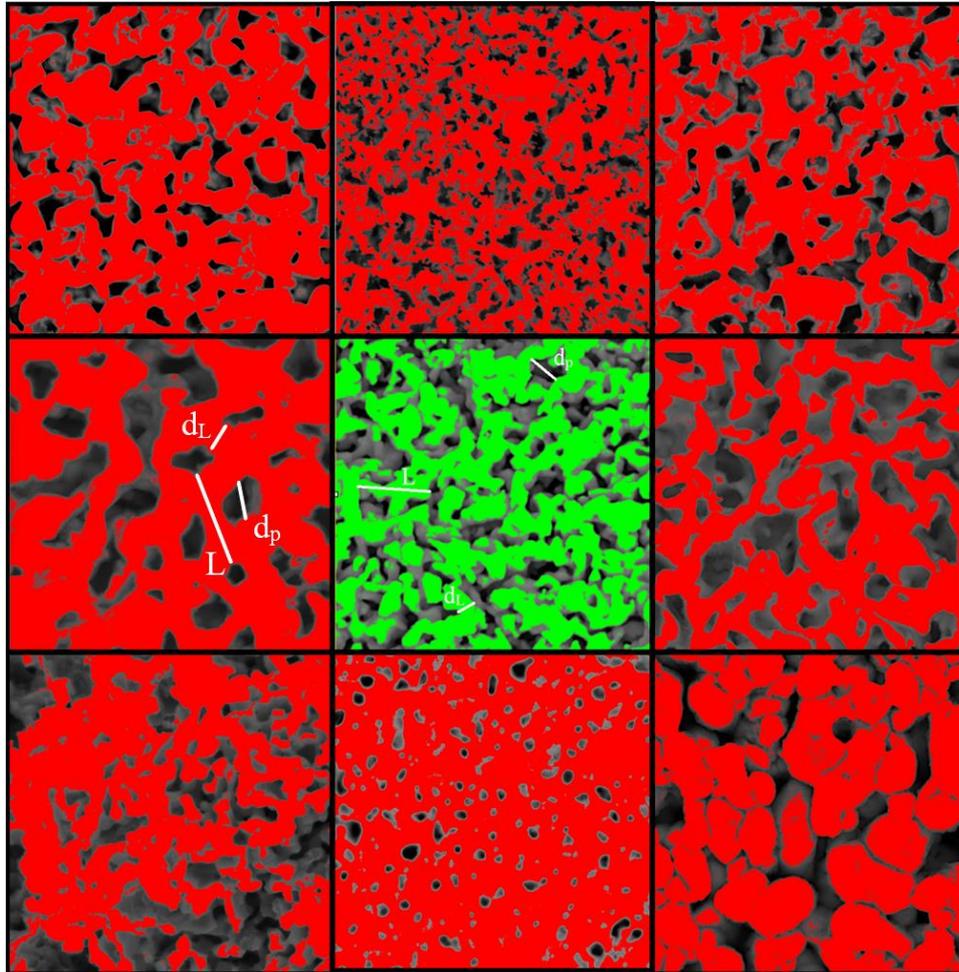


Рисунок 3.14 – Обработка СЭМ изображений пористых образцов железа посредством программного обеспечения Fiji ImageJ

Из рисунка 3.14 видно, что с помощью программы можно на качественном уровне определить объем занимаемой поверхности лигаментами по отношению к пористому пространству (красный и зеленый цвет), а также найти параметры длины лигаментов L , толщины лигаментов D_L и диаметр поры D_p .

На рисунке 3.15 и рисунке 3.16 обобщены результаты анализа изображений СЭМ в рамках упрощенной геометрической модели для полученных пористых структур.

Отметим, что само определение лигамента не всегда однозначно и более или менее адекватно отражает суть би-непрерывных структур, для которых эти

вытянутые объекты могут быть представлены как элементы связанного каркаса металлической фазы. Представляется также, что пористое пространство достаточно характеризовать одним размером – диаметром пор, которые, в свою очередь, сильно перекрываются, выстраивая каналы.

На рисунке хорошо видно, что размеры пор и лигаментов закономерно увеличиваются с ростом температуры до 600 °С, после чего размеры пор уменьшаются, а толщина лигаментов продолжает расти. Это основной результат параллельно протекающих процессов: селективного анодного растворения и сплавления металлической фазы.

Для образцов Fe₅₀Mn₅₀ имеем более полные данные. На рисунке 3.16 (б) показана зависимость длины связок и доли объема, занимаемой металлической фазой. Уменьшение длины лигамента при температурах выше 600 °С в основном связано с изменением типа морфологии от би-непрерывной структуры к структуре поверхности, где отдельные поры микронного масштаба разделены десятками микрон металлической фазы.

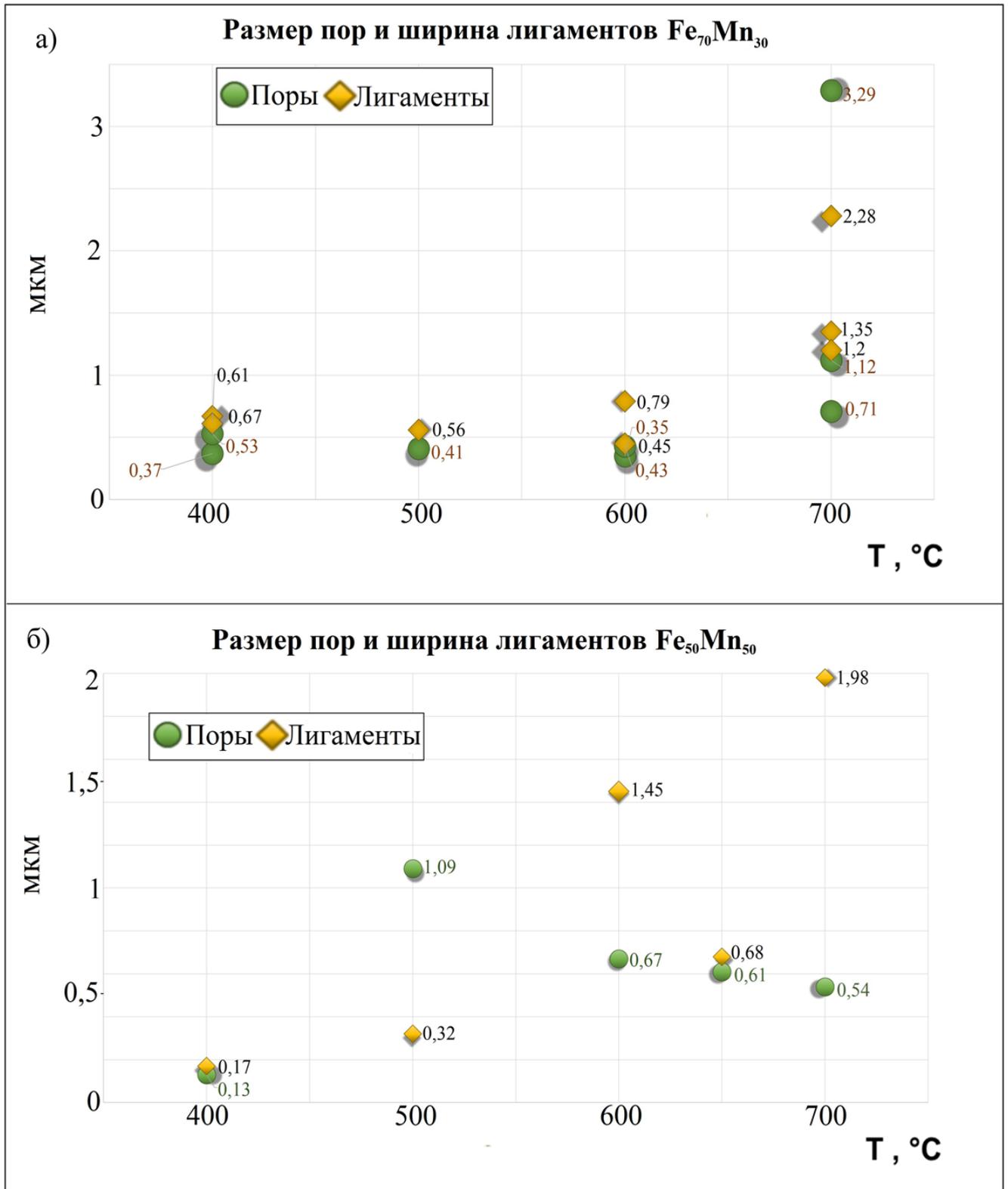


Рисунок 3.15 – Оценка геометрических размеров пор и лигаментов nano- и микро-структурированных слоев железа по результатам обработки изображений СЭМ при различных температурах и составах ферромарганца: (а) диаметры пор и связок для образца 70:30; (б) диаметры пор и связок для образца 50:50

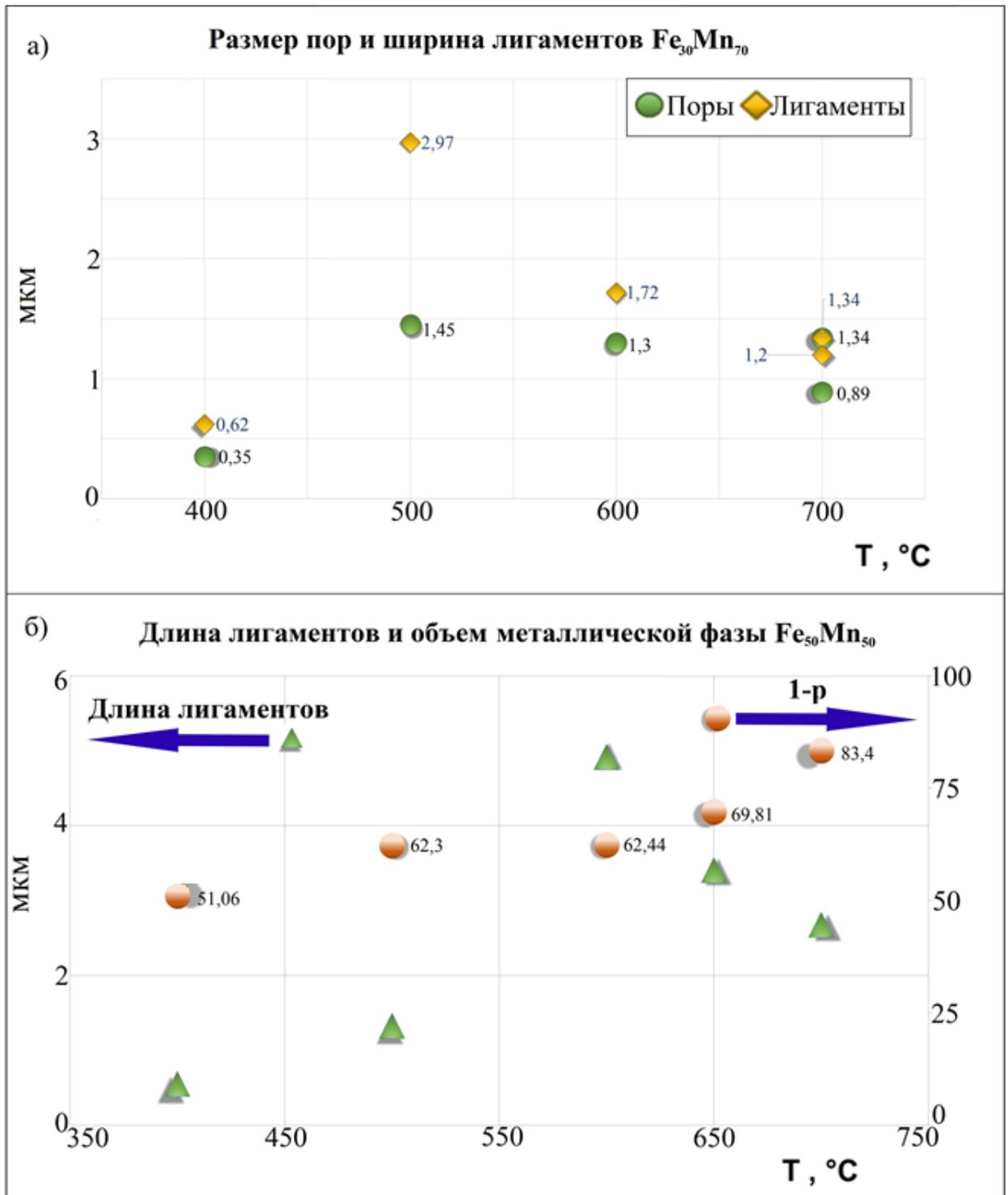


Рисунок 3.16 – Оценка геометрических размеров пор, лигаментов и объемной доли металлической фазы нано- и микро-структурированных слоев железа по результатам обработки СЭМ изображений при различных температурах и составах ферромарганца: (а) диаметры пор и связок для образца 30:70; (б) длина связок и объемная доля металлической фазы (1-р) (вторая ось Y)

3.4 Кристаллическая структура пористых слоев

Рассмотрим теперь результаты РФА. Видно, что тип кристаллической решетки после селективного анодного растворения изменился с ГЦК твердого раствора на ОЦК альфа-железо. На некоторых образцах с уже полученной би-непрерывной нанопористой структурой железа наблюдаются дополнительные рефлексы, которые не относятся к исходному ГЦК раствору ферромарганца. Оказалось, что уже после отмывки и сушки полученного нанопористого слоя произошло его частичное окисление на воздухе при комнатной температуре. Очевидно, что такое пористое железо очень активно и будет окисляться на воздухе. Также необходимо отметить, что на пористых образцах с исходным содержанием марганца 30 ат. % и 50 ат. % видны рефлексы вюстита, но на $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$, присутствуют только рефлексы железа. Возможно, что точности РФА в данном случае не хватило для регистрации оксидов железа.

На рисунке 3.17 приведены дифрактограммы полученных пористых структур образцов Fe-Mn.

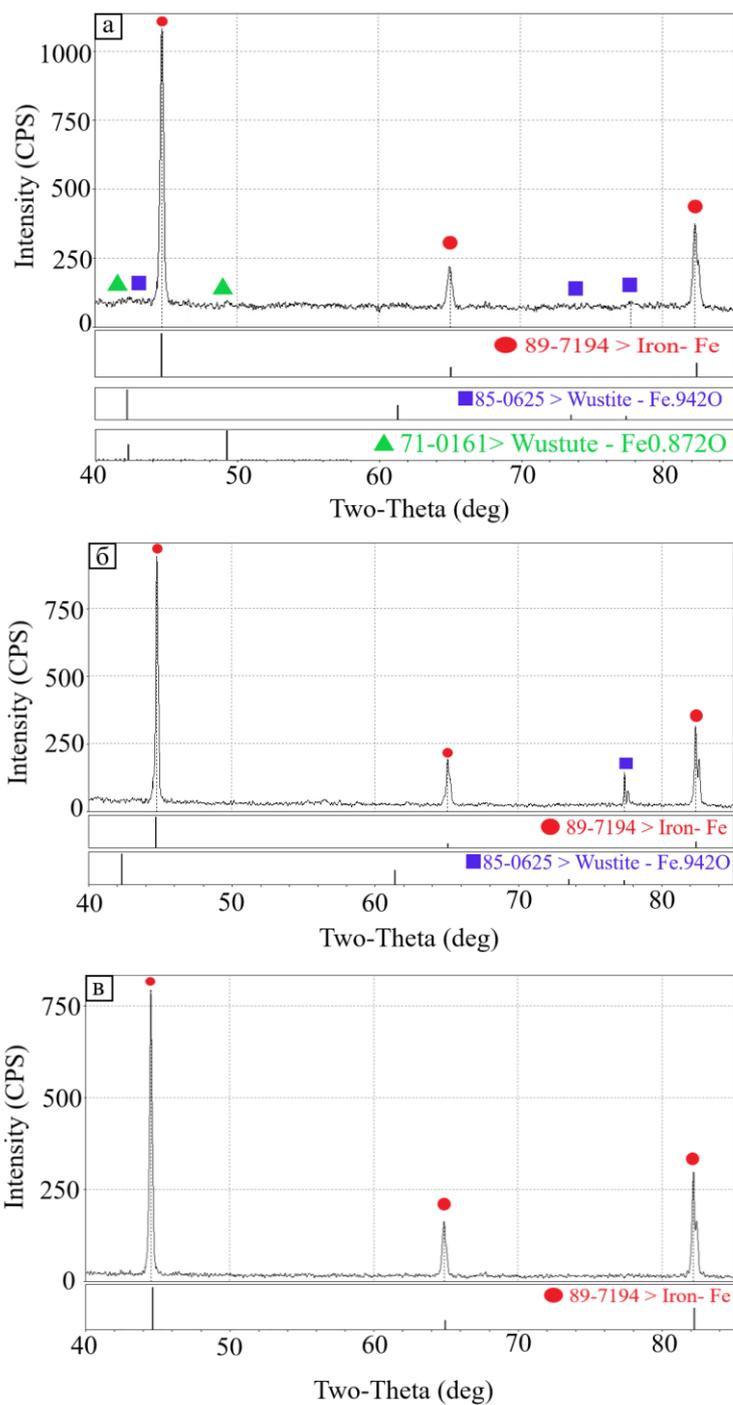


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы пористых образцов с би-непрерывной пористой структурой: а) пористого железа после селективного анодного растворения ($\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$ ат. %) в NaCl-KCl-CsCl при $600\text{ }^\circ\text{C}$; б) нанопористое железо после селективного анодного растворения $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ в LiCl-KCl при $400\text{ }^\circ\text{C}$; в) нанопористое железо после селективного анодного растворения $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$ в LiCl-KCl при $600\text{ }^\circ\text{C}$

Полученные данные о наблюдении метастабильной при комнатной температуре фазы вюстита потребовали более тщательного анализа поверхности образца. В следующем параграфе излагаются более подробные исследования морфологии оксидного слоя на нанопористом железе.

3.5 Особенности окисления нанопористого железа, полученного деаллоингом ферромарганца в расплавленных солях

При более тщательном изучении полученных образцов железа посредством сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа поверхности, которые были проведены как в ИВТЭ УрО РАН, так и в УрФУ ИЕН, было обнаружено, что на некоторых выпуклых частях лигаментов пористого железа сформировались вискеры вюстита (рисунок 3.18).

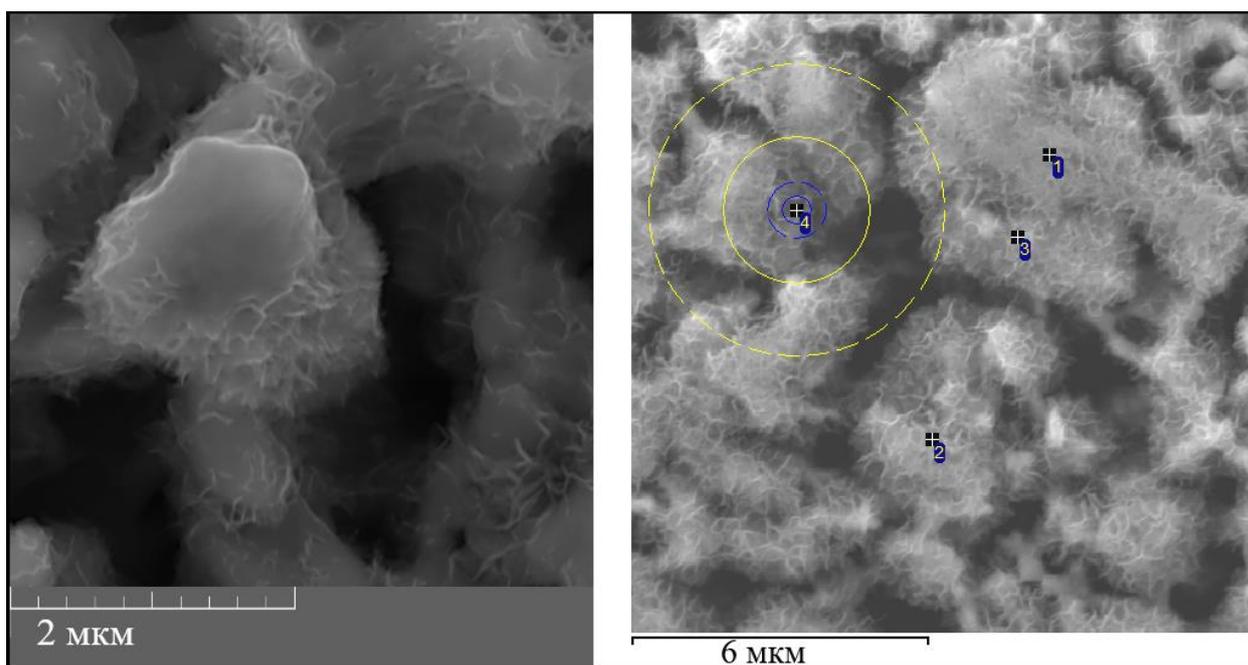


Рисунок 3.18 – СЭМ изображение пористого образца с нановискерами вюстита на поверхности

В таблице 3.1 представлены результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Таблица 3.1 – Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа, химический состав в ат. %

Спектр	O	Mn	Fe
1	25.10	3.57	71.32
2	28.42	3.18	68.40
3	38.31	3.34	58.36
4	21.71	2.34	75.94

По усредненным данным, полученным с разной локализацией зонда микроанализатора, содержание железа на поверхности составило 45,6 ат. %. Можно предположить, что наблюдаемые вискеры образованы оксидом железа переменного состава, образующимся на активной поверхности железа на воздухе после деаллоинга. Переменное содержание кислорода в оксиде характерно для вюстита $Fe_{1-x}O$, являющегося ярко выраженной нестехиометрической фазой [140].

Известно, что мелкодисперсный порошок железа, полученный *in status nascendi* обладает пирофорными свойствами, т.е. самовоспламеняется на воздухе при комнатной температуре. Средний диаметр частиц пирофорного железа составляет всего несколько микрон. Их огромной общей поверхностью соприкосновения с воздухом и обусловлено резкое повышение скорости окисления. Причиной пирофорности является не только развитая поверхность, но и искажение кристаллической решетки частиц по сравнению с устойчивой для соответствующего металла структурой [141].

Нанопористое железо, отмытое сразу после деаллоинга и охлаждения до комнатной температуры, очевидно, также должно быть весьма реакционноспособным и соединяться с кислородом воздуха, формируя наноразмерные фазы оксидов. Как видно из рисунка 3.19, полученное железо, действительно частично покрыта нановискерами вюстита, которые можно заметить, как на лигаментах металлической фазы, так и в виде более сложного конгломерата нанонитей.

Средний размер нановискеров вюстита составляет 100-200 нм в длину и величину порядка 10 нм в ширину. На укрупненном участке фото видно, что окисление на воздухе нанопористого железа не ограничивается образованием нановискеров, а проходит дальше в стадию их удлинения и переплетения, образуя причудливую наносеть на поверхности металла.

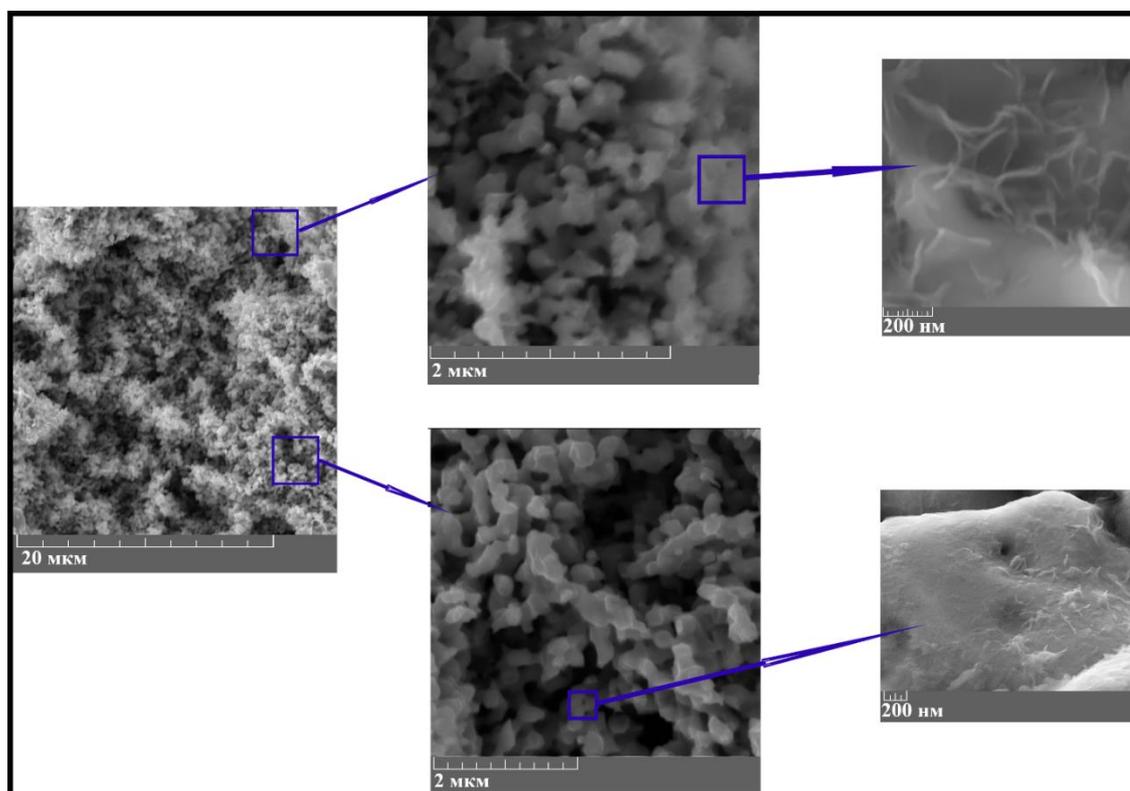


Рисунок 3.19 –СЭМ изображения поверхности частично окисленного нанопористого железа

Полученное частично окисленное железо с вюститной фазой представляет не только прикладной интерес для применения в медицине [132, 133], но и фундаментальный, поэтому нами было изучено поведение нанопористого железа при нагреве [142].

Высокотемпературный рентгеновский анализ (рисунок 3.20) образца нанопористого железа указывает на фазу ОЦК железа при комнатной температуре.

Отметим, что при повышении температуры до 640 °С на поверхности образца образуется фаза MnO_2 , что связано с присутствием марганца на глубине изучаемого образца порядка 50-100 мкм и обусловлено небольшим временем деаллоинга,

которое обеспечивает образование слоя нанопористого железа на исходном ферромарганцевом сплаве порядка 100 мкм.

Фазовый состав описываемого нанопористого слоя начинает меняться примерно с 400 °С (рисунок 3.20). Повышение температуры ведет к образованию магнетита Fe_3O_4 , который устойчив на поверхности до самых высоких температур, а меняется лишь его концентрация. Примерно при 540 °С, что близко к температуре Шадрона (570 °С) [143], появляются заметные количества фаз вюстита и гематита.

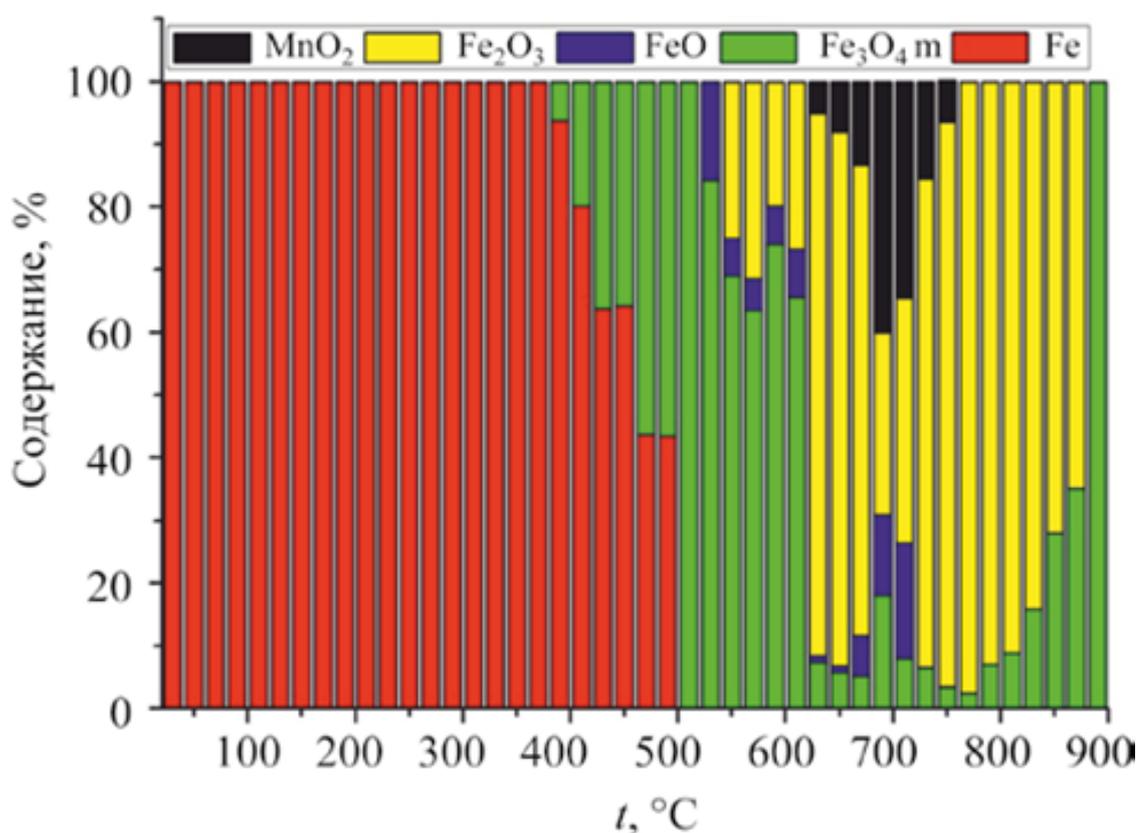


Рисунок 3.20 – Фазовый состав образца нанопористого железа в интервале 30 °С – 900 °С по данным высокотемпературного РФА (содержание в масс. %)

Ожидается происхождение фазы вюстита FeO уже посредством реакции, которую можно считать обратной по отношению к диспропорционированию вюстита [140]:



В то же время рост температуры активирует и реакцию окисления магнетита:



Таким образом, на поверхности нанопористого железа при температурах выше 550 °С сосуществуют все 3 формы окислов железа. Это хорошо согласуется с диаграммой состояния Fe–O (рисунок 3.21) [144], где при высоких температурах (> 570 °С) может сформироваться окалина, содержащая все три основные формы оксидов железа. Непосредственно примыкающие к поверхности вис커ры и нанонити FeO (вюстита) при термообработке при более высоких температурах могут окисляться до Fe₃O₄ (магнетита) и Fe₂O₃ (гематита), облегчая тем самым окисление нанопористого железа.

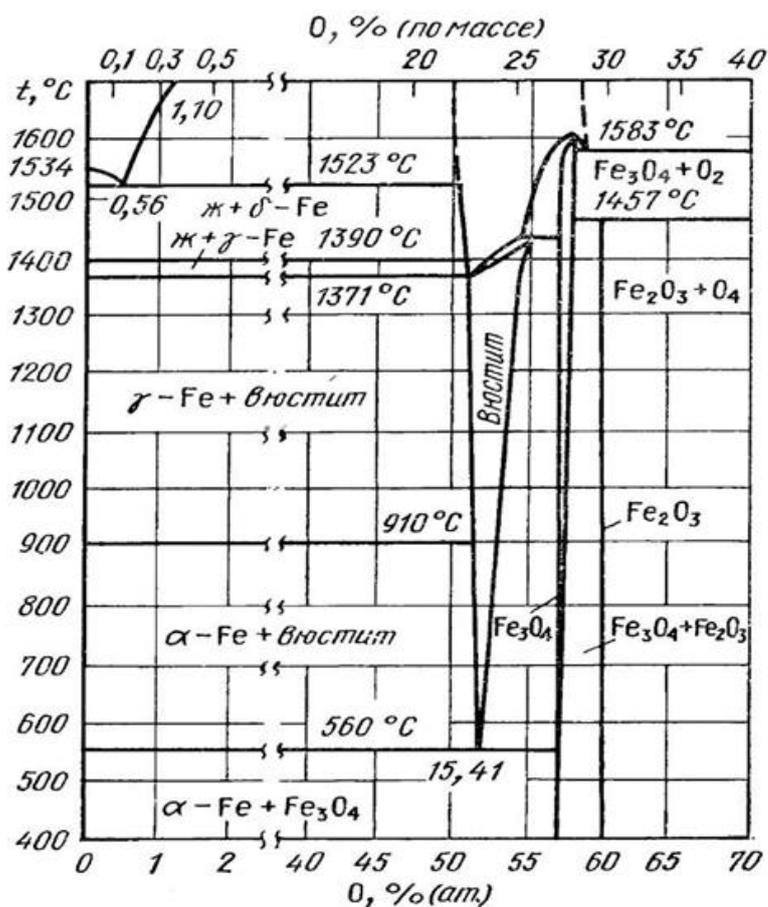


Рисунок 3.21 – Диаграмма состояния Fe–O [144]

Данные, полученные с помощью высокотемпературного рентгеновского анализа, хорошо согласуются с результатами ТГ-ДСК (рисунок 3.22). В верхней части рисунка 3.22 приведены кривые ТГ-ДСК, полученные на гладких образцах исходного ферромарганцевого сплава, которые не подвергались электрохимическому деаллоингу. Таким способом показывается роль возникшей поверхности и ее сложного фазового и морфологического состава при окислении нанопористого железа. В частности, свидетельство частичного окисления нанопористого железа на воздухе с образованием вискерообразных вюститов.

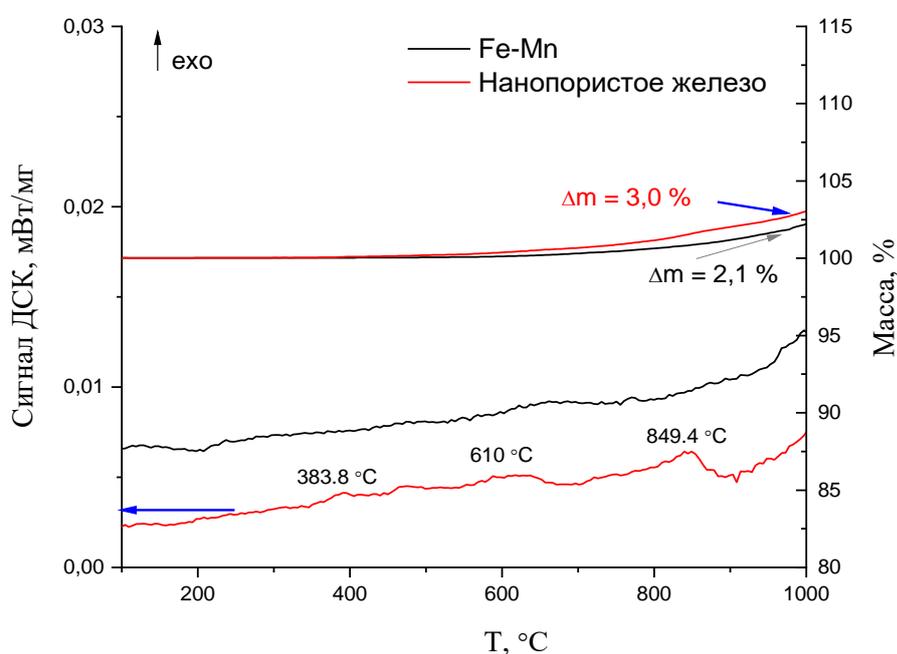


Рисунок 3.22 – ТГ-ДСК исходного образца Fe-Mn (черная) и образца нанопористого железа (красная)

Для образца нанопористого железа небольшой прирост массы при ~ 400 °C, сопровождающийся экзотермическим эффектом, связан с образованием магнетита Fe_3O_4 . Увеличение температуры до 510-610 °C ведет к окислению поверхности нанопористого железа, где формируются фазы вюstitа и гематита.

Стоит отметить, что исходные вискеры с небольшой массовой долей, обнаруживаемые посредством сканирующей электронной микроскопии,

проявляют себя только как один из возможных и облегченных путей брутто реакции окисления железа до гематита.

Объяснение найденным особенностям окисления нанопористого слоя на поверхности металлической фазы железа при сравнительно небольших временах, по нашему мнению, может быть следующим. Во-первых, аналогично быстрому высокотемпературному окислению гладких образцов железа, например, перегретым паром при 900 °С, как описывается в работе [145], образуется именно вюстит. В этом смысле развитая поверхность пористого слоя на поверхности железа просто помогает преодолеть кинетический барьер реакции окисления $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{FeO}$ уже при комнатной температуре. Во-вторых, поскольку мольный объем вюстита максимально отличается от атомного объема чистого железа по сравнению с другими оксидами (гематитом и магнетитом) [140], то образующаяся фаза вюстита стремится быть минимально связанной с искривленной, нанопористой поверхностью железа. В результате вюстит образует вис커еры, которые растут в длину с дальнейшим переплетением этих нано-нитей. В-третьих, нанопористый слой обладает существенным отличием от отдельных микро-зерен пирофорного железа, а именно, лигаменты переплетены и тесно связаны в непрерывный макроскопический каркас. По всей видимости, подобные металлические структуры способны окисляться довольно долго, будучи покрыты такой вюститной «ватой», которая деградирует на воздухе далее через магнетит к гематиту. Укажем и на возникающие разнообразные пути протекания реакций окисления до стадии гематита за счет возможностей формирования нестехиометрических и неравновесных фаз вюстита и магнетита. В любом случае, вопросы устойчивости и трансформации оксидов железа на поверхности нанопористого материала представляют большой интерес для будущих исследований [142].

3.6 Каталитические свойства в гетерогенной реакции Фентона поверхности пористых образцов железа, полученных посредством электрохимического деаллоинга в расплавленных хлоридных смесях

Проведение гетерогенной реакции Фентона с исследуемыми образцами нано- и микропористого железа подтвердило наличие у них каталитической активности [146].

На рисунке 3.23 приведена соответствующая кинетическая зависимость. Исходя из того, что кинетика обесцвечивания органических красителей в реакции Фентона описывается уравнением реакции первого порядка [147, 148, 149], была проведена обработка полученных данных. На рисунке 3.23 видно, что кинетическая зависимость имеет два участка: на первом из них скорость выше, затем снижается. При обработке в координатах, соответствующих реакциям более высокого порядка, линейаризовать данные не удастся. Наличие двух участков кинетической зависимости может свидетельствовать о том, что наиболее активная часть каталитической композиции расходуется необратимо в первые моменты времени и после ее инактивации (окисления) реакция Фентона переходит в стационарный режим. Это подтверждается, в частности, визуальным наблюдением возникновения некоторого количества коричневого осадка.

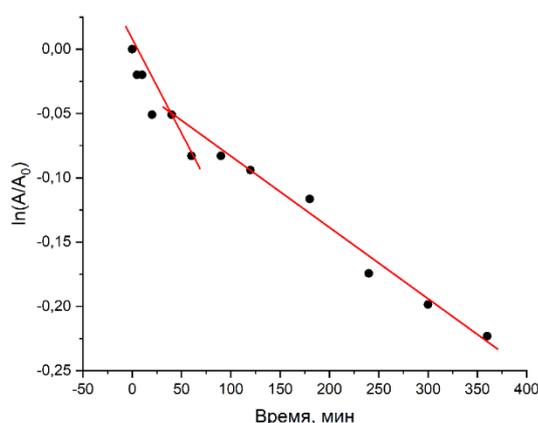


Рисунок 3.23 – Кинетические данные по реакции Фентона для микропористого железа: зависимость $\ln(A/A_0)$ от времени (мин); A_0 – начальная оптическая плотность раствора, A – текущая оптическая плотность

Оценка констант скорости в гетерогенной реакции Фентона на двух участках кинетической зависимости (рисунок 3.23) дала следующие результаты:

$k_1 = 2.1 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, $k_2 = 8.6 \cdot 10^{-6} c^{-1}$. Для сравнения в работе [147] для реакции Фентона (с метиленовым синим), где катализатором выступало пористое слабо и сильно окисленное железо, были получены соответственно константы скорости $9,6 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ и $8,4 \cdot 10^{-6} c^{-1}$. В работе [148] на медно-кобальтовом оксидном катализаторе достигнуты результаты (по конго красному) $4,1 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ (20 °С) и $1,9 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ (50 °С).

Авторы [149] сообщают о достижении на композите, включающем оксид железа (III), значений по Orange II и сульфаметоксазолу $1,1 \cdot 10^{-4} c^{-1}$, а в реакции Фентона с фотохимической активацией: $5,6 \cdot 10^{-4} - 6,9 \cdot 10^{-4} c^{-1}$. При этом складывается ощущение, что реакция протекает с диффузионными затруднениями, по крайней мере, частичными. На микропористом (рисунок 3.23) образце такую тенденцию тоже можно заметить, а на нанопористом (рисунок 3.24) особенно: кинетические кривые похожи на диффузионные. На двух участках, где условно можно вычислить константу скорости первого порядка, как для микропористого образца, она выше для нанопористого: $5,16 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ (первый участок) и $1,22 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ (второй участок), соответственно. Для нанопористого образца диффузионные затруднения не удивительны, а являются скорее закономерными в условиях гетерогенного катализа в растворе.

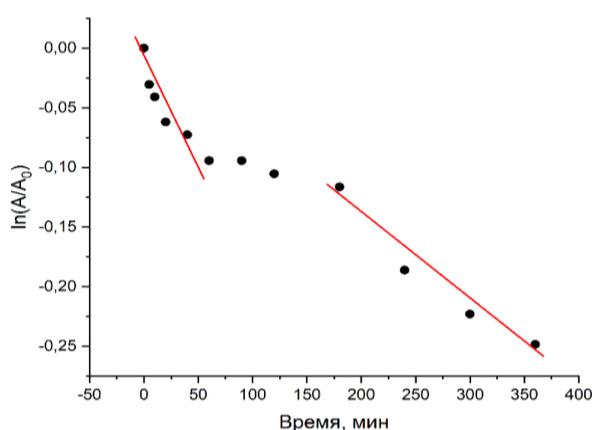


Рисунок 3.24 – Кинетические данные по реакции Фентона для нанопористого железа: зависимость $\ln(A/A_0)$ от времени (мин); A_0 – начальная оптическая плотность раствора, A – текущая оптическая плотность

Полученная пористая поверхность обладает каталитической активностью в гетерогенной реакции Фентона, сравнимой с активностью наноконпозиций на основе железа и его оксидов, полученных другими методами, такими как темплатный синтез.

3.7 Магнитные свойства микро- и нанопористых образцов железа

Поскольку исходные образцы ферромарганца являются антиферромагнетиками с точкой Нееля около 230°C [150], постольку образование пористых слоев железа на поверхности цилиндрических отливок после деаллоинга должно привести к появлению намагниченности.

Из рисунка 3.25 (а) видно, что полученные образцы пористого железа обладают слабым ферромагнетизмом, здесь максимальная намагниченность сильно зависит от толщины полученного пористого слоя. Характерная петля гистерезиса довольно узкая, поэтому полученные образцы можно отнести к магнитно-мягким материалам [151]. Толщина такого ферромагнитного слоя, образующегося в результате деаллоинга, тесно связана с результирующей намагниченностью. Грубое определение толщин пористых слоев по сколам образцов показало, что для микропористых образцов, полученных при более высоких температурах (600°C), толщина слоя может достигать 100 микрон, а для нанопористых (400°C) 30-40 микрон.

Были проведены также измерения по определению точки Кюри. На рисунке 3.25 (б) видно, что для образца с порами микронного размера точка Кюри хорошо соответствует чистому железу (770°C).

Для образца с наноразмерными порами и лигаменатами, у которого толщина слоя слишком мала точку Кюри зафиксировать не удалось. Однако если бы в результате процесса деаллоинга образовалось больше чистого железа, то результаты были бы похожи.

Изучение намагниченности полученных пористых образцов является лишь качественным определением наличия железа на поверхности.

Магнитные измерения косвенно подтвердили достижение поставленной нами цели деаллоинга. Было интересно, могут ли образовываться магнитные домены или нет при описанных размерах пор и лигаментов? Ответ: не могут. В результате слой железа представляет собой магнитно-мягкий материал с намагниченностью на два-четыре порядка ниже, чем у массивного железа.

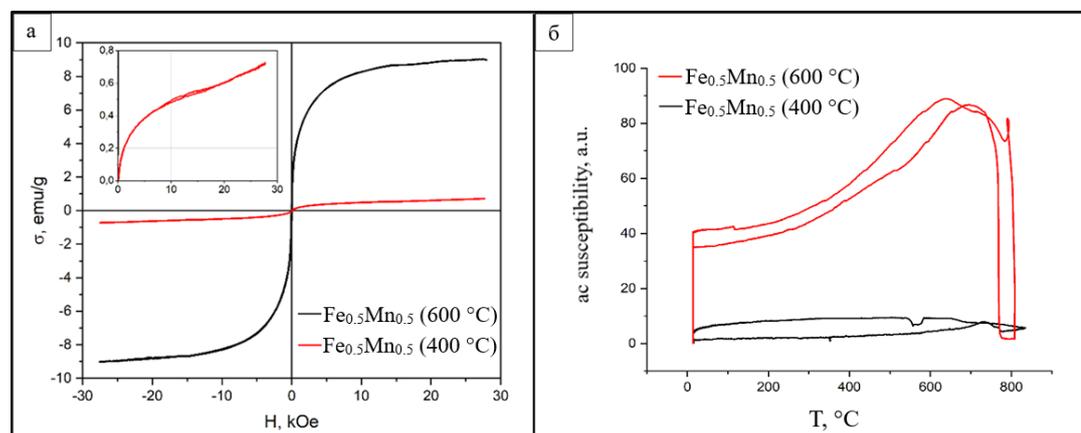


Рисунок 3.25 – Кривые намагничивания пористых образцов железа после потенциостатического деаллоинга $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ при 400°C и 600°C : кривые намагничивания (а) комнатная температура; (б) магнитная восприимчивость от температуры

Возможно, что такие гетерогенные структуры, когда на поверхности антиферромагнетика образуется ферромагнитный пористый слой, найдут применение в будущих приложениях.

3.8 Цитотоксичность нанопористого железа

Микро- и нанопористое железо привлекают большое внимание в качестве биорезорбируемых имплантов для регенерации поврежденных участков костной ткани. Оксиды железа, особенно вюстит и магнетит, находят применения в других областях медицины. Поэтому, с этой точки зрения было интересно изучить и полученное нанопористое железо на цитотоксичность.

Введем несколько определений.

Фибробласты – это клетки соединительной ткани организма, синтезирующие внеклеточный матрикс и коллаген [152]. Такие клетки синтезируют белки (коллаген и эластан), которые формируют волокна костной, кожной или мышечной ткани, другими словами, такие клетки отвечают за быстрое и успешное заживление той или иной биологической ткани человека.

Пролиферация – это разрастание тканей организма путем их размножения с помощью деления [153].

В работе оценивалось влияние нанопористого железа на жизнеспособность фибробластов человека (цитотоксичность). Эксперимент проводился на биологическом факультете УрФУ.

В присутствии образца нанопористого железа можно отметить незначительное снижение жизнеспособности клеток (рисунок 3.26) по сравнению с эталоном. Полученные данные не удивительны, в работах по изучению применимости железа и его сплавов в качестве имплантов отмечается, что железо практически безвредно для организма и костной ткани [8, 10, 60].

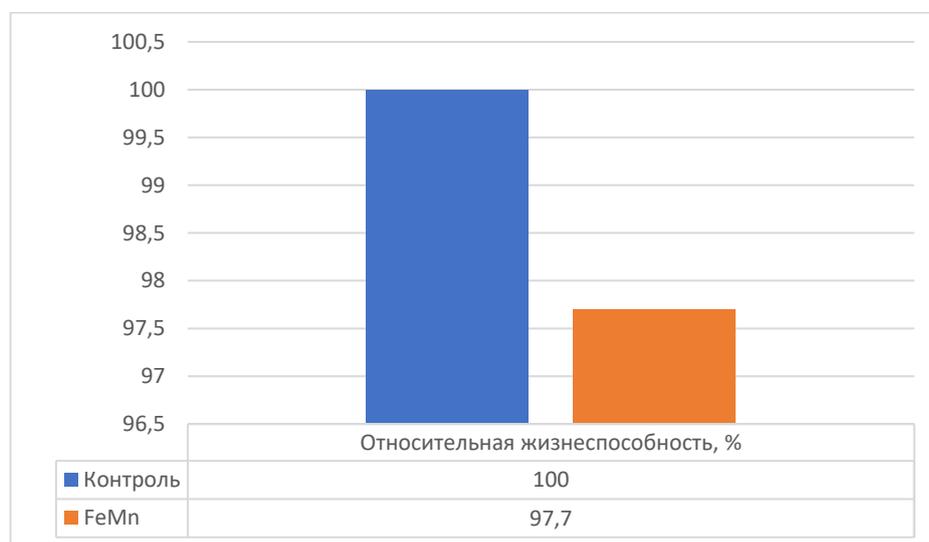


Рисунок 3.26 – Относительная жизнеспособность фибробластов человека при культивировании с образцами нанопористого железа

Оценена пролиферативная активность нанопористого образца железа. Из рисунка 3.27 видно, что нанопористый образец железа оказал значительное

влияние на пролиферацию фибробластов человека в течение 3 суток, этот показатель по сравнению с контролем уменьшился практически в 3 раза.

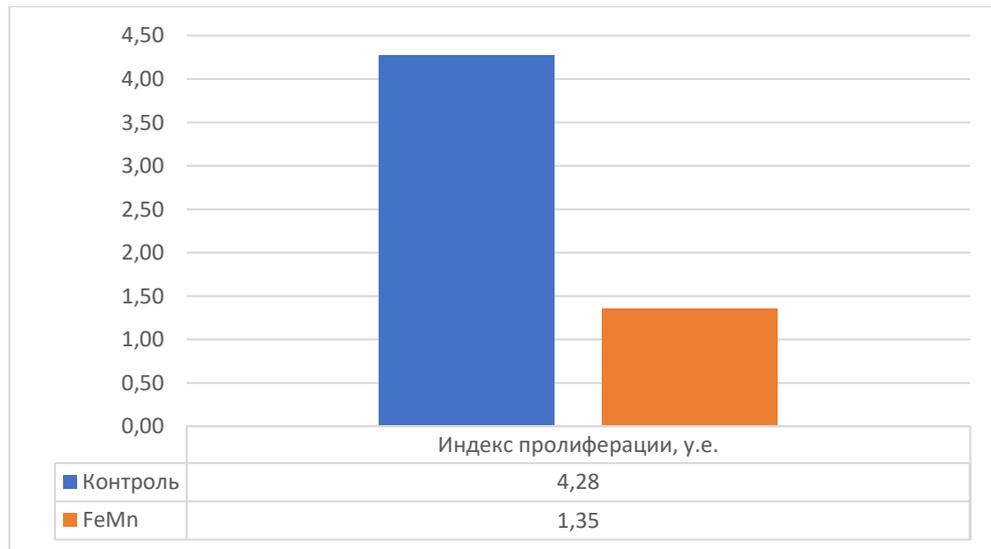


Рисунок 3.27 – Индекс пролиферации фибробластов человека при культивировании с нанопористым железом

Снижение количества клеток под воздействием нанопористого железа также можно наблюдать на фотографиях поверхности чашки с клеточной культурой в контроле и вблизи металлического образца (рисунок 3.28).

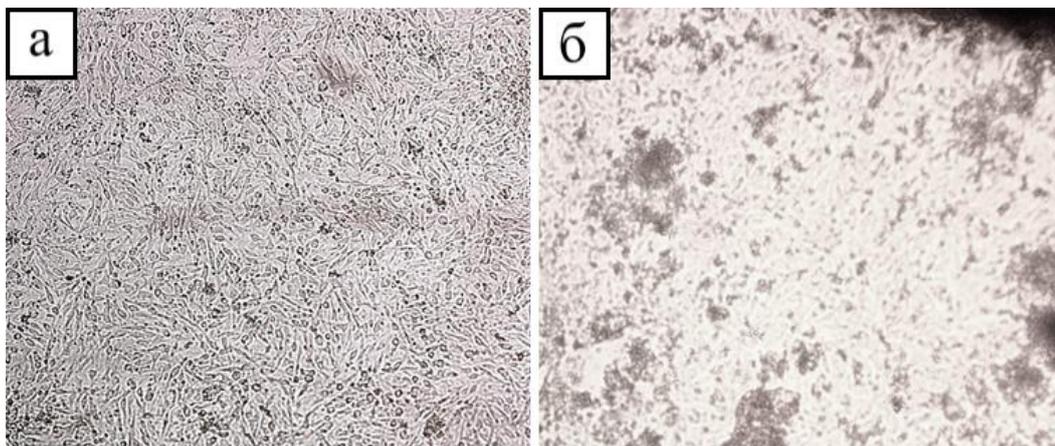


Рисунок 3.28 – Фотография поверхности чашки Петри с культурой клеток: а) в контроле; б) вблизи образца нанопористого железа

Действительно, в литературе отмечалось, что если поры становятся наноразмерными, то это может уменьшить рост клеточной ткани. Поэтому для

биорезорбируемых имплантов более подходящими являются материалы с размерами пор в несколько микрон [8, 10, 59, 60].

Однако на данном этапе исследования нельзя сделать заключительный вывод про преимущества или недостатки микро- и нанопористых образцов, полученных в этой работе, поскольку только в живом организме можно в полной мере оценить те или иные физико-химические процессы по био-резорбируемости подобных структур. Мы надеемся на сотрудничество по разработке этих вопросов с биологами и медиками в будущем.

3.9 Выводы к главе 3

1. Проведен электрохимический деаллоинг ферромарганца различного состава Mn 30, 50, 70 ат. %) в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов в интервале температур от 400 до 700 °С. Результаты селективного анодного растворения показали значительное влияние температуры и состава прекурсора на конечную пористую структуру.
2. Наиболее удачными сплавами прекурсорами для получения би-непрерывных структур, объемная доля металлической фазы в которых близка к 50 % являются сплавы с 50 и 70 ат. % содержания марганца. Размер пор при этом увеличивался с температурой в диапазоне от 100 нанометров до нескольких микрон.
3. Открытая би-непрерывная структура полученного нано- и микропористого железа существует при температурах 400, 600, 650 °С. При более высоких температурах наблюдалось значительная активизация процессов спекания, которые приводили к увеличению объемной доли металлической фазы до 80 % и закрытой пористости.
4. Изучены особенности окисления нанопористого железа, полученного высокотемпературным селективным анодным растворением ферромарганца эквиатомного состава в эвтектике LiCl-KCl при 400 °С. Найдены вискеры вюститита на поверхности нанопористого железа.

5. Показано, что полученные пористые образцы обладают заметной каталитической активностью в гетерогенной реакции Фентона.
6. Получены свидетельства образования ферромагнитной фазы в микро- и нанопористых образцах, причем полученные пористые слои являются магнито-мягкими материалами.
7. Найдено, что полученное нанопористое железо, обладает слабым цитотоксическим действием на фибробласты человека.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Pd_2In и Pd_3In ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕАЛЛОИНГА $PdIn$ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ СМЕСЯХ

4.1 Вводные замечания о фазовой диаграмме состояния сплавов палладий-индий и их потенциальных приложениях

В данной главе описаны структуры, морфология пористых образцов палладий-индий, полученных посредством селективного анодного растворения в расплавленных солях [154, 155]. Важно подчеркнуть, что образцы сплавов прекурсоров были получены и в качестве отливок, и в качестве индиевых покрытий на палладии, причем и те, и другие образцы были весьма однородны по составу близкому к эквиатомному.

Второе вводное замечание касается температуры плавления чистого палладия, которая близка к температуре плавления железа. В результате можно было ожидать похожих результатов по размеру пор. Хотя это и не столь очевидно, так как фазовая диаграмма достаточно сложна. Диаграмма состояния бинарной системы палладия-индий содержит три конгруэнтно-плавящихся соединения составов $PdIn$, Pd_2In и Pd_3In , разрушение которых посредством электрохимического деаллоинга вплоть до чистого палладия ранее не было исследовано. Описываются наблюдения за эволюцией морфологии пористых при различных температурах и силе тока, потенциале. Проводится сравнительная оценка полученных результатов по размеру пор и морфологии получаемых пористых структур со случаем деаллоинга ферромарганца.

Палладий и его сплавы – уникальные материалы, используемые, прежде всего, в каталитической промышленности и в производстве электроэнергии, где водород вносит значительный вклад в производство экологически чистой энергии [156, 157]. Палладиевые катализаторы применяются в автомобильной промышленности для доокисления угарного газа (CO) в выпускных коллекторах бензиновых двигателей внутреннего сгорания. Поэтому в последние годы активное

использование палладия привело к значительному росту его цены. Особую актуальность представляет изучение методов получения катализаторов, более эффективных (с развитой и активной поверхностью) и дешевых (за счет легирования другими металлами), а также датчиков безопасности для обнаружения утечек водорода. [158, 159]. Кроме того, легирование может расширить область применимости новых материалов на основе палладия для других экологически значимых реакций. Например, интерметаллиды палладий-индий, а также более сложные биметаллические структуры, могут быть использованы в качестве катализаторов для восстановления окислов азота до молекулярных N_2 и O_2 в двигателях внутреннего сгорания в двигателях внутреннего сгорания и в других случаях [160]. Палладиевые фильтры также широко применяются для разделения промышленных газовых смесей, содержащих более 30 % водорода [161], но в этом случае необходимо решать проблему охрупчивания при легировании. Наночастицы интерметаллических сплавов Pd-In могут служить высокоселективными катализаторами дегидрирования этана [162], катализаторы Pd-In могут быть использованы в реакторе непрерывного действия для удаления нитратов из подземных вод [163]. Также известно использование интерметаллида Pd-In в качестве катализатора в реакции гидрирования CO_2 до метанола [164].

Почему палладий и его сплав с индием?

Это тесно связано с температурой начала рекристаллизации палладия. Согласно литературным данным, температура начала рекристаллизации чистого палладия колеблется в диапазоне 400–450 °C [165]. Это хорошо согласуется и с простой оценкой по температуре плавления $T_m = 1828$ К. Отсюда $0,4T_m$ соответствует температуре равной 731 К или 458 °C.

Близость температур плавления и начала рекристаллизации железа и палладия приводят к мысли об ожидаемом подобии размера пор и морфологии пористых структур для этих двух металлов в расплавах солей.

Почему индий? Во-первых, сплав палладия с индием никогда ранее не изучался в качестве прекурсора для селективного анодного растворения ни в одном электролите, во-вторых, интерес к интерметаллическим соединениям двух

металлов с точки зрения электрохимического деаллоинга в расплавленных солях обусловлен значительной разницей в потенциалах анодного растворения (около 1 В) [166]. В-третьих, вследствие неизученности вопросов формирования нанопористых металлических структур при условии присутствия на фазовых диаграммах устойчивых интерметаллидов. В-четвертых, нанопористый палладий уже получали методами водной электрохимии из его сплавов с железом, кобальтом и т.д., поэтому имело смысл сосредоточиться именно на получении старших интерметаллидов палладия с индием в нанопористом состоянии.

Получению нанопористого палладия посвящено несколько работ, в которых использован электрохимический или химический деаллоинг при комнатных температурах [11, 15, 29, 43]. Размер пор при этом получался в диапазонах от 5 до 20 нанометров. Столь малый размер пор может негативно сказаться на последующем проведении реакции гетерогенного катализа на поверхности нанопористого палладия, а именно поры могут быстро забиваться и площадь активной поверхности сильно редуцируется. В этом случае возникает дополнительная задача очистки катализатора. Другой путь – стабилизация нанопористых структур посредством дополнительной термообработки при повышенных температурах. Например, в работе [11] показано, что морфология нанопористого палладия, который был получен посредством деаллоинга сплава PdCo в растворе серной кислоты, чувствительна к режиму последующей термообработки. Наблюдалось увеличение пор, коалесценция лигаментов и, как следствие, рост объемной доли каркаса пористого металла.

Фазовая диаграмма бинарной системы Pd-In (рисунок 4.1) содержит интерметаллиды Pd_2In и Pd_3In , причем они термически стабильны и характеризуются конгруэнтным плавлением. Их температуры плавления примерно на 100 и 150 °С ниже температуры плавления чистого палладия. Вероятно, что если использовать хлоридные смеси щелочных металлов при температурах 400-600 °С, то скорее всего их разрушить не удастся или для этого придется задавать слишком жесткие условия по электрическому току.

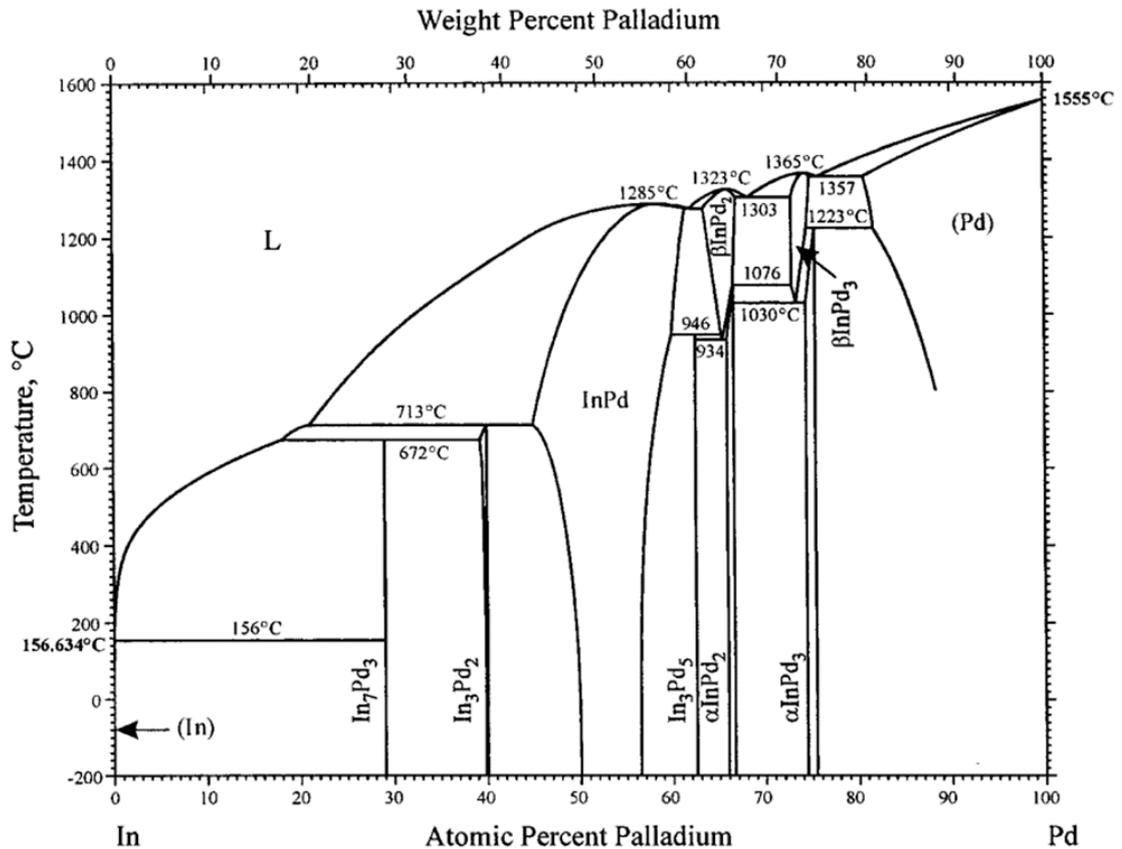


Рисунок 4.1 – Диаграмма состояния In-Pd [18]

Если начинать электрохимические эксперименты с эквиатомного состава, которому соответствует устойчивый интерметаллид PdIn, то можно поставить несколько новых вопросов и задач о получении того или иного интерметаллида палладия Pd₂In или Pd₃In в нанопористом состоянии или их смеси, а также об условиях полного деаллоинга сплавов до чистого палладия. Рабочая гипотеза заключается в том, что конгруэнтные соединения (Pd₂In, Pd₃In), являющиеся достаточно стабильными составами с заметной энергией образования могут быть получены в нанопористом состоянии, а, чтобы получить нанопористый палладий придется затратить соответствующую работу внешней ЭДС по их разрушению.

Резюмируем: а) возможно ли получение указанных старших интерметаллидов палладия и индия в виде нанопористых структур; б) можно ли при определенных временных условиях электролиза получить тот или иной чистый интерметаллид; в) будет ли размер пор при сопоставимых температурных условиях сравним с полученными результатами по микро- и нанопористому железу?

4.2 Гальваностатический режим электрохимического dealлоинга PdIn при различных температурах

Наиболее простой режим селективного растворения является гальваностатическим, но этот метод неизбежно поднимает вопрос об остаточном содержании индия в интерметаллиде. Из-за большой разности потенциалов гальваностатический режим выглядит наиболее простым, поскольку эмпирически можно подобрать достаточно большие габаритные плотности тока для получения нанопористых структур, не выходя за рамки разности электродных потенциалов палладия и индия. К тому же было интересно рассмотреть два типа образцов: отливок и покрытий индия на палладии.

Как и в случае со сплавами Fe-Mn, был выбран широкий температурный интервал для изучения селективного анодного растворения, а также разные электролиты, но используя *сплав с индиевым покрытием* на первых этапах исследования.

Первоначальный опыт, который проводился в электролите NaCl-KCl при 700 °С оказался неудачным (рисунок 4.2).

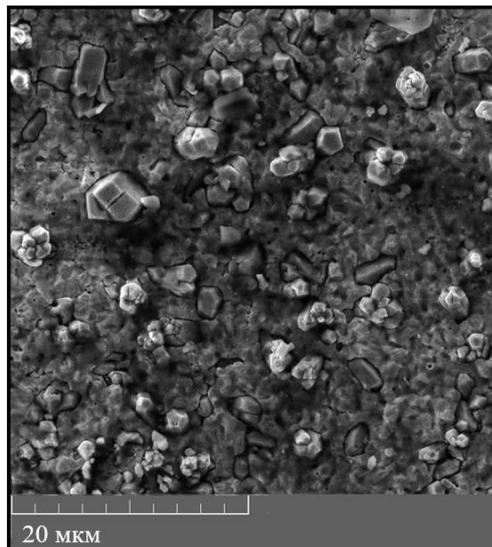


Рисунок 4.2 – СЭМ изображение поверхности образца PdIn после селективного анодного растворения в NaCl-KCl и начальной габаритной плотностью тока 10 мА/см² в течение 40 минут

Из рисунка 4.2 видно, что при такой начальной габаритной плотности тока вытравливание происходит недостаточно быстро, чтобы образовалась однородная пористая структура. Видны отдельные участки начала зарождения пористой структуры, а также кристаллы различного фазового состава. Однако эти первичные результаты позволили более точно сформулировать и температурные и электрохимические условия для последующих экспериментов.

Дальнейшие исследования проводились уже с повышением габаритной плотности тока в 3-5 раза. Большие токи могут приводить к механическому разрушению сплава, что частично подтвердилось при начальной габаритной плотности тока в 50 mA/cm^2 при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, стало понятно, что, как и в случае с ферромарганцем температуру нужно опускать много ниже (до T_p палладия).

На рисунке 4.3 представлены СЭМ изображения поверхности образца PdIn, подвергнутого селективному анодному растворению в эквимольной смеси NaCl-KCl при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 минут при плотности анодного тока 30 mA/cm^2 (рисунок 4.3 (а) и (б)), в эвтектике NaCl-KCl-CsCl при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и 30 mA/cm^2 в течение 40 минут (рисунок 4.3 (в) и (г)) и в NaCl-KCl-CsCl при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и 50 mA/cm^2 в течение 40 минут (рисунок 4.3 (д) и (е)). Видно, что пористая структура формируется во всех рассмотренных случаях, причем анодное растворение реализуется в перколяционном режиме. Также, как и в случае с ферромарганцем при высоких температурах ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) хорошо проявлены результаты спекания, которые приводят к пористой морфологии закрытого типа. За 40 минут формируется структура, в которой нет протекания по каналам пор. Поры при такой температуре ожидаемо достигают величины порядка нескольких микрон, но при этом можно отметить значительные протяженные участки металлической фазы. Типичные расстояния между порами составляют несколько микрон, а длина и ширина областей металлической фазы может достигать десятков микрон.

При понижении температуры до $600 \text{ }^\circ\text{C}$, образование би-непрерывного пористого каркаса уже имеет место, размеры пор и лигаментов от нескольких сотен нанометров до 1 микрона. Однако, такая структура представляет собой 3D-

иерархию пор и лигаментов, так как отчетливо видны несколько уровней размеров пор (от примерно 100 нанометров до нескольких микрон). К тому же можно отметить заметное понижение доли металлической фазы и, соответственно, меньшую толщину лигаментов.

Следующим шагом по селективному растворению **покрытых индием палладиевых образцов** было проведено при более низкой температуре 500 °С. Кроме того, общая габаритная плотность тока была увеличена до 50 мА/см² с целью уменьшения размера пор. Было обнаружено (рисунок 4.3 (д) и (е)), что при таком режиме, би-непрерывная структура с приблизительно одинаковым размером пор и лигаментов не появляется, также, как и в случае с пористым железом. Вместо этого наблюдается значительное разрушение интерметаллида по всей длине образца, видны протяженные участки вытравливания жертвенного металла с размером порядка 10 мкм с образованием слабо связанных дисперсных частиц.

Отметим, что на эт

их металлических частицах видно затравочное образование нанопор с би-непрерывной структурой. По всей видимости, подвижность атомов палладия замедляется, а диффузия индия еще очень высока при этой температуре в сопоставлении с низкой температурой плавления индия (156,6 °С), поэтому идет разрушение металлической фазы по типу межзеренного разрушения. Возможно, что само исходное покрытие индия на палладии имело области микро-неоднородности, в которых содержание индия было больше. В результате, в конечном образце присутствуют области с типичной би-непрерывной структурой, но между ними имеются значительные зазоры порядка нескольких десятков микрон.

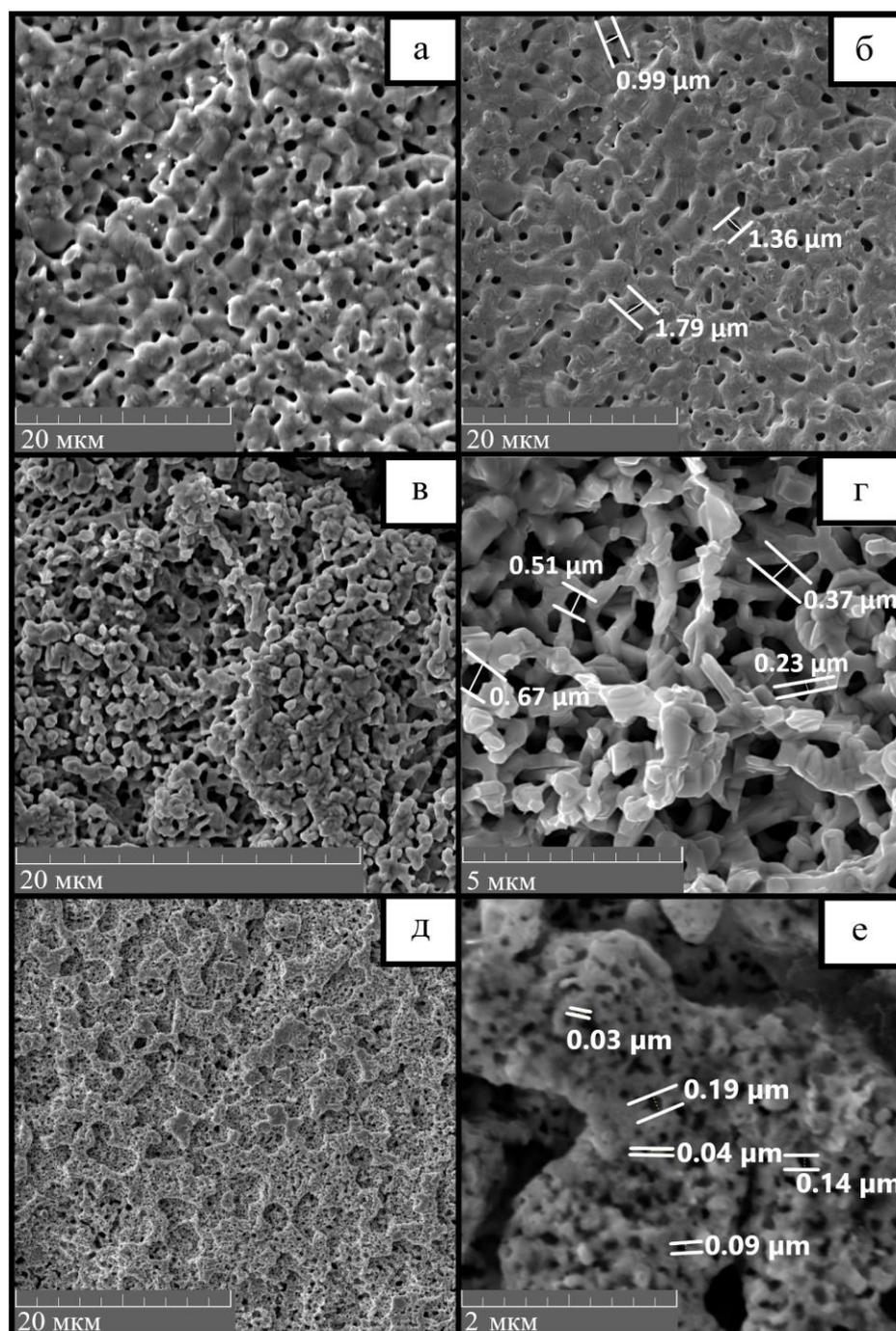


Рисунок 4.3 – СЭМ изображения поверхности образцов PdIn после деаллоинга при 700 °С: (а) 30 мА/см² в течение 40 минут, 5000х, (б) с размером пор; при 600 °С: (в) 30 мА/см² в течение 40 минут, 8000х, (г) 20000х (с размером пор); при 500 °С: (д) 50 мА/см² в течение 40 минут, 5000х, (е) 50000х (с размером пор)

Таким образом была показана возможность формирования различных пористых структур на образцах, полученных по технологии нанесения

диффузионного слоя индия на палладий, при этом сформированные структуры напоминают структуры, полученные деаллоингом Fe-Mn.

Последующие исследования были посвящены селективному анодному растворению литого образца PdIn. Чтобы получить нанопористые структуры и увидеть влияние температурных эффектов на конечный результат была выбрана температура в 450 °С. Если ассоциировать такой выбор температуры в соответствии со случаем уже полученного нанопористого железа, то логично предположить, что вблизи температуры рекристаллизации, образуется структура с размерами пор и связок в районе 100 нанометров. В качестве электролита также была выбрана эвтектика LiCl-KCl, так как это позволило снизить температуру процесса, как и в случае с Fe-Mn.

На рисунке 4.4 показано СЭМ изображение образовавшейся би-непрерывной структуры, сформированной при 450 °С и 30 мА/см². Размеры пор и связок приблизительно одинаковы и составляют величину порядка 100 нанометров.

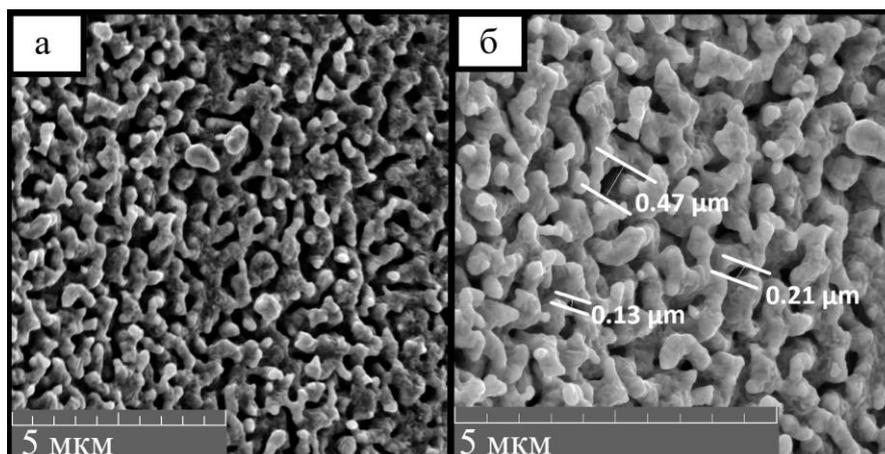


Рисунок 4.4 – СЭМ изображение поверхности образца PdIn после деаллоинга в течение 40 минут при начальной плотности тока 30 мА/см²: (а) 20000х; (б) 30000х (с размером пор)

Даже при этой температуре начинают проявляться эффекты коагуляции, связанные с диффузионными процессами, которые идут при параллельной термообработке. Однако видно, что подобранные условия позволяют образоваться би-непрерывной нанопористой структуре.

Чтобы уменьшить размеры пор, была предпринята попытка увеличить общую габаритную плотность тока до 50 mA/cm^2 при той же температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 4.5 хорошо видно, что характерная би-непрерывная структура отчетливо выражена и стала более однородной на всей плоскости рисунка, а размеры пор и связок фактически уменьшились приблизительно в 2 раза. Очевидно, что одновременная с деаллоингом термообработка ведет к эффектам коагуляции, расщеплению отдельных лигаментов, то есть к спеканию.

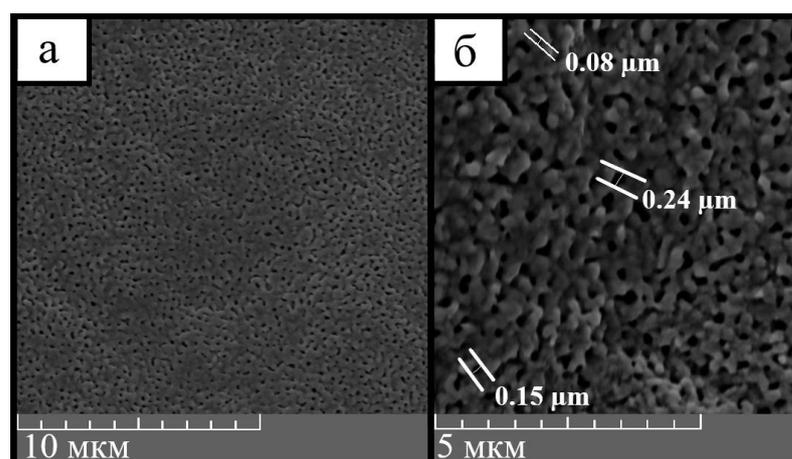


Рисунок 4.5 – СЭМ изображение поверхности образца PdIn после деаллоинга в течение 40 минут при начальной плотности тока 50 mA/cm^2 : (а) 12000х; (б) 30000х (с размером пор)

Был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ, который показал наличие индия на поверхности (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Химический состав образцов Pd-In после селективного анодного растворения, ат. %

Условие/химический элемент	O	Pd	In
700 °C	9	61	30
600 °C	5	72	23
500 °C	9	68	23
450 °C (30 mA/cm^2)	9	65	26
450 °C (50 mA/cm^2)	< 5	67	33

Указанный анализ показывает присутствие кислорода на поверхности полученных образцов. Поскольку ячейка, газовая система и исходный электролит были тщательно очищены от следов кислорода, можно связать его присутствие с быстрым окислением поверхностного индия при комнатной температуре, происходящим уже после прекращения всех экспериментальных процедур. Остаточный индий на поверхности, по-видимому, образует оксидные включения.

Селективность удаления индия никак нельзя считать полной, учитывая, что исходный интерметаллид содержал около 50 ат. % индия, в то время как в образцах, подвергнутых селективному анодному растворению, его осталось от 20 до 30 ат. %. Это можно связать только со стабильными интерметаллическими соединениями Pd_2In и Pd_3In , инкорпорированными в пористую структуру. Действительно, рентгеновский фазовый анализ образцов показал наличие указанных интерметаллидов на поверхности (рисунок 4.5).

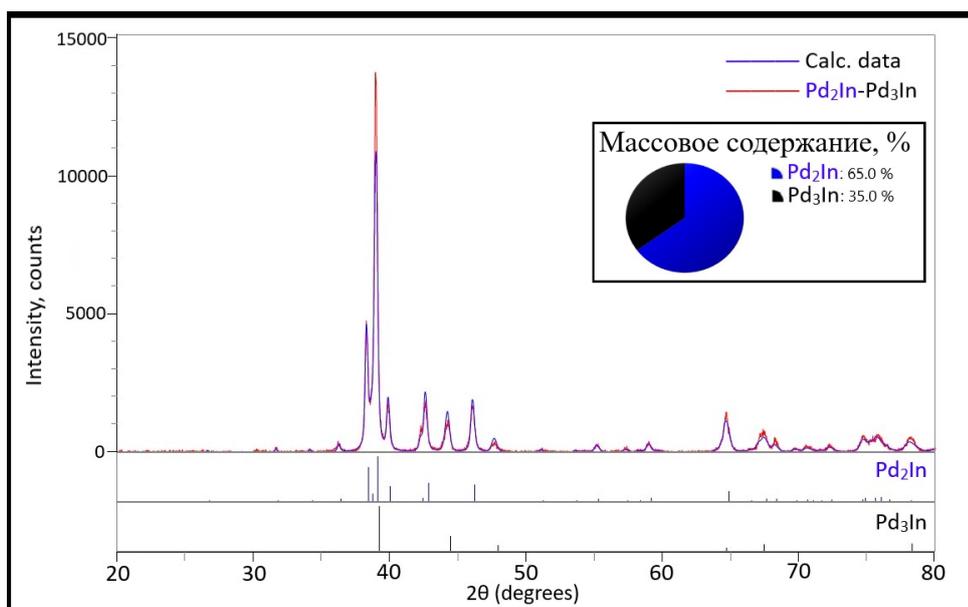


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма поверхности образца PdIn после деаллоинга и массовое содержание фаз

Следует также отметить, что весовое распределение этих фаз составляет приблизительно 2:1.

Важно подчеркнуть, что несмотря на сложный химический и фазовый состав поверхности образование би-непрерывной нанопористой структуры имеет место,

которая является связной смесью интерметаллидов, причем каждый со своей кристаллической структурой: Pd₃In (тетрагональная решетка) + Pd₂In (орторомбическая решетка) (рисунок 4.6). На имевшихся в нашем распоряжении приборах, к сожалению, нельзя указать в какой области преобладает тот или иной интерметаллид. Однако, пористая структура получилась связной и достаточно однородной по морфологии.

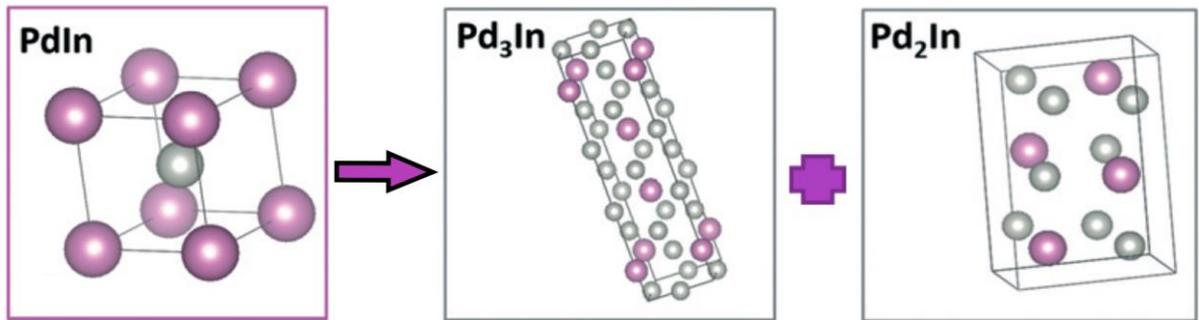


Рисунок 4.6 – Схема перестройки кристаллической решетки PdIn (ОЦК) в Pd₃In (тетрагональная решетка) + Pd₂In (орторомбическая решетка)

Полученные данные позволяют оценить коэффициент диффузии атомов палладия на поверхности с помощью модели, предложенной в работах [167]. Поскольку типичный размер пор обратно пропорционален плотности тока в гальваностатическом режиме, то формула для коэффициента поверхностной диффузии (D_{Pd}^S палладия) может быть представлена следующим образом:

$$D_{Pd}^S \approx \sqrt{\frac{1-x}{x} \frac{d^2 \mu J}{4 \rho z F}}, \quad (4.1)$$

где x - мольная доля в исходном интерметаллиде ($\frac{1}{2}$), d - наблюдаемый размер пор (≈ 100 нм), μ - атомная масса менее благородного металла, a - атомный диаметр менее благородного металла (0.3 нм), J - плотность тока при гальваностатическом процессе (50 мА/см²), F - постоянная Фарадея, ρ - плотность менее благородного металла в исходном интерметаллиде ($\approx 7,3$ г/см³), z - валентность катиона менее благородного металла после электрохимической реакции. Ранее было показано, что в расплавленных хлоридах индий демонстрирует моновалентную форму окисления

($z = 1$) при анодном процессе [168]. Таким образом, рассчитанный коэффициент поверхностной диффузии палладия имеет значение 7×10^{-11} см²/с, что хорошо согласуется с исследованиями по сплавлению палладия с индием [169].

Таким образом, посредством деаллоинга в гальваностатическом режиме можно синтезировать пористый конгломерат интерметаллидов Pd₂In-Pd₃In, стартуя с эквиатомного состава. Интересно теперь рассмотреть потенциостатический режим, который обычно является более селективным, а большая разность потенциалов могла бы позволить удалить весь индий из сплава.

4.4 Потенциостатический деаллоинг PdIn в эвтектике LiCl-KCl при различных временах

В данном случае исследования проводились уже исключительно в эвтектике LiCl-KCl и с литым образцом PdIn при одном и том же потенциале = 0.48 В (рисунок 2.13) относительно платинового квази-электрода сравнения, но с разными по продолжительности временными интервалами.

Первоначально время эксперимента было выбрано равным 40 мин, аналогично гальваностатическому режиму. На рисунке 4.7 видно, что за это время сформировалась пористая структура с размером пор 100 ± 20 нм, в то время как размер лигаментов больше и находится на уровне 200-300 нанометров.

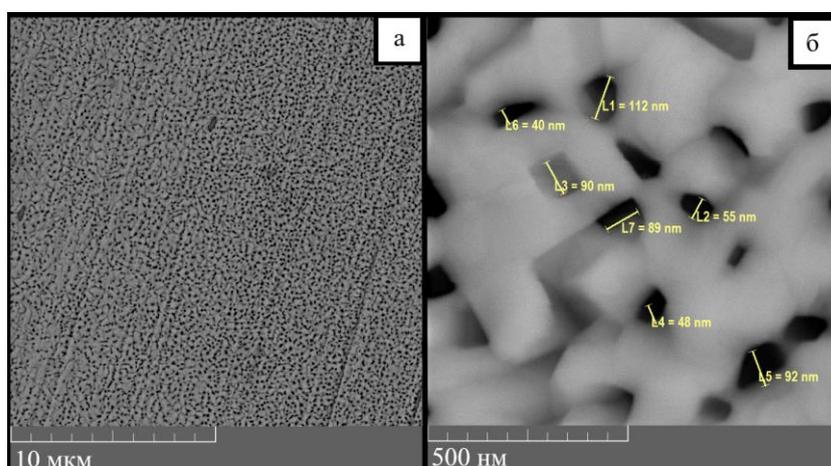


Рисунок 4.7 – СЭМ изображение поверхности PdIn после деаллоинга при 450 °С и 0,48 В в течение 40 минут, (а) $\times 10\,000$; (б) $\times 200\,000$ с размером пор

Остаточный индий был определен методом энергодисперсионного рентгеновского анализа и варьировался на поверхности от 37 до 42 ат. % (рисунок 4.8).

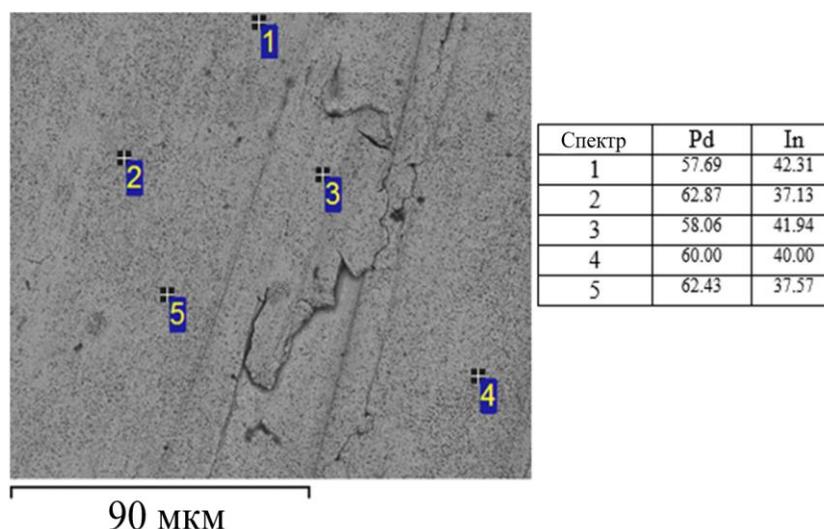


Рисунок 4.8 – Химический состав (ат. %) поверхности образца Pd-In, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Полученная при 40 минутах пористая структура больше напоминает материал с закрытой пористостью, поэтому было интересно увеличить время потенциостатического эксперимента до 2 часов.

На рисунке 4.9 показано СЭМ изображение образца PdIn после 120 минут селективного анодного растворения в потенциостатическом режиме.

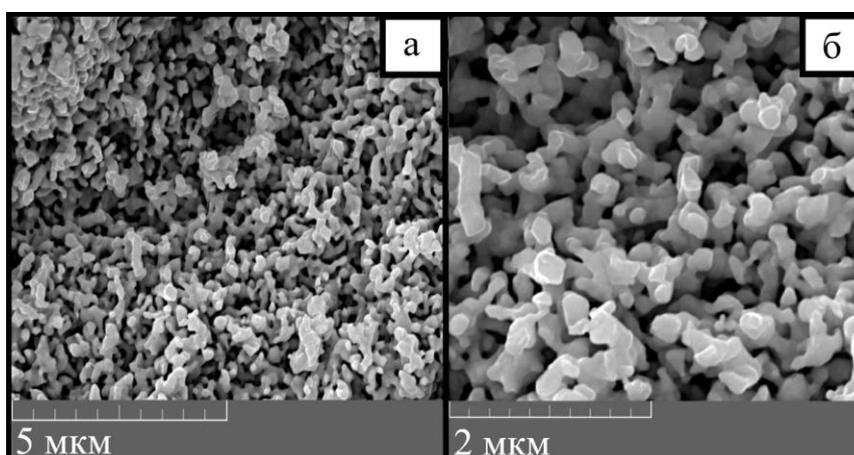


Рисунок 4.9 – СЭМ изображение поверхности PdIn после деаллоинга при 450 °С и 0,48 В в течение 120 минут, (а) $\times 20\,000$; (б) $\times 50\,000$

Из рисунка 4.9 видно, что в данном случае уже образовалась отчетливо выраженная би-непрерывная пористая структура, хотя средний размер пор и связок практически не изменился. Также стоит отметить, что увеличение продолжительности эксперимента в потенциостатическом режиме приводило к меньшему содержанию индия (остаточная концентрация в металлической фазе составляла 25 ± 2 ат. %) (рисунок 4.10). Это означает, что поверхность пористой структуры теперь представляет из себя практически чистый интерметаллид Pd_3In .

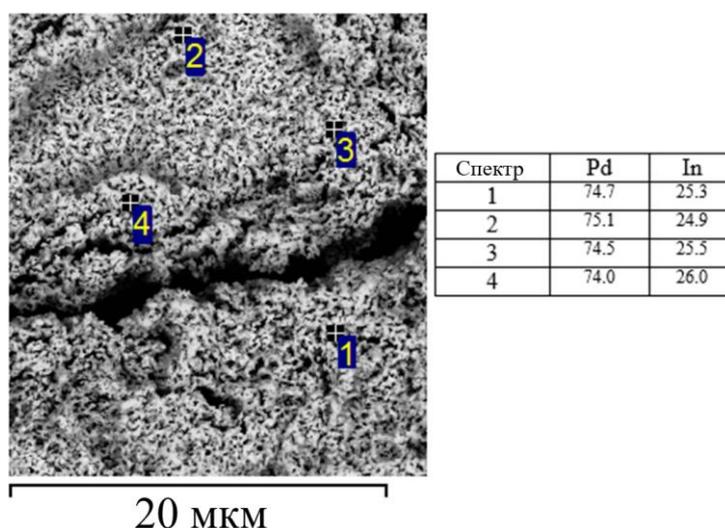


Рисунок 4.10 – Химический состав (ат. %) поверхности образца Pd-In, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Если обратиться теперь к РФА, то видно, что интерметаллид состава Pd_2In присутствует в заметном количестве, порядка 11 %. По всей видимости он находится глубже вблизи контакта с исходным сплавом прекурсором.

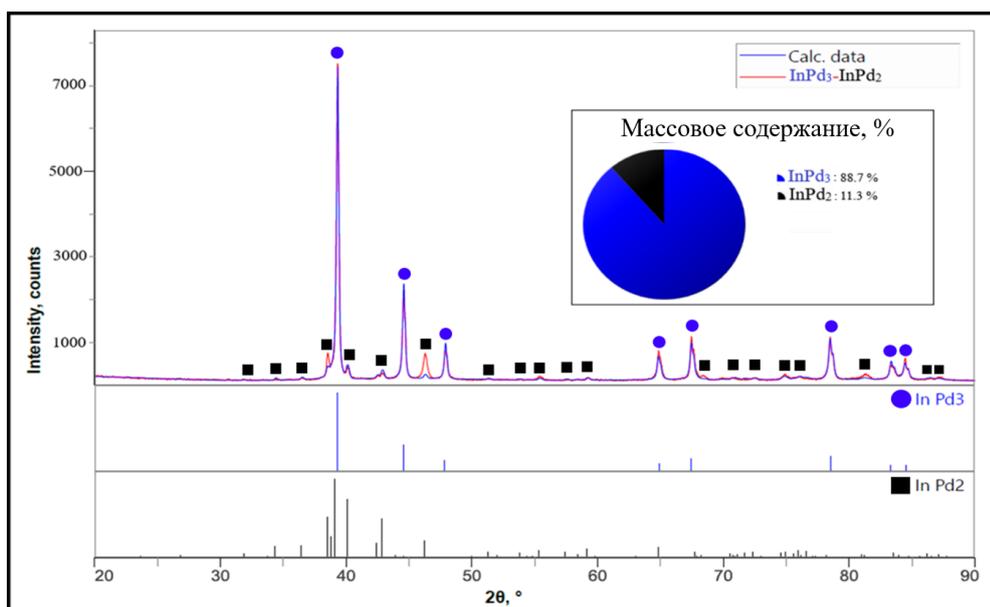


Рисунок 4.11 – Дифрактограмма и весовое распределение нанопористого интерметаллида PdIn после деаллоинга при 450 °С и 0,48 В в течение 120 минут

Для того, чтобы оценить результаты более продолжительного деаллоинга время процесса было увеличено до 5 часов. Из рисунка 4.12 видно, что при более длительной выдержке процессы спекания начинают преобладать над образованием пор. Видны протяженные спеченные металлические области и лишь некоторые отдельные поры размером около 100-200 нм. Би-непрерывная структура, очевидно, трансформировалась за это время в структуру с закрытой пористостью.

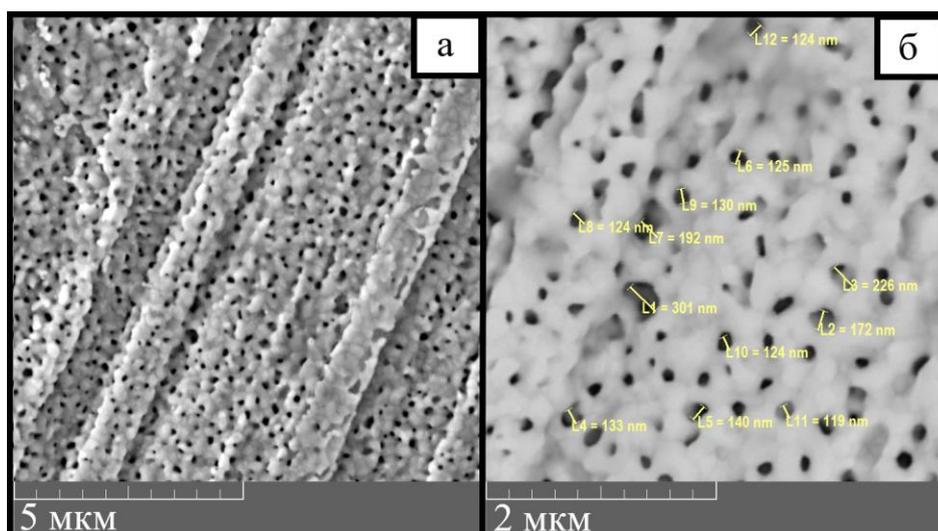


Рисунок 4.12 – СЭМ изображение поверхности PdIn после деаллоинга при 450 °С и 0,48 В в течение 300 минут, (а) $\times 20\,000$; (б) $\times 50\,000$

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа показаны на рисунке 4.13.

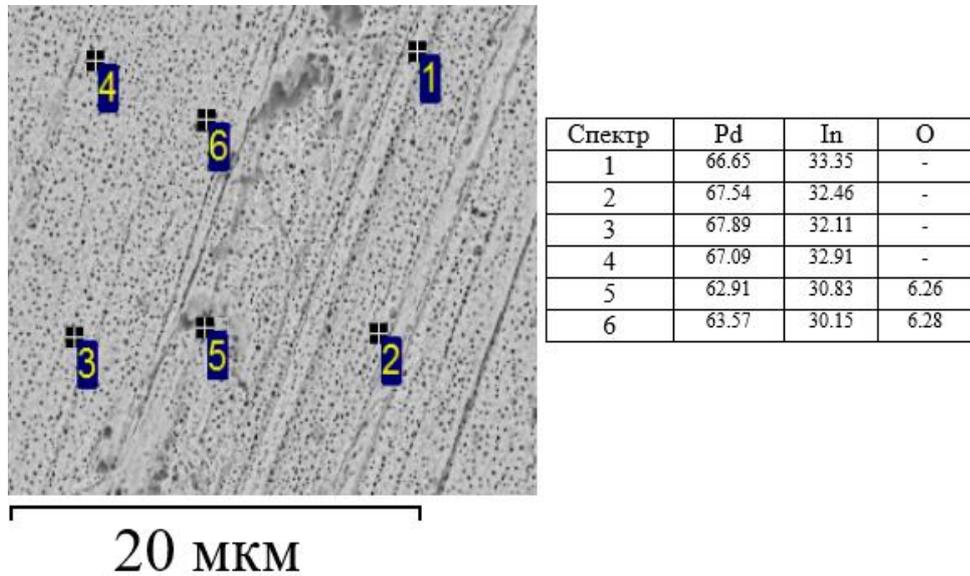


Рисунок 4.13 – Химический состав (ат. %) поверхности образца Pd-In, определенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

РФА показал наличие одной фазы: Pd₂In (рисунок 4.14).

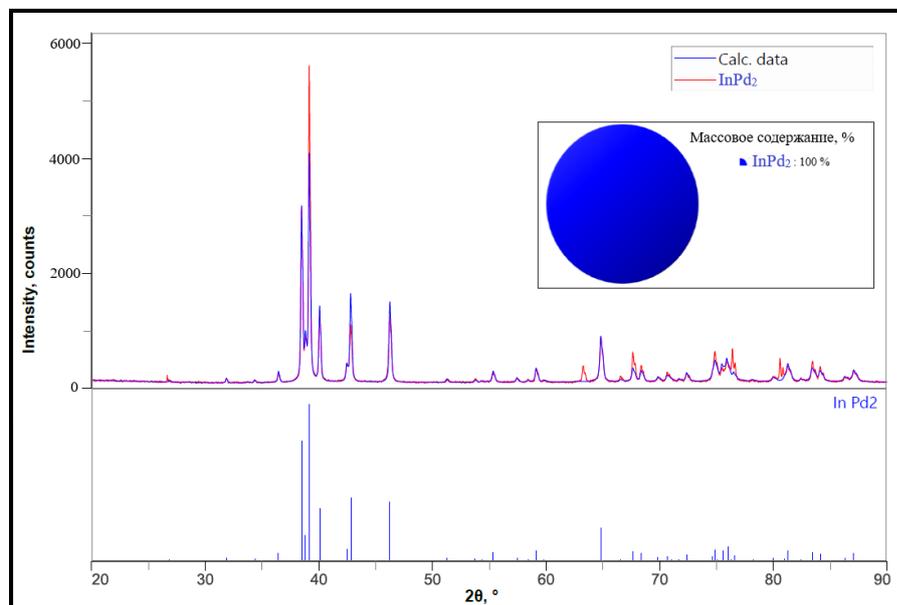


Рисунок 4.14 – Дифрактограмма и весовое распределение нанопористого интерметаллида PdIn после деаллоинга при 450 ° С и 0,48 В в течение 300 минут

Можно отметить явный вклад спекания в формирования конечной пористой структуры при увеличенных временах процесса и гомогенизацию по химическом составу (Pd_2In) поверхностного слоя.

Рассмотрим основные причины, которые приводят к подобной картине:

1. Наиболее быстрым процессом является анодное растворение индия и его миграция в электролит в результате реакции селективного анодного растворения [168]:



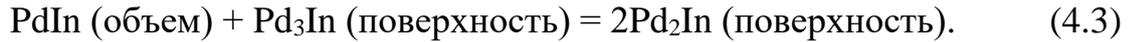
Наиболее существенными параметрами для перколяционного режима являются: исходный состав интерметаллического соединения, температура и электрохимический потенциал. Вытравливание индия из сплава происходит не в результате образования на поверхности отдельных ямок, расположенных на сравнительно большом расстоянии друг от друга, а в результате их наложения и слияния в поры и каналы.

2. Результирующий размер пор определяется средним расстоянием, которое атомы палладия способны пройти по поверхности за счет восходящей диффузии, что позволяет, с одной стороны, атомам индия уходить с поверхности в электролит, а, с другой стороны, открывать новые и углублять существующие поры [167]. Этот процесс вносит основной вклад в образование пористости.

3. Третий процесс отвечает за диффузию атомов индия из объема сплава к поверхности за счет образующегося градиента концентрации и протекает медленнее. В рассматриваемом случае именно это определяет химический состав пористого слоя.

Последние два диффузионных процесса являются термически активированными и приводят к расширению пор, а также обеспечивают более однородный химический состав пористого слоя, насколько это позволяют внешние условия и время процесса.

Можно констатировать, что при относительно коротких временах (120 минут) на поверхности образуется преимущественно фаза Pd₃In, но по истечении большего времени содержание сплава выравнивается из-за непрерывного поступления атомов индия на поверхность по следующей общей химической реакции:



Таким образом, общая картина изменений химического и фазового состава в случае сплавов PdIn значительно разнообразней, чем при деаллоинге твердых растворов Fe-Mn.

4.3.1 Анализ морфологии полученных пористых структур интерметаллидов Pd-In

По аналогии с полученным пористым железом были обработаны данные СЭМ изображений по пористым образцам PdIn для того, чтобы качественно сравнить влияние температуры.

В таблице 4.2 приведены усреднённые значения размера пор, толщин и длины лигаментов, а также объем занимаемой металлической фазы полученные посредством обработки микрофотографий.

Таблица 4.2 – Результаты измерений посредством программного обеспечения Fiji Image 3D

Температура, °С	Параметры	Размер пор, мкм	Толщина лигаментов, мкм	Длина лигаментов, мкм	Объем металлической фазы, %
1	2	3	4	5	6
450	LiCl-KCl 30 мА/см ²	0,38	0,398	1,106	54

1	2	3	4	5	6
450	LiCl-KCl 50 мА/см ²	0,195	0,143	0,7	50
450	LiCl-KCl, 0,48 В, 40 минут	0,08	0,195	0,713	80
450	LiCl-KCl, 0,48 В, 120 минут	0,15	0,15	0,666	56
450	LiCl-KCl, 0,48 В, 300 минут	0,135	0,233	0,881	88
500	Индиевое покрытие, 50 мА/см ²	0,282	0,358	0,702	68
600	Индиевое покрытие, 30 мА/см ²	0,86	0,573	2,561	61
700	Индиевое покрытие, 30 мА/см ²	1,28	1,13	5,372	84

Изменение размера пор и лигаментов с повышением температуры можно более наглядно увидеть на рисунке 4.15.

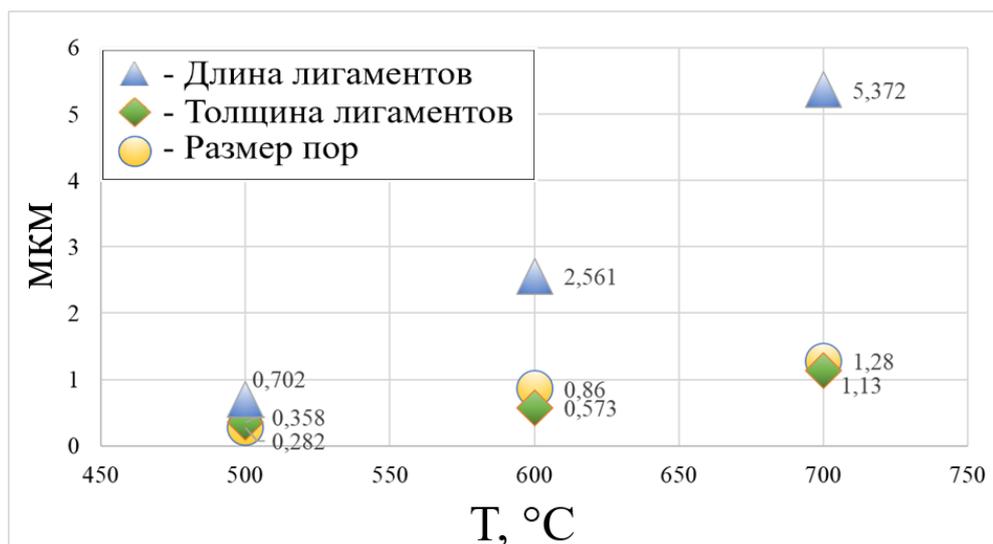


Рисунок 4.15 – График изменения размера пор, толщины и длины лигаментов при температуре 500 °С, 600 °С, 700 °С после деаллоинга палладия с индиевым покрытием

Видно, что все параметры длины существенно возрастают при стремлении температуры к 700 °С. Отметим, что при этой температуре о лигаментах можно говорить лишь условно, так как поры перестают сообщаться друг с другом и изолируются внутри металла.

Таким образом, удастся выявить термические процессы, которые оказывают значительное влияние на конечную пористую структуру, а именно, увеличение размера пор и лигаментов, а также оплавление металлической фазы, как и в случае с получением пористого железа из образцов Fe-Mn.

4.4 Каталитическая активность пористого образца Pd₂In-Pd₃In в эмульсионной полимеризации скипидара

В настоящее время процессы “зеленой” химии, в которых стараются использовать материалы, созданные природой, приобрели большую актуальность. Продукты естественного происхождения на протяжении многих лет использовались для получения технически важных материалов [170]. К таким процессам относится и синтез экологически безопасных политерпеновых смол

(ПТС) [171, 172] из природного сырья, например, скипидара, богатого бициклическим углеводородным соединением α -пиненом. ПТС используются, в частности, в качестве высоко-адгезивных компонентов клеевых композиций.

Полимеризация альфа-пинена и некоторых других компонентов скипидара реализуется под воздействием катализаторов Фриделя-Крафтса [171, 172] (хлориды алюминия, сурьмы).

Другим возможным и достаточно простым в реализации способом получения ПТС является радикальная эмульсионная полимеризация компонентов природных смол, когда в качестве ее инициатора выступает, например, пероксид водорода [173]. Для эффективной реализации процессов в водную часть системы как правило вводится окислительно-восстановительная пара веществ [174], иногда используются эмульгаторы, от которых необходимо затем отмывать ПТС. Важным моментом здесь является приемлемое для реализации процессов соотношение взаимной растворимости, как правило, достаточно низкой, органического реагента и воды [173, 174].

Удобным инициатором является персульфат аммония или более устойчивый персульфат калия [174]. При повышенных температурах персульфат претерпевает разложение и сам генерирует пероксид водорода и радикальные частицы [174]. Получение ПТС в присутствии окислителей [175, 176] может идти также с частичным образованием кислородсодержащих соединений и бензольных колец, которые связаны в олигомере через промежуточные углеводородные группы.

Проведенные эксперименты [177] показали, что в случае с использованием катализатора инициирования эмульсионной полимеризации на основе пористого образца Pd_2In-Pd_3In получен образец политерпеновой смолы, также, как и в опытах без использования катализаторов (только с персульфатом калия). Подобный эксперимент был проведён и для нанопористого образца железа, который показал образование политерпеновой смолы, но с другим, значительно меньшим выходом. Инициатором полимеризации служат радикальные частицы распада пероксида, образующегося из персульфата, а нанопористые $Pd-In$ и железо катализируют

такой распад. При этом выход ПТС с применением катализаторов и без довольно сильно различался (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты синтеза ПТС

Катализатор	Выход полимера, г	Температура размягчения, °С	Молекулярная масса по [176]
<i>NP – Fe</i>	0,2	62	495
<i>NP – Pd₂In – Pd₃In</i>	0,3	71	522
Без катализатора	0,02	82	550

Данные ИК-спектроскопии (рисунок 4.16) указывают на то, что полученные полимерные материалы (таблица 4.3) обладают похожим строением, содержат ароматические фрагменты. В спектрах обнаружены полосы, относящиеся к бензольному кольцу: валентные колебания 1602, 1490, 1452 см⁻¹, внеплоскостные деформационные колебания С-Н 1068 и 1028 см⁻¹, внеплоскостные деформационные колебания С-Н 696,756, см⁻¹. В целом спектр имеет большое сходство со спектром полистирола (рисунок 4.16).

По-видимому, путь полимеризации с точки зрения протекающих реакций и получаемого продукта соответствует данным, имеющимся в литературе [175, 176]. Таким образом, процесс приводит к образованию значительных количеств полимера, который достаточно легко отделяется от реакционной среды. Можно полагать, что способность альфа-пинена и родственных соединений к образованию пероксидных форм способствует передаче цепи полимеризации от образующегося олигомера к последующим реагирующим молекулам [177].

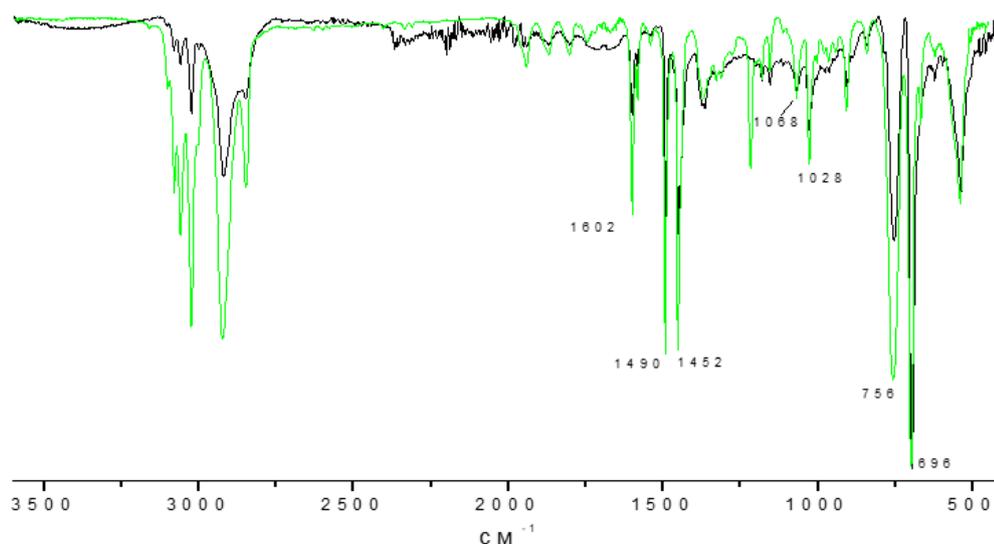


Рисунок 4.16 – ИК-спектр образца полимера и его сравнение по базе данных спектрометра со спектром полистирола: черный – ПТС, зеленый - полистирол

Наличие калия, содержащегося в персульфате калия, во всех образцах ПТС не установлено. Следовательно, катализатор и инициатор остались в водной части реакционной системы, и это указывает на потенциальную возможность ее циклического использования, также как легко отделяемых нанопористых металлических катализаторов, в том числе магнитосепарируемого железа. В составе оставшейся преимущественно водной части реакционной среды не были обнаружены альфа-пинен, бета-пинен, камфен (их содержание в исходном скипидаре было наибольшим). Однако на хроматограмме имелось более десятка сигналов более высококипящих продуктов окисления. В наибольшем количестве определен альфа-терпинеол методом нормализации (12,969 %; время удерживания 14,294 мин.), используемый как полупродукт для ароматизаторов и флотагент. В ИК спектре олигомеров имелась широкая полоса в области 3100-3600 см^{-1} , относящаяся частично к этому продукту или колебаниям концевых –ОН групп. Молекулярная масса разных образцов ПТС изменялась в пределах ~ 30 (таблица 4.3) [177].

4.5 Выводы к главе 4

1. Проведен электрохимический деаллоинг интерметаллида PdIn, при температурах 450, 500, 600 и 700 °С в перколяционном режиме для двух типов образцов: отливки и термодиффузионные покрытия. Температура образования би-непрерывных нанопористых структур, состоящих из старших интерметаллидов Pd₂In и Pd₃In, лежит вблизи T_p (450 °С).

2. В гальваностатическом режиме – 50 мА/см² при 450 °С впервые получена необычная связная нанопористая структура (средний размер пор ~ 100 нм), состоящая из инкорпорированной смеси Pd₂In и Pd₃In в пропорции 2:1.

3. В потенциостатическом режиме при 450 °С в зависимости от времени деаллоинга получены подобные нанопористые структуры интерметаллидов Pd₂In и Pd₃In различного состава, в том числе из чистого Pd₂In. Увеличение времени процесса до пяти часов, подобно высокотемпературному отжигу, приводило к спеканию и структуре с закрытой пористостью.

4. Результаты экспериментов по реакции эмульсионной полимеризации альфа пинена, инициируемый персульфатом калия, показали, что нанопористые интерметаллиды палладий-индий могут быть эффективными катализаторами, увеличивая скорость в пятнадцать раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена экспериментальная методика электрохимического синтеза нано- и микропористых металлов в расплавленных хлоридах щелочных металлов в широком температурном интервале.

2. Описана эволюция морфологии продуктов селективного анодного растворения ферромарганца трех составов ($\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$, $\text{Fe}_{30}\text{Mn}_{70}$) в широком температурном интервале от 400 до 700 °С. Выявлены свидетельства явлений спекания, которые приводят к закрытой пористости при температуре более 650 °С.

3. Найдены температурные условия образования би-непрерывной нанопористой структуры железа в окрестности температуры начала рекристаллизации чистого железа (400 °С). При более высоких температурах формируются микропористые структуры с 3D-иерархией пор (500 °С), а также с укрупненной би-непрерывной морфологией (600 °С).

4. Найдена особенность окисления нанопористого железа при комнатной температуре на воздухе, а именно: образование нановискеров вюстита толщиной порядка 10 и длиной 100 нанометров.

5. Электрохимический деаллоинг интерметаллида PdIn при $T=450$ °С при плотности тока 50 mA/cm^2 позволил получить связную нанопористую структуру, состоящую из конгруэнтных соединений Pd_2In и Pd_3In в соотношении 2:1 с размером пор порядка 100 нанометров.

6. При увеличении продолжительности деаллоинга интерметаллида PdIn при постоянном потенциале 0,48 В при $T=450$ °С до 5 часов получен нанопористый интерметаллид Pd_2In с размером пор порядка 100 нанометров.

7. Показана каталитическая активность полученных нанопористых образцов железа, покрытых нановискерами вюстита в гетерогенной реакции Фентона, а также Pd_2In - Pd_3In в реакции полимеризации альфа-пинена. Получены результаты о слабой цитотоксичности образцов нанопористого железа.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации

1. Предложенные методики электрохимического деаллоинга в расплавленных солях при высоких температурах могут быть использованы и для получения других металлов и интерметаллидов в нанопористом состоянии.

2. Заложенные методические основы позволят в будущем более подробно изучить электрохимические особенности высокотемпературного деаллоинга: диапазон потенциалов, времен и температур, которые позволяют получить нанопористые металлы.

3. Полученные пористые образцы железа являются перспективными материалами для дальнейших исследований в области создания биорезорбируемых имплантов.

4. Полученные интерметаллические соединения Pd_2In и Pd_3In могут иметь перспективы для использования в качестве катализаторов в реакциях полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weissmüller J. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior / J. Weissmüller, K. Sieradzki // *MRS Bulletin*. 2018. – V. 43. – P.14–19.
2. Zhang J. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems / J. Zhang, C.M. Li // *Chemical Society Reviews journal*. – 2012. – V. 41. – P. 7016–7031.
3. Lu Z. Three-dimensional bicontinuous nanoporous materials by vapor phase dealloying / Z. Lu, C. Li, J. Han, F. Zhang, P. Liu, H. Wang, Z. Wang, C. Cheng, L. Chen, A. Hirata, T. Fujita, J. Erlebacher, M. Chen // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9. – P. 276-1–276-7.
4. Cerrato R. Dealloying evidence on corroded brass by laser-induced breakdown spectroscopy mapping and depth profiling measurements / R. Cerrato, A. Casal, M.P. Mateo, G. Nicolas // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2017. – V. 130. – P. 1–6.
5. Song T. Liquid metal dealloying of titanium-tantalum (Ti-Ta) alloy to fabricate ultrafine Ta ligament structures: A comparative study in molten copper (Cu) and Cu-based alloys / T. Song, H.P. Tang, Y. Li, M. Qian // *Corrosion Science*. – 2020. – V. 169. – P. 108600.
6. Stenner C. Piezoelectric gold: strong charge-load response in a metal-based hybrid nanomaterial / C. Stenner, L.-H. Shao, N. Mameka, J. Weissmüller // *Advanced Functional Materials*. 2016. – V. 26. – P. 5174–5181.
7. Sun S. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold / S. Sun, X. Chen, N. Badwe, K. Sieradzki // *Nature Materials*. – 2015. – V. 14. – P. 894–898.
8. Wegene B. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement / B. Wegener, A. Sichler, S. Milz, C. Sprecher, K. Pieper, W. Hermanns, V. Jansson, B. Nies, B. Kieback, P. E. Müller, V. Wegener, P. Quadbeck // *Scientific reports*. – 2020. – V. 10. – P. 9141-1–9141-10.
9. Shuai C. Biodegradable metallic bone implants / C. Shuai, S. Li, S. Peng, P. Feng, Y. Lai, C. Gao // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2019. – V. 3. P. 544–562.

10. Heiden M. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces / M. Heiden, D. Johnson, L. Stanciu // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 103. – P. 115–127.
11. Hakamada M. Fabrication of nanoporous palladium by dealloying and its thermal coarsening / M. Hakamada, M. Mabuchi. – 2009. – V. 479. – P. 326–329.
12. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1984. – 311 с.
13. McCue I. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying / I. McCue, A. Karma, J. Erlebacher // *MRS Bulletin*. – 2018. – V. 43. – P. 27–34.
14. Li Zh. Formation of Nanoporous Silver by Dealloying Ag₂₂Zn₇₈ Alloy at Low Temperature in H₂SO₄ / Zh. Li, X. Lu, Z. Qin // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – V. 8. – P. 3564–3571.
15. Shi S. Synthesis of uniform bulk nanoporous palladium with tunable structure / S. Shi, J. Markmann, J. Weissmüller // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 285. – P. 60–69.
16. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – Москва: МИСИС, 2005. – 432 с.
17. Witusiewicz V.T. Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram / V.T. Witusiewicz, F. Sommer, E.J. Mittemeijer // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – V. 25. – P. 346–354.
18. Okamoto H. In-Pd (Indium-Palladium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. – 2003. – V. 24. – P. 481.
19. Wittstock A. Nanoporous gold: from an ancient technology to a high-tech material / A. Wittstock, J. Biener, J. Erlebacher, M. Bäumer. London: Royal Society of Chemistry, 2012. – 252 p.
20. Ron R. Direct fabrication of 3D metallic networks and their performance / R. Ron, D. Gachet, K. Rechav, A. Salomon // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – P. 1604018-1–1604018-7.

21. Kang T. Y. Surface-engineered nanoporous gold nanoparticles for light-triggered drug release / T. Y. Kang, K. Park, S. H. Kwon, W. S. Chae // *Optical Materials*. – 2020. – V. 106. – P. 109985-1–109985-5.
22. Ron R. Nanoporous Metallic Networks: Fabrication, Optical Properties, and Applications / R. Ron, E. Haleva, A. Salomon // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – P. 1706755-1–1706755-14.
23. Ding Y. Nanoporous metals for catalytic and optical applications / Y. Ding, M. Chen // *MRS Bulletin*. – 2009. – V. 34. – P. 569–576.
24. Juarez T. Nanoporous metals with structural hierarchy: a review / T. Juarez, J. Biener, J. Weissmüller, A.M. Hodge // *Advanced Engineering Materials*. – 2017. – V. 19. – P. 1700389-1–1700389-23.
25. Wittstock A. Nanoporous Gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature / A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C.M. Friend, M. Bäumer // *Science*. – 2010. – V. 327. – P. 319–322.
26. Xu C. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous Gold / C. Xu, J. Su, X. Xu, P. Liu, H. Zhao, F. Tian, Y. Ding // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – P. 42–43.
27. Biener J. Nanoporous Gold: understanding the origin of the reactivity of a 21st Century catalyst made by pre-Columbian technology / J. Biener, M.M. Biener, R.J. Madix, C.M. Friend // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5. – P. 6263–6270.
28. Leus K. Atomic layer deposition of Pt nanoparticles within the cages of MIL-101: a mild and recyclable hydrogenation catalyst / K. Leus, J. Dendooven, N. Tahir, R.K. Ramachandran, M. Meledina, S. Turner, G. Van Tendeloo, J.L. Goeman, J. Van der Eycken, C. Detavernier, P. Van Der Voort // *Nanomaterials*. – 2016. – V. 6. – P. 45-1–45-11.
29. Vdovenkov F. Phase transformation during the selective dissolution of a Cu₈₅Pd₁₅ alloy: nucleation kinetics and contribution to electrocatalytic Activity / F. Vdovenkov, E. Bedova, O. Kozaderov // *Materials*. – 2023. – V. 16. – P. 1606-1–1606-12.

30. Yang L. A versatile porous silver-coordinated material for the heterogeneous catalysis of chemical conversion with propargylic alcohols and CO₂ / L. Yang; Y. Dou, Z. Zhou, D. Zhang, S. Wang // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. 1566-1–1566-12.
31. Luc W. Nanoporous metals as electrocatalysts: state-of-the-art, opportunities, and challenges / W. Luc, F. Jiao // *ACS Catalysis*. – 2017. – V. 7. – P. 5856–5861.
32. Zhang J. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems / J. Zhang, C. M. Li // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – P. 7016–7031.
33. Qiu H. Enzyme-modified nanoporous gold-based electrochemical biosensors / H. Qiu, L. Xue, G. Ji, G. Zhou, X. Huang, Y. Qu, P. Gao // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2009. – V. 24. – P. 3014–3018.
34. Chen L. Nanoporous gold for enzyme-free electrochemical glucose sensors / L. Chen, X. Lang, T. Fujita, M. Chen // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 65. – P. 17–20.
35. Liu Z. Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold / Z. Liu, J. Du, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – V. 11. – P. 1365–1368.
36. Ionescu R. E. Fabrication of annealed gold nanostructures on pre-treated glow-discharge cleaned glasses and their used for localized surface plasmon resonance (LSPR) and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection of adsorbed (bio) molecules / R.E. Ionescu, E.N. Aybeke, E. Bourillot, Y. Lacroute, E. Lesniewska, P.-M. Adam, J.-L. Bijeon // *Sensors*. – 2017. – V. 17. – P. 236-1–236-10.
37. Qiu H. A sensitive nanoporous gold-based electrochemical aptasensor for thrombin detection / H. Qiu, Y. Sun, X. Huang, Y. Qu // *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – V. 79. – P. 304–308.
38. Qiu H.J. A novel nanoporous gold modified electrode for the selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid / H.J. Qiu, G.P. Zhou, G.L. Ji, Y. Zhang, X.R. Huang, Y. Ding // *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. – 2009. – V. 69. – P. 105–108.

39. Huang J.F. Application of a nanoporous gold electrode for the sensitive detection of copper via mercury-free anodic stripping voltammetry / J.F. Huang, B.T. Lin // *Analyst*. – 2009. – V. 13. 2306–2313.

40. Huang J.F. Silver UPD ultra-thin film modified nanoporous gold electrode with applications in the electrochemical detection of chloride / J.F. Huang // *Talanta*. – 2009. – V. 77. – P. 1694–1700.

41. Qiu H. Effects of Pt decoration on the electrocatalytic activity of nanoporous gold electrode toward glucose and its potential application for constructing a nonenzymatic glucose sensor / H. Qiu, X. Huang // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – V. 643. – P. 39–45.

42. Huang J. F. Facile preparation of an ultrathin nickel film coated nanoporous gold electrode with the unique catalytic activity to oxidation of glucose / J.F. Huang // *Chemical Communications*. – 2009. – V. 10. – P. 1270–1272.

43. Liu A. A three-dimensional hierarchical nanoporous PdCu alloy for enhanced electrocatalysis and biosensing / A. Liu, H. Geng, C. Xu, H. Qiu // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 703. – P. 172–178.

44. Qiu H. J. Immobilization of horseradish peroxidase on nanoporous copper and its potential applications / H.J. Qiu, L. Lu, X.R. Huang, Z.H. Zhang, Y.B. Qu // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – P. 9415–9420.

45. Wu C. Lipase-nanoporous gold biocomposite modified electrode for reliable detection of triglycerides / C. Wu, X. Liu, Y. Li, X. Du, X. Wang, P. Xu // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2014. – V. 53. – P. 26–30.

46. Zhu A. Nanoporous gold film encapsulating cytochrome c for the fabrication of a H₂O₂ biosensor / A. Zhu, Y. Tian, H. Liu, Y. Luo // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – P. 3183–3188.

47. Wei Q. Nanoporous gold film based immunosensor for label-free detection of cancer biomarker / Q. Wei, Y. Zhao, C. Xu, D. Wu, Y. Cai, J. He, H. Li, B. Dua, M. Yang // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2011. – V. 26. – P. 3714–3718.

48. Kapruwan P. Nanoporous Anodic Alumina Platforms for Drug Delivery Applications: Recent Advances and Perspective / P. Kapruwan, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal // *Advanced Materials Interfaces*. – 2020. – V. 7. – P. 2001133–2001150.
49. Davoodi E. Nano-porous anodic alumina: fundamentals and applications in tissue engineering / E. Davoodi, M. Zhianmanesh, H. Montazerian, A.S. Milani, M. Hoorfar // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2020. – V. 31. – P. 60-1–60-16.
50. Guo T. Influence of sterilization on the performance of anodized nanoporous titanium implants / T. Guo, N.A.K. Oztug, P. Han, S. Ivanovski, K. Gulati // *Materials Science and Engineering C*. – 2021. – V. 130. – P. 112429-1–112429-14.
51. Lyndon J.A. Metallic implant drug/device combinations for controlled drug release in orthopaedic applications / J.A. Lyndon, B.J. Boyd, N. Birbilis // *Journal of Controlled Release*. – 2014. – V. 179. – P. 63–75.
52. Santos A. Drug-releasing implants: Current progress, challenges and perspectives / A. Santos; M.S. Aw, M. Bariana, T. Kumeria, Y. Wang, D. Losic // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2014. – V. 2. – P. 6157–6182.
53. Kulkarni M. Titanium nanostructures for biomedical applications / M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, V. Kralj-Iglič, I. Milošev, P. Schmuki, A. Iglič, M. Mozetič // *Nanotechnology*. – 2015. – V. 26. – P. 062002-1–062002-18.
54. Sondhi P. Applications of nanoporous gold in therapy, drug delivery, and diagnostics / P. Sondhi, D. Lingden, J.K. Bhattarai, A.V. Demchenko, K.J. Stine // *Metals*. – 2023. – V. 13. – P. 78-1–78-21.
55. Sjöström T. Fabrication of pillar-like titania nanostructures on titanium and their interactions with human skeletal stem cells / T. Sjöström, M.J. Dalby, A. Hart, R. Tare, R.O. Oreffo, B. Su // *Acta Biomaterialia*. – 2009. – V. 5. – P. 1433–1441.
56. Bae I. Evaluation of cellular response and drug delivery efficacy of nanoporous stainless steel material / I. Bae, K.S. Lim, J.K. Park, J.H. Song, S.H. Oh, J.W. Kim, Z. Zhang, C. Park, J.T. Koh // *Biomaterials Research*. – 2021. – V. 25. – P. 1–8.

57. Benčina M. Nanoporous stainless steel materials for body implants—review of synthesizing procedures / M. Benčina, I. Junkar, A. Vesel, M. Mozetič, A. Iglič // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – P. 2924-1–2924-15.

58. Kraus T. Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: outcome of an in vivo study after 52 weeks / T. Kraus, F. Moszner, S. Fischerauer, M. Fiedler, E. Martinelli, J. Eichler, F. Witte, E. Willbold, M. Schinhammer, M. Meischel, P. J. Uggowitzer, J. F. Löffler, A. Weinberg // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – V. 10. – P. 3346–3353.

59. Heiden M. Nanoporous metals for biodegradable implants: Initial bone mesenchymal stem cell adhesion and degradation behavior / M. Heiden, S. Huang, E. Nauman, D. Johnson, L. Stanciu // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2016. – V. 104. – P. 1747–1758.

60. Wegener B. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement / B. Wegener, A. Sichler, S. Milz, C. Sprecher, K. Pieper, W. Hermanns, V. Jansson, B. Nies, B. Kieback, P. E. Müller, V. Wegener, P. Quadbeck // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 9141-1–9141-10.

61. Patel J. Electrochemical Properties of Nanostructured Porous Gold Electrodes in Biofouling Solutions / J. Patel, L. Radhakrishnan, B. Zhao, B. Uppalapati, R. C. Daniels, K. R. Ward, M. Maryanne // *Collinson Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 85. – P. 11610–11618.

62. Erlebacher J. Hard Materials with Tunable Porosity / J. Erlebacher, R. Seshadri // *MRS Bulletin*. – 2009. – V. – P. 561–568.

63. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. – 414 с.

64. Dubinin M. M. Progress in surface and membrane science / M.M. Dubinin // N.Y.: Acad. Press. – 1975. – V. 9. – P. 1.

65. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K.S.W. Sing, D.H. Everett,

R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57. – P. 603–619.

66. Белов С. В. Пористые проницаемые материалы: Справочное издание / С.В. Белов. Москва: Металлургия, 1987. – 335 с.

67. Na K. Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures / K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, J.R. Messinger, B.F. Chmelka, R. Ryoo // *Science*. – 2011. – V. 333. – P. 328–332.

68. Kushwaha R. Nanoporous covalent organic framework embedded with Fe/Fe₃O₄ nanoparticles as air-stable low-density nanomagnets / R. Kushwaha, D. Kaleeswaran, S. Haldar, D. Chakraborty, D. Mullangi, A. Borah, C.P. Vinod, R. Murugavel, R. Vaidhyanathan // *ACS Applied Nano Materials*. – 2020. – V. 3. – P. 9088–9096.

69. Yang X. Building nanoporous metal–organic frameworks “Armor” on fibers for high-performance composite materials / X. Yang, X. Jiang, Y. Huang, Z. Guo, L. Shao // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – P. 5590–5599.

70. Fujita T. Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality / T. Fujita // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2017. – V. 18. – P. 724–740.

71. Gan L. Understanding and controlling nanoporosity formation for improving the stability of bimetallic fuel cell catalysts / L. Gan, M. Heggen, R. O’Malley, B. Theobald, P. Strasser // *Nano Letters*. – 2013. – V. 13. – P. 1131–1138.

72. Cook J. B. Using X-ray microscopy to understand how nanoporous materials can be used to reduce the large volume change in alloy anodes / J. B. Cook, T. C. Lin, E. Detsi, J. N. Weker, S. H. Tolbert // *Nano Letters*. – 2017. – V. 17. – P. 870–877.

73. Detsi E. Mesoporous Ni₆₀Fe₃₀Mn₁₀-alloy based metal/metal oxide composite thick films as highly active and robust oxygen evolution catalysts / E. Detsi, J.B. Cook, B.K. Lesel, C.L. Turner, Y.-L. Liang, S. Robbennolt, S.H. Tolbert // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – P. 540–549.

74. Corsi J. S. Hierarchical bulk nanoporous aluminum for on-site generation of hydrogen by hydrolysis in pure water and combustion of solid fuels / J.S. Corsi, J. Fu, Z.

Wang, T. Lee, A.K. Ng, E. Detsi // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – V. 7. – P. 11194-11204.

75. Fu J. pH-controlled dealloying route to hierarchical bulk nanoporous Zn derived from metastable alloy for hydrogen generation by hydrolysis of Zn in neutral water / J. Fu, Z. Deng, T. Lee, J.S. Corsi, Z. Wang, D. Zhang, E. Detsi // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – V. 1. – P. 3198–3205.

76. Xiao D. Bi-continuous porous structures from the selective dissolution of ionic solid solutions / D. Xiao, Y. Ke, C. Wang, C. He, Q. Chen // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 199. – P. 113865-1–113865-4.

77. Franco P. Porous aerogels and adsorption of pollutants from water and air: a review / P. Franco, S. Cardea, A. Tabernero, I. De Marco // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – P. 4440-1–4440-35.

78. Ashby M. F. Metal foams: a design guide / M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N. Wadley, F. Delale, / *Applied Mechanics Reviews*. – 2001. – V. 54. – P. B105–B106.

79. Kennedy A. Powder metallurgy / A. Kennedy. – IntechOpen Limited: London, UK, 2012. – 134 p.

80. Kunduraci M. Dealloying technique in the synthesis of lithium-ion battery anode materials / M. Kunduraci // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2016. – V. 20. – P. 2105–2111.

81. Li H. Investigation on fabrication and capillary performance of multi-scale composite porous wick made by alloying-dealloying method / H. Li, X. Fang, G. Li, G. Zhou, Y. Tang // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 127. – P. 145–153.

82. Ren Y.B. Preliminary study on porous high-manganese 316L stainless steel through physical vacuum dealloying / Y.B. Ren, J. Li, K. Yang // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2017. – V. 30. – P. 731–734.

83. Morrish R. Formation of nanoporous Au by dealloying AuCu thin films in HNO₃ / R. Morrish, K. Dorame, A.J. Muscat // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 64. – P. 856–859.

84. Zhang X. Formation and control of nanoporous Pt ribbons by two-step dealloying for methanol electro-oxidation / X. Zhang, G. Li, D. Duan, H. Wang, Z. Sun // *Corrosion Science*. – 2018. – V. 135. – P. 57–66.

85. Wang J. Y. Nanoporous copper fabricated by dealloying Mn–Cu precursors with minor nickel element addition and heat treatment coarsening / J.Y. Wang, S. Yang // *Nano*. – 2018. – V. 13. – P. 1850058-1–1850058-8.

86. Liu H. High electrochemical performance of nanoporous Fe₃O₄/CuO/Cu composites synthesized by dealloying Al–Cu–Fe quasicrystal / H. Liu, X. Wang, J. Wang, H. Xu, W. Yu, X. Dong, H. Zhang, L. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 729. – P. 360–369.

87. Chauvin A. Impact of the morphology and composition on the dealloying process of co-sputtered silver–aluminum alloy thin films / A. Chauvin, W. Txia C. Heu, P.-Y. Tessier, A.-A. El Mel // *Physica Status Solidi (B)*. – 2016. – V. 253. – P. 2167–2174.

88. Sun Y. A multi-step dealloying method to produce nanoporous gold with no volume change and minimal cracking / Y. Sun, T.J. Balk // *Scripta Materialia*. – 2008. – V. 58. – P. 727–730.

89. Maruya K. Structure consideration of platinum nanoparticles constructing nanostructures obtained by electrochemical dealloying of a Cu–Pt alloy / K. Maruya, R. Yamauchi, T. Narushima, S. Miura, T. Yonezawa // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – V. 13. – P. 2999–3003.

90. Yang F. Electrochemical synthesis of a surface-porous Mg_{70.5}Al_{29.5} eutectic alloy in a neutral aqueous NaCl solution / F. Yang, Y. Li, Y. Wei, H. Wei, Z. Yan, L. Hou // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 435. – P. 1246–1248.

91. Adamek G. Tantalum foams prepared by the thermal dealloying process / G. Adamek // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – V. 65. – P. 88–93.

92. Wada T. Evolution of a bicontinuous nanostructure via a solid-state interfacial dealloying reaction / T. Wada, K. Yubuta, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2016. – V. 118. – P. 33–36.

93. Okulov I. V. Tuning microstructure and mechanical properties of open porous TiNb and TiFe alloys by optimization of dealloying parameters / I.V. Okulov, A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Markmann // *Scripta Materialia*. 2018. – V. 154. – P. 68–72.

94. Wada T. Preparation of hierarchical porous metals by two-step liquid metal dealloying / T. Wada, P.A. Geslin, H. Kato // *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 142. – P. 101–105.

95. Zhao C. Three-dimensional morphological and chemical evolution of nanoporous stainless steel by liquid metal dealloying / C. Zhao, T. Wada, V.D. Andrade, G.J. Williams, J. Gelb, L. Li, J. Thieme, H. Kato, Y. K. Chen-Wiegart // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2017. – V. 9. – P. 34172–34184.

96. Ren Y. B. Study on micron porous copper prepared by physical vacuum dealloying / Y.B. Ren, Y.X. Sun, K. Yang // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2016. – V. 29. – P. 1144–1147.

97. Sun Y. X. New preparation method of micron porous copper through physical vacuum dealloying of Cu–Zn alloys / Y.X. Sun, Y.B. Ren, K. Yang // *Mater Lett*. – 2016. – V. 165. – P. 1–4.

98. Chauvin A. Large-scale fabrication of porous gold nanowires via laser interference lithography and dealloying of gold–silver nano-alloys / A. Chauvin, N. Stephant, K. Du, J. Ding, I. Wathuthanthri, C.-H. Choi, P.-Y. Tessier, A.-A. El Mel // *Micromachines*. – 2017. – V. 8. – P. 168-1–168-10.

99. Zhang K. Template-dealloying synthesis of ultralow density Au foams with bimodal porous structure / K. Zhang, X. Tan, J. Zhang, W. Wua, Y. Tang // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 7196–7201.

100. Pang Y. Microporous Ni@NiO nanoparticles prepared by chemically dealloying Al₃Ni₂@Al nanoparticles as a high microwave absorption material / Y. Panga, X. Xiea, D. Lia, W. Choub, T. Liu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 426. – P. 211–216.

101. Li H. Influences of ultrasonic irradiation on the morphology and structure of nanoporous Co nanoparticles during chemical dealloying / H.

Li, M. Zhu, Y. Pang, H. Du, T. Liu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2016. – V. 26. – P. 562–566.

102. Zhang H. The effect of an external magnetic field on the dealloying process of the Ni–Al alloy in alkaline solution / H. Zhang, Z. Wang, M. Yang, Q. Deng // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V. 19. – P. 18167–18171.

103. Zhang X. Investigation of the de-alloying behaviour of theta-phase (Al_2Cu) in AA2024-T351 aluminium alloy / X. Zhang, T. Hashimoto, J. Lindsay, X. Zhou // Corrosion Science. – 2016. – V. 108. – P. 85–93.

104. Petegem S.V. On the microstructure of nanoporous gold: an x-ray diffraction study / S.V. Petegem, S. Brandstetter, R. Maass, A.M. Hodge, B.S. El-Dasher, J. Biener, H. van Swygenhoven // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – P. 1158–1163.

105. Dotzler C. J. In situ observation of strain development and porosity evolution in nanoporous gold foils / C.J. Dotzler, B. Ingham, B.N. Illy, K. Wallwork, M.P. Ryan, M.F. Toney // Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 21. – P. 3938–3946.

106. R. Li. Ductile-brittle transition in random porous Au / R. Li, K. Sieradzki // Physical Review Letters. – 1992. – V. 68. – P. 1168–1172.

107. Parida S. Volume change during the formation of nanoporous gold by dealloying / S. Parida, D. Kramer, C.A. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher, J. Weissmüller // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – P. 035504-1–035504-4 (2006).

108. Soyarslan C. Effective elastic properties of 3D stochastic bicontinuous composites / C. Soyarslan, M. Pradas, S. Bargmann // Mechanics of Materials. – 2019. – V. 137. – P. 103098-1–103098-18.

109. Rösner H. Reconstructing a nanoporous metal in three dimensions: An electron tomography study of dealloyed gold leaf / H. Rösner, S. Parida, D. Kramer, C.A. Volkert, J. Weissmüller // Advanced Engineering Materials. – 2007. – V. 9. – P. 535–541.

110. Liu X. Formation of three-dimensional bicontinuous structures via molten salt dealloying studied in real-time by in situ synchrotron X-ray nano-tomography / X. Liu, A. Ronne, L.-C. Yu, Y. Liu, M. Ge, C.-H. Lin, B. Layne, P. Halstenberg, D. S. Maltsev,

A. S. Ivanov, S. Antonelli, S. Dai, W.-K. Lee, S. M. Mahurin, A. I. Frenkel, J. F. Wishart, X. Xiao, Y.K.C. Wiegart // *Nature communications*. – 2021. V. 12. – P. 3441-1–3441-12.

111. Tian Y. A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials / Y. Tian, J. Wu // *AIChE Journal*. – 2017. – V. 64. – P. 286–293.

112. Школьников Е. И. Особенности нанопористой структуры углеродных материалов для суперконденсаторов. Метод лимитированного испарения / Е. И. Школьников, Д. Е. Виткина // *Теплофизика высоких температур*. – 2010. – Т. 48. – С. 854–861.

113. Qiu H.-J. Nanoporous metal as a platform for electrochemical and optical sensing / H.-J. Qiu, X. Li, H.-T. Xu, H.-J. Zhanga, Y. Wang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – V. 2. – P. 9788–9799.

114. Li Y. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review / Y. Li, L. Zhou, Y. Li, S. Zhu, M. Zhu, X. Yang // *Biomaterials*. – 2018. – V. 157. – P. 62–79.

115. Putra N. E. Extrusion-based 3D printing of biodegradable, osteogenic, paramagnetic, and porous FeMn-akermanite bone substitutes / N. E. Putra, M. A. Leeftang, M. Klimopoulou, J. Dong, P. Taheri, Z. Huan, L. E. Fratila-Apachitei, J.M.C. Mol, J. Chang, J. Zhou, A.A. Zadpoor // *Acta Biomaterialia*. – 2023. – V. 162. – P. 182–198.

116. Zhang T. Periodic porous alloyed Au–Ag nanosphere arrays and their highly sensitive SERS performance with good reproducibility and high density of hotspots / T. Zhang, Y. Sun, L. Hang, H. Li, G. Liu 1, X. Zhang, X. Lyu, W. Cai, Y. Li // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – P. 9792–9801.

117. Yi Y. Multi-scale modeling for predicting the stiffness and strength of hollow-structured metal foams with structural hierarchy / Y. Yi, X. Zheng, Z. Fu, C. Wang, X. Xu, X. Tan // *Materials*. – 2018. – V. 11. – P. 380-1–380-12.

118. Li Q. Synthesis, microstructure, and catalytic performance of monolithic low-density porous Au / Q. Li, L. Lian, Y. Liu, Y. Liu, C. Liu. *Advanced Engineering Materials*. – 2017. – V. 19. – P. 1700045-1–1700045-8.

119. Chauvin A. Large-scale fabrication of porous gold nanowires via laser interference lithography and dealloying of gold–silver nano-alloys / A. Chauvin, N. Stephant, K. Du, J. Ding, I. Wathuthanthri, C.-H. Choi, P.-Y. Tessier, A.-A. El Mel // *Micromachines*. – 2017. – V. 8. – P. 168-1–168-10.

120. Zhang K. Template-dealloying synthesis of ultralow density Au foams with bimodal porous structure / K. Zhang, X. Tan, J. Zhang, W. Wua, Y. Tanga // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – P. 7196–7201.

121. Sieradzki K. The Dealloying Critical Potential / K. Sieradzki, N. Dimitrov, D. Movrin, C. McCall, N. Vasiljevic, J. Erlebacher // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – V. 149. – P. B370–B377.

122. Erlebacher J. Pattern formation during dealloying / J. Erlebacher, K. Sieradzki // *Scripta Materialia*. – 2003. – V. 49. – P. 991–996.

123. Kulik N. P. Selective anodic dissolution of Ag–Zn alloys in the eutectic melt of alkali metal chlorides at 300°C / N. P. Kulik, N. I. Shurov, N. Tkachev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2021. – V. 57. – P. 598–606.

124. Nomerovannaya L. V. Interband absorption in the coloured intermetallic compounds PdIn / L.V. Nomerovannaya, M.M. Kirillova, A.B. Shaikin // *Physica Status Solidi (B): Basic Research*. – 1980. – V. 102. – P. 715–720.

125. Shurov N. I. Transport reactions in salt melts and their applied aspects / N. I. Shurov, A. I. Anfinogenov, V. V. Chebykin, E. G. Kazanskii // *Advances in Molten Salts, Proc.Europ. Research Conf.,ed. M. Gaune-Escard, BegeleHaus Inc., New-York, Willingford (UK)*, – 1999, – P. 567–574.

126. Rozhentsev D. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic / D. Rozhentsev, N. Tkachev // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168. – P. 061504-1–061504-4.

127. Fenton H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron / H.J.H. Fenton // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1894. – V. 65. – P. 899-911.

128. Liu S. Polymerization of α -pinene using Lewis acidic ionic liquid as catalyst for production of terpene resin / S. Liu, L. Zhou, S. Yu, C. Xie, F. Liu, Z. Song // *Biomass and Bioenergy*. – 2013. – V. 57. P. 238–242.

129. Ahmad R. Development of ZIF-derived nanoporous carbon and cobalt sulfide-based electrode material for supercapacitor / R. Ahmad, N. Iqbal, T. Noor // *Materials*. – 2019, – V. 12. – P. 2940-1–2940-11.

130. Hu C. High temperature X-Ray diffraction studies of the sample heating units / C. Hu, P. Liu, Y. Liu // *Procedia Engineering*. – 2011. – V. 24. – P. 404–411.

131. Hartshorn C. M. Nanotechnology strategies to advance outcomes in clinical cancer care / C. M. Hartshorn, M. S. Bradbury, G. M. Lanze, A. E. Nel, J. Rao, A. Z. Wang, U. B. Wiesner, L. Yang, P. Grodzinski // *ACS Nano*. – 2018. – V. 12. P. 24–43.

132. Madamsetty V. S. Recent trends of the bio-inspired nanoparticles in cancer theranostics / V. S. Madamsetty, A. Mukherjee, S. Mukherjee // *Frontiers in Pharmacology*. – 2019. – V. 10. – P. 1264-1–1264-12.

133. Darson J. Iron oxide nanoparticles and nano-composites: an efficient tool for cancer theranostics / J. Darson, M. Mohan // London: IntechOpen, – 2022. – P. 1–180.

134. Ishikawa Y. Antiferromagnetism of γ -FeMn Alloys / Y. Ishikawa, A. C. Gossard // *Journal of Applied Physics*. – 1968. – V. 39. – P. 1318–1319.

135. Роженцев Д. А. Получение ультрапористого железа посредством электрохимического деаллоинга ферромарганца в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия / Д. А. Роженцев, О. А. Тропин, Д. С. Ренев, Н. К. Ткачев, В. И. Жучков, О. В. Заякин // *Расплавы*. – 2021. – № 4. – С. 365–375.

136. Роженцев Д. А. Температурные условия получения взаимно-непрерывной структуры нано-пористого железа при электрохимическом деаллоинге ферромарганца в расплавленных солях / Д. А.Роженцев, Н. К. Ткачев // *Расплавы*. – 2022. – № 5. – С. 511–520.

137. Laitinen H. A. An electromotive force series in molten lithium chloride-potassium chloride Eutectic / H. A. Laitinen, C. H. Liu // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – V. 80. – P. 1015–1020.

138. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов / И.К. Маршаков. Воронеж: Издательство ВГУ, 1983. – 168 с.

139. Pickering H. W. Electrolytic dissolution of binary alloy containing a noble metal / H. W. Pickering, C. Wagner // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1967. – V. 114, P. 698–706.

140. Лыкасов А. А. Физико-химические свойства вюстита и его растворов / А. А. Лыкасов, К. Карел, А. Н. Мень, М. Т. Варшавский, Г. Г. Михайлов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 227 с.

141. Некрасов Б. В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. Москва: Химия, 1973. – 340 с.

142. Роженцев Д. А. Особенности окисления нанопористого железа, полученного деаллоингом ферромарганца в расплавленных солях / Д. А. Роженцев, С. В. Першина, С. А. Петрова, Н. К. Ткачев // *Журнал общей химии*. – 2023. – Т. 93, – № 4. – С. 628–634.

143. Рябухин А. Г. Окисление железа в районе точки Шадрона / А.Г. Рябухин, Ю.Н. Тепляков, Т.А. Пушкарева // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*. – 2001. – Вып. 1. – С. 71–80.

144. Банных О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова, Л. С. Гузей, М. Е. Дриц, Т. В. Добаткина, Е. В. Лысова, Н. И. Никитина, Е. М. Падежнова, Л.Л. Рохлин, О. П. Чернигова. Москва: Металлургия, – 1986. – 41 с.

145. Тепляков Ю. Н. Распад вюстита, входящего в состав окалины / Ю.Н. Тепляков // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*. – 2009. – № 23 (156). – С. 36–42.

146. Роженцев Д. А. Каталитические свойства в гетерогенной реакции Фентона поверхности нанопористого железа, полученного посредством электрохимического деаллоинга в расплавленных хлоридных смесях / Д.А. Роженцев, Р.Р. Мансуров, Н.К. Ткачев, О.В. Русских, А.А. Остроушко // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 919-927.

147. Папынов Е. К. Темплатный синтез пористых оксидов железа с магнитными и каталитическими свойствами / Е.К. Папынов, И.А. Ткаченко, В.Ю.

Майоров и др. // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 11 (часть 4). – С. 816–821.

148. Shen Y. Evaluation of cobalt oxide, copper oxide and their solid solutions as heterogeneous catalysts for Fenton-degradation of dye pollutants / Y. Shen, Z. Zhang, K. Xiao // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 91846–91854.

149. González-Rodríguez J. Reusable Fe₃O₄/SBA15 nanocomposite as an efficient photo-fenton catalyst for the removal of sulfamethoxazole and orange II / J. González-Rodríguez, L. Fernández, Z. Vargas-Osorio et al. // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – Art. № 533. – 18 p.

150. La Roca P. Composition dependence of the Néel temperature and the entropy of the magnetic transition in the fcc phase of Fe-Mn and Fe-Mn-Co alloys / P. La Roca, P. Marinelli, A. Baruj, M. Sade // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 688, – P. 594–598.

151. Mazaleyrat F. Soft magnetic materials and applications / F. Mazaleyrat. *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*. Springer, Cham. – 2021. – P. 1435–1487.

152. Шурыгина И. А. Фибробласты и их роль в развитии соединительной ткани / И. А. Шурыгина, М. Г. Шурыгин, Н. И. Аюшинова, О. В. Каня // *Сибирский медицинский журнал*. – 2012. – Т. 12. – С.8–12.

153. Гиляров М. С. Биологический энциклопедический словарь / М. С. Гиляров. —Москва: Советская энциклопедия, – 1986. – 864 с.

154. Rozhentsev D. A. Synthesis of a Pd₂In–Pd₃In bi-continuous nanoporous structure by electrochemical dealloying in molten salts / D. A. Rozhentsev, N. I. Shurov, N. K. Tkachev // *Dalton Transactions*. – 2021. – V. 50. – P. 16720–16725.

155. Rozhentsev D. A. Potentiostatic dealloying of PdIn in molten LiCl–KCl eutectic / D.A. Rozhentsev, N. I. Shurov, N. K. Tkachev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – P. 22513–22521.

156. Dekura S. Hydrogen in palladium and storage properties of related nanomaterials: size, shape, alloying, and metal-organic framework coating effects / S.

Dekura, H. Kobayashi, K. Kusada, H. Kitagawa // *ChemPhysChem*. – 2019. – V. 20. – P. 1158–1176.

157. Chen R. Fabrication and catalytic properties of palladium nanoparticles deposited on a silanized asymmetric ceramic support / R. Chen, Y. Jiang, W. Xing, W. Jin // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – P. 4405–4411.

158. Adams B. D. The role of palladium in a hydrogen economy / B. D. Adams, A. Chen // *Materials Today*. – 2011. – V. 14. – P. 282–289.

159. Darmadi I. High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors—current limitations and strategies for their mitigation / I. Darmadi, F. A. A. Nugroho, C. Langhammer // *ACS Sensors*. – 2020. – V. 5. – P. 3306–3327.

160. Jeon J. PdIn-based pseudo-binary alloy as a catalyst for NO_x removal under lean conditions / J. Jeon, H. Ham, F. Xing, Y. Nakaya, K. Shimizu, S. Furukawa // *ACS Catalysis*. – 2020. – V. 10. – P. 11380–11384.

161. Бурханов Г. С. Сплавы палладия для водородной энергетики / Г. С. Бурханов, Н. Б. Горина, Н. Б. Кольчугина, Н. Р. Рошай // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50. – С. 36–41.

162. Wu Z. Pd-In intermetallic alloy nanoparticles: highly selective ethane dehydrogenation catalysts / Z. Wu, E. C. Wegener, H.-T. Tseng, J. R. Gallagher, J. W. Harris, R.E. Diaz, Y. Ren, F. H. Ribeiro, J. T. Miller // *Catalysis Science and Technology*. – 2016. – V. 6. – P. 6965–6976.

163. Marchesini FA, Mendow G, Picard NP, Zoppas FM, Aghemo VS, Gutierrez LB, et al. PdIn catalysts in a continuous fixed bed reactor for the nitrate removal from ground water / F. A. Marchesini, G. Mendow, N. P. Picard, F. M. Zoppas, V. S. Aghemo, L. B. Gutierrez, C. A. Querini, E. E. Miró // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2019. – V. 17. – P. 20180126-1–20180126-17.

164. Garcia-Trenco A. PdIn intermetallic nanoparticles for the hydrogenation of CO₂ to methanol / A. Garcia-Trenco, A. Regoutz, E. R. White, D. J. Payne, M. S. P. Shaffer, C. K. Williams // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 220. – P. 9–18.

165. Polyakova V. P. Recrystallization of palladium alloyed with ruthenium / V.P. Polyakova, N.R. Roshan, N.I. Parfenova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1980. – V. 22. – P. 154–156.

166. Hamer W. J. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte / W.J. Hamer, M.S. Malmberg, B. Rubin // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1956. – V. 103. – P. 11–12.

167. Перцов Н.В. Процессы самоорганизации в ультрадисперсных структурах при электрохимическом растворении сплавов / Н.В. Перцов, В.А. Прокопенко, В.В. Зозуля, М.А. Иванов. Киев: Академперіодика, – 2005. С. 413–423.

168. Шурыгин А.П. Условные стандартные потенциалы и степень окисления ионов индия в эвтектике Cs, K, Na, Li|Cl / А.П. Шурыгин, Н.И. Шуров, Н.Г. Илющенко, *Высокотемпературная электрохимия: Электролиты. Кинетика. Сборник научных трудов*, Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986, с.19–22.

169. Горина Н.Б. Получение PdIn диффузионным методом и изучение его свойств / Н.Б. Горина, Н.П. Бонга // В сборнике: *Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами*. Москва: Наука, 1983, С. 185–188.

170. Men'shikov S.Y. A comparative study of aerobic oxidation of turpentine / S.Y. Men'shikov, Y.V. Mishina, Y.V. Mikushina, A.A. Ostroushko / *Russian journal of applied chemistry* // – 2008. – V. 81. – P. 52–54.

171. Roberts W. J. Study of the Polymerization of α - and β -pinene with Friedel–Crafts type catalysts / W. J. Roberts, A. R. Day // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – V. 72. – P. 1226–1230.

172. Радбиль А. Б. Полимеризация альфа-пинена в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса / А. Б. Радбиль, Т. А. Журинова, Е. Б. Старостина, Б. А. Радбиль // *Химия растительного сырья*. – 2004. – 4. с. 39–48.

173. Noppalit S. A renewable terpene derivative as a bio-sourced elastomeric building block in the design of functional acrylic copolymers / S. Noppalit, A. Simula, N. Ballard, X. Callies, J. M. Asua, L. T. Billon // *Biomacromolecules*. – 2019. – 20. – 6. – P. 2241–2251.

174. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн – М.: Химия, 1976, 256 с.

175. Harvey B. G. Sustainable hydrophobic thermosetting resins and polycarbonates from turpentine / B. G. Harvey, A. J. Guenther, T. A. Koontz, P. J. Storch, J. T. Reams, T. J. Groshens // *Green Chemistry journal*. – 2016. – 18. – P. 2416–2423.

176. Ng F. Bio-based aromatic epoxy monomers for thermoset materials / F. Ng, G. Couture, C. Philippe, B. Boutevin, S. Caillol // *Molecules*. – 2017. – 22. – P. 149-1–149-48.

177. Остроушко А. А. Наноструктурированные катализаторы эмульсионной полимеризации скипидара под воздействием персульфата калия / А. А. Остроушко, С. Ю. Меньшиков, Д. А. Рожнецев, Н. К. Ткачев, А. Я. Голуб, М. О. Тонкушина // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 829–837.