

Научная статья

УДК 543.429.3

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_8

Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения термического поведения железосодержащих оксидных покрытий, сформированных на титане плазменно-электролитическим оксидированием

Д.В. Балацкий[✉], Ю.Б. Будникова, М.С. Васильева

Денис Викторович Балацкий

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

denis.balatskiy@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8737-9196>

Юлия Борисовна Будникова

инженер 1-й категории

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

budnikova.iub@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Марина Сергеевна Васильева

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

vasileva.ms@dvfu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Аннотация. В данной работе с помощью метода мессбауэровской спектроскопии исследована термически индуцированная трансформация окисленных форм железа в $\text{TiO}_2\text{-PO}_x\text{-FeO}_x$ оксидных покрытиях на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования. По данным мессбауэровской спектроскопии все образцы содержат Fe(II) и Fe(III), соотношение которых практически одинаково в исходном образце и образцах, отожжённых при температурах 100–400 °С, что свидетельствует об их термической устойчивости в данном температурном интервале. В образцах, отожженных при температурах 500–800 °С, обнаружена магнитоупорядоченная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вклад которой является максимальным при температуре отжига 700 °С. С ростом температуры отжига от 500 до 900 °С доля высокоспинового Fe(III) возрастает, а высокоспинового Fe(II) уменьшается до нуля.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, оксидные покрытия, окисленные формы железа, термический отжиг, мессбауэровская спектроскопия

Для цитирования: Балацкий Д.В., Будникова Ю.Б., Васильева М.С. Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения термического поведения железосодержащих оксидных покрытий, сформированных на титане плазменно-электролитическим оксидированием // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 92–99. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_8.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № 0205-2021-0003 (получение ПЭО покрытий) и 0205-2021-0002 (исследования методом мессбауэровской спектроскопии).

Original article

Application of Mössbauer spectroscopy to study the thermal behavior of iron-containing oxide coatings formed on titanium by plasma-electrolytic oxidation

D.V. Balatskiy, Yu.B. Budnikova, M.S. Vasilyeva

Denis V. Balatskiy

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

denis.balatskiy@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8737-9196>

Yulia B. Budnikova

Engineer of the 1st category

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

budnikova.iub@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Marina S. Vasilyeva

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

vasileva.ms@dvfu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Abstract. In this work, using the Mössbauer spectroscopy method, we study the thermally induced transformation of the oxidized iron forms in $\text{TiO}_2\text{-PO}_x\text{-FeO}_x$ oxide coatings on titanium formed by plasma-electrolytic oxidation. According to Mössbauer spectroscopy data, they all contain Fe(II) and Fe(III), the ratio of which is almost the same in the original sample and samples annealed at temperatures of 100–400 °C, which is observed in their thermal stability in this temperature range. In samples annealed at temperatures of 500–800 °C, a magnetically ordered $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase was found, the contribution of which is maximum at an annealing temperature of 700 °C. With an increase in the annealing temperature from 500 to 900 °C, the proportion of high-spin Fe(III) increases, while that of high-spin Fe(II) decreases to zero.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, oxide coatings, oxidized forms of iron, thermal annealing, Mössbauer spectroscopy

For citation: Balatskiy D.V., Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S. Application of Mössbauer spectroscopy to study the thermal behavior of iron-containing oxide coatings formed on titanium by plasma-electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):92–99. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_8.

Funding. The work was carried out within the framework of the State Assignment No. 0205-2021-0003 (obtaining PEO coatings) and 0205-2021-0002 (investigations by the Mössbauer spectroscopy method) of the Institute of Chemical Physics of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences.

Введение

Композиты на основе оксидов железа обладают многими функциональными свойствами, благодаря которым они находят применение в различных областях науки и техники [1–3]. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на железосодержащих пленочных композитах, в которых оксиды железа иммобилизованы на различных носителях [2–4]. Такие композиты могут быть использованы в качестве фотокатализаторов [2], фотоанодов [3], электромагнитных экранов [4] и др. Кроме того, иммобилизация способствует предотвращению агломерации и магнитному разделению железосодержащих частиц.

Одним из перспективных методов, позволяющих технологично наносить многокомпонентные оксидные слои на поверхность вентильных металлов и их сплавов, является технология плазменно-электролитического (микродугового) оксидирования (ПЭО) [5]. В литературе имеются сведения о получении железосодержащих ПЭО-покрытий на титане и алюминии и об исследовании их магнитных и фотокаталитических свойств [4–9]. Функциональные свойства железосодержащих ПЭО-покрытий зависят прежде всего от формы окисленного железа и его ближайшего окружения (на форму и ближайшее окружение влияют материал подложки и условия ПЭО). Кроме того, на состав и свойства покрытий существенное влияние может оказывать термическая обработка, которая, в зависимости от условий отжига, позволяет получать определенную фазу Fe_xO_y [8, 10], однако детальные исследования этого нам не известны.

Для контроля термически индуцированной фазовой трансформации катионных форм железа в объеме ПЭО-покрытия сложного состава может быть использована мессбауэровская спектроскопия – один из методов получения качественной и количественной информации о валентных состояниях и ближайшем окружении железа. Значения изомерных сдвигов могут помочь в определении зарядового состояния как Fe(II), так и Fe(III), а также их спиновых состояний. Сведения о применении мессбауэровской спектроскопии для анализа железосодержащих ПЭО-покрытий в литературе практически отсутствуют. Нам известна только одна работа [9], в которой метод мессбауэровской спектроскопии использовали для подтверждения иммобилизации частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ПЭО-покрытия.

В данном исследовании мы сообщаем о применении метода мессбауэровской спектроскопии для изучения термического поведения железосодержащих оксидных покрытий, сформированных на титане методом ПЭО.

Материалы и методики

Образцы для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером $2,0 \times 2,0 \times 0,05$ см. Для

стандартизации поверхности образцы механически шлифовали, химически полировали в смеси концентрированных кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ (по объему) при 60–80 °С до образования зеркальной поверхности, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70 °С.

Процесс ПЭО проводили в полипропиленовом стакане объемом 1000 мл. В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат ТЕР4–63/460Н с однополярной формой тока. Оксидные покрытия на титане формировали при эффективной плотности тока 0,1 А/см² в течение 10 мин в водном электролите, содержащем 0,05 М Na_3PO_4 + 0,05 М ЭДТА + 0,05 М $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученные образцы промывали водой, сушили на воздухе при 70 °С, отжигали в муфельной печи на воздухе при температурах 100–900 °С в течение 1 ч, после чего покрытия аккуратно удаляли с поверхности титана и измельчали в порошок.

Мессбауэровские спектры порошков получали при комнатной температуре в геометрии пропускания на спектрометре Wissel (Германия). Источником γ -излучения служил изотоп ⁵⁷Со в матрице родия (ОАО «РИТВЕРЦ», Россия). Калибровку скоростной шкалы спектрометра проводили по спектру стандартного образца нитропрусида натрия с последующим пересчетом на металлическое железо (α -Fe).

Результаты

Электролит для ПЭО представлял собой прозрачный истинный раствор светло-коричневого цвета с рН ~ 10. В этих условиях образуются устойчивые комплексные ионы ЭДТА с катионами Fe(II) $\text{Fe}\gamma^{2-}$ [11]. Отрицательно заряженные $\text{Fe}\gamma^{2-}$ -ионы способны мигрировать к аноду и принимать участие в электродных процессах, приводящих к образованию железосодержащих оксидных покрытий. Действительно, после ПЭО-обработки на титане образуются покрытия светло-коричневого цвета, что свидетельствует о встраивании в них железа.

Согласно данным энергодисперсионного анализа полученные ПЭО-покрытия (анализируется слой толщиной 1 мкм) содержат 7,7 ат.% С, 66,5 – О, 2,1 – Na, 9,9 – Р, 6,4 – Ti и 7,4 ат.% Fe. То есть в составе покрытий присутствуют кислородные соединения титана, фосфора и железа. Однако рентгенофазовый анализ показал, что в составе исходных (неотожженных) ПЭО-покрытий кристаллические соединения железа отсутствуют.

На рис. 1, а приведен мессбауэровский спектр неотожженного образца, который представляет собой широкий асимметричный дублет. Уширение и асимметрия линий поглощения мессбауэровского спектра свидетельствуют о наличии в исследуемом образце нескольких различных типов окружения железа, отличающихся друг от друга симметрией. Вид спектра, а именно положение основных линий поглощения, демонстрирует наличие высокоспинового двухвалентного железа, находящегося в парамагнитном состоянии. Для корректной обработки полученного мессбауэровского спектра необходимо было определить теоретическую модель обработки.

Для обработки позиций высокоспинового двухвалентного железа нами были использованы три модели, состоящие из двух (А), трех (В) или четырех (С) подспектров (рис. 1, а). Также нами было получено математическое распределение квадрупольных расщеплений, из которого определено, что для удовлетворительной обработки необходимо использовать набор дублетов (рис. 1, б), однако нельзя точно определиться с их количеством.

Подходящую для обработки модель определили при сравнении кривых распределения ошибки аппроксимации и значения χ^2 для разных моделей обработки. Установлено, что модель А с двумя подспектрами не подходит для описания экспериментального спектра ($\chi^2 = 2,11$), модель Б с тремя подспектрами имеет лучшее значение $\chi^2 = 1,68$, а модель С, состоящая из четырех подспектров, для описания двухвалентных высокоспиновых состояний ядер железа имела $\chi^2 = 1,55$, но имела недостаточное согласие с экспериментальным спектром. Кривая распределения ошибки, полученная при обработке моделью из четырех подспектров, показывает, что необходимо использовать дополнительный подспектр,

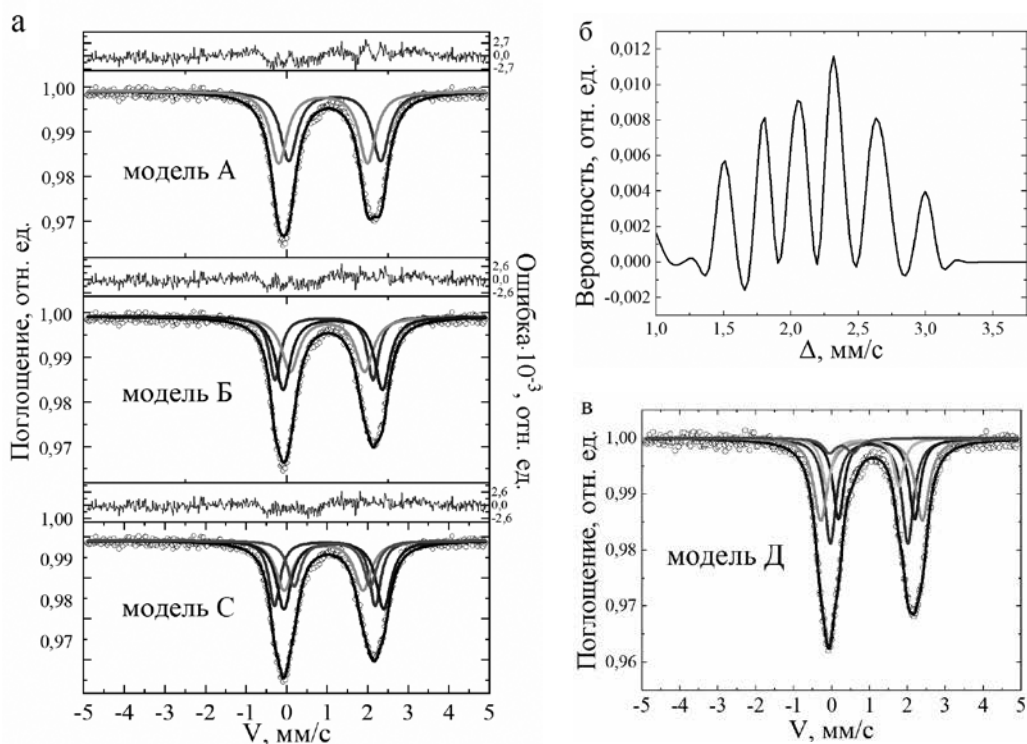


Рис. 1. Модели обработки высокоспиновых состояний Fe(II) в мессбауэровском спектре полученного покрытия и значения ошибок подгонки (модели А, В и С состоят из двух, трех и четырех дублетов соответственно) (а); распределение квадрупольных расщеплений (Δ) (б); мессбауэровский спектр полученного покрытия, обработанный моделью, состоящей из пяти дублетов (модель Д) (в)

соответствующий позициям высокоспинового трехвалентного состояния ядер железа (модель Д).

На рис. 2 представлены мессбауэровские спектры железосодержащих образцов, отожженных при разных температурах. Спектры исходного образца и образцов, отожженных при температурах 100–400 °С, имеют схожий между собой вид. Данные спектры были обработаны, используя ранее описанную модель, содержащую пять парамагнитных дублетов, четыре из которых соответствуют высокоспиновому Fe(II) и один – высокоспиновому Fe(III). Установлено, что с увеличением температуры отжига от 100 до 400 °С доля Fe(III) увеличилась незначительно, в пределах 2 % (рис. 3, а). Таким образом, можно сделать выводы об отсутствии фазовых превращений в образцах и, соответственно, об их термической устойчивости в данном температурном интервале.

Спектр образца, отожженного при температуре 500 °С, свидетельствует о начинающихся фазовых изменениях, связанных с окислением железа и формированием магнитоупорядоченной фазы (рис. 2). Данная магнитоупорядоченная фаза по параметрам обработки соответствует фазе α -Fe₂O₃ [12], а ее вклад в экспериментальный мессбауэровский спектр составляет 9,4 % (рис. 3, б). При этом доля высокоспинового Fe(III) увеличивается до 22,3 % (рис. 3, а).

Вид спектра образца, отожженного при температуре 600 °С, свидетельствует о двух видах фазовых изменений в образце (рис. 2). В одном случае наблюдается изменение количества дублетных составляющих для описания парамагнитных фаз двухвалентного высокоспинового железа. Для удовлетворительной обработки необходимо использовать два парамагнитных дублета для Fe(II) и один для Fe(III). После отжига при данной температуре доля высокоспинового Fe(III) увеличивается до 69,4 %. Во втором случае вклад магнитоупорядоченной фазы α -Fe₂O₃ увеличивается до 23,8 % (рис. 3, б).

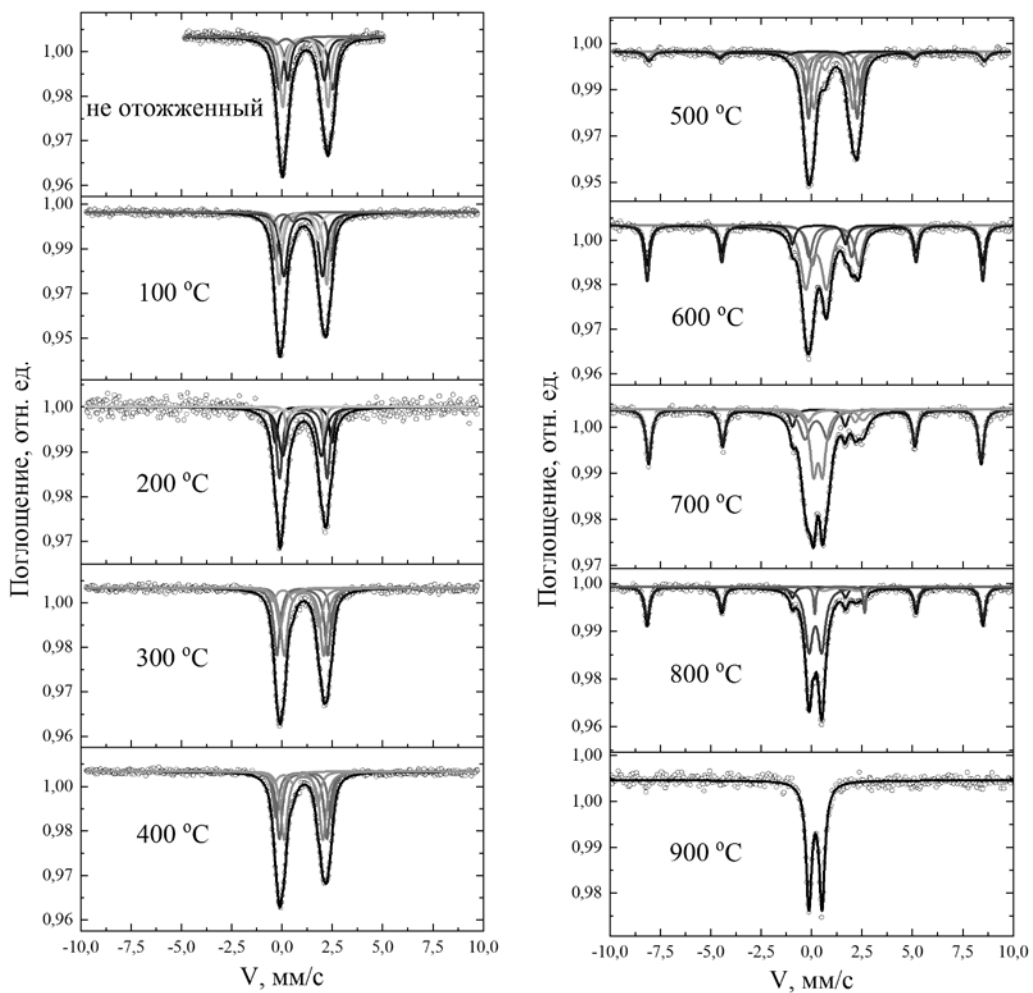


Рис. 2. Мессбауэровские спектры железосодержащих образцов, отожженных при разных температурах

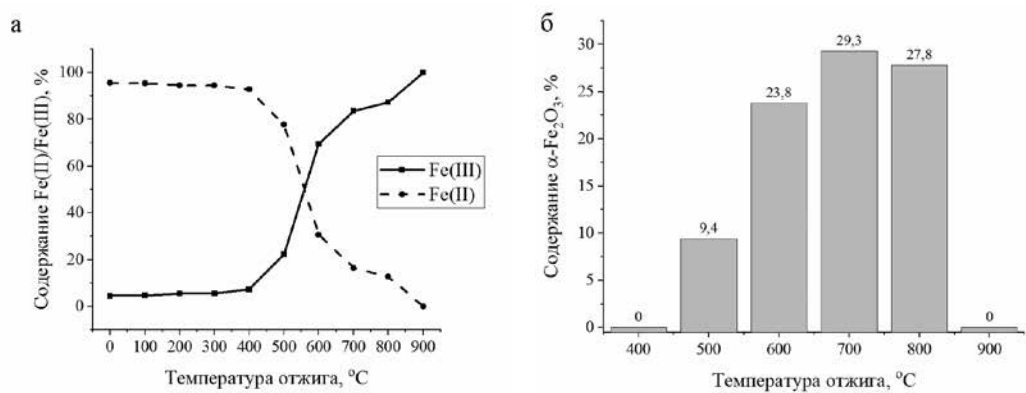


Рис. 3. Температурная зависимость содержания Fe(II) и Fe(III) (а) и кристаллической фазы α -Fe₂O₃ (б) в железосодержащих образцах

Дальнейший отжиг в диапазоне температур 700–900 °С приводит к продолжающемуся окислению образца, которое также определяется в изменении дублетной (парамагнитной) и секстетной (антиферромагнитной) областях спектра (рис. 2). Максимальный вклад магнитоупорядоченной фазы α -Fe₂O₃ в экспериментальный мессбауэровский спектр определен для температуры 700 °С (рис. 3, б). После отжига при 800 °С вклад магнитоупорядоченной фазы α -Fe₂O₃ уменьшается вплоть до ее исчезновения после отжига при 900 °С. Спектр, полученный после термообработки при 900 °С, показывает отсутствие позиций высокоспинового Fe(II) и наличие только высокоспинового Fe(III) в исследуемом порошке (рис. 3, а).

Заключение

В данной работе было проведено сравнение трех моделей обработки двухвалентных высокоспиновых состояний железа в мессбауэровском спектре исходного (неотожженного) железосодержащего ПЭО-покрытия. Установлено, что для удовлетворительной обработки экспериментального спектра необходимо добавление подспектра, соответствующего позициям железа в трехвалентном высокоспиновом состоянии. На основании анализа мессбауэровских спектров отожженных железосодержащих ПЭО-покрытий выявлено влияние температуры на соотношение Fe(II)/Fe(III) и определен температурный диапазон, в котором в составе ПЭО-покрытий на титане образуется магнитоупорядоченная кристаллическая фаза α -Fe₂O₃. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия может успешно применяться для анализа фазовых трансформаций железа в покрытиях сложного состава.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Li Z., Kawashita M., Doi M. Sol–gel synthesis and characterization of magnetic TiO₂ microspheres // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2010. Vol. 118, N 6. P. 467–473. DOI: 10.2109/jcersj2.118.467.
2. Wannapop S., Somdee A., Bovornratanaraks T. Experimental study of thin film Fe₂O₃/TiO₂ for photocatalytic Rhodamine B degradation // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 128. 108585. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108585.
3. Krysa J., Zlamal M., Kment S., Brunclikova M., Hubicka Z. TiO₂ and Fe₂O₃ films for photoelectrochemical water splitting // *Molecules*. 2015. Vol. 20. P. 1046–1058. DOI: 10.3390/molecules20011046.
4. Mamaev A.I., Dolgova Yu.N., Yeltsov A.A., Plekhanov G.V., Ryabikov A.E., Baranova T.A., Mamaeva V.A. Heterogeneous metal oxide coatings with magnetoactive nickel, cobalt, and iron phases formed by the method of pulsed microplasma oxidation for radiation absorption in the middle and near-IR regions // *Russ. Phys. J.* 2020. Vol. 63. P. 1265–1276. DOI: 10.1007/s11182-020-02149-6.
5. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance // *Prog. Mater. Sci.* 2021. Vol. 117. 100735. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100735.
6. Li K., Liu S.Y., Xue Y., Zhang L., Han Y. A superparamagnetic Fe₃O₄-TiO₂ composite coating on titanium by micro-arc oxidation for percutaneous implants // *J. Mater. Chem. B*. 2019. Vol. 7, iss. 34. P. 5265–5276. DOI: 10.1039/c9tb01096c.
7. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307, pt C. P. 1219–1235. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
8. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Zvereva A.A., Ustinov A.Yu., Arefieva O.D., Kuryavyi V.G., Zverev G.A. FeO_x, SiO₂, TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2018. Vol. 356. P. 38–45. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.12.007.
9. Jagminas A., Ragalevičius R., Mažeika K., Reklaitis J., Jasulaitienė V., Selskis A., Baltrūnas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // *J. Solid State Electrochem.* 2010. Vol. 14, iss. 2. P. 271–277. DOI: 10.1007/s10008-009-0820-7.
10. Hamed M.H., Mueller D.N., Müller M. Thermal phase design of ultrathin magnetic iron oxide films: From Fe₃O₄ to γ -Fe₂O₃ and FeO // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8. P. 1335–1343. DOI: 10.1039/c9tc05921k.
11. Амшеева А.А. Условные константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов металлов и их использование в комплексометрии // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33, № 6. С. 1054–1061.

12. Фабричный П.Б., Похолок К.В. Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов: конспект лекций для студентов старших курсов и аспирантов хим. фак. МГУ им. М.В. Ломоносова. М.: Принт-Ателье, 2009. 142 с.

REFERENCES

1. Li Z., Kawashita M., Doi M. Sol-gel synthesis and characterization of magnetic TiO₂ microspheres. *J. Ceram. Soc. Japan*. 2010;118(6):467-473. DOI: 10.2109/jcersj2.118.467.
2. Wannapop S., Somdee A., Bovornratanaraks T. Experimental study of thin film Fe₂O₃/TiO₂ for photocatalytic Rhodamine B degradation. *Inorg. Chem. Commun.* 2021;128:108585. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.108585.
3. Krysa J., Zlamal M., Kment S., Brunclikova M., Hubicka Z. TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Molecules*. 2015;20:1046-1058. DOI: 10.3390/molecules20011046.
4. Mamaev A.I., Dolgova Yu.N., Yeltsov A.A., Plekhanov G.V., Ryabikov A.E., Baranova T.A., Mamaeva V.A. Heterogeneous metal oxide coatings with magnetoactive nickel, cobalt, and iron phases formed by the method of pulsed microplasma oxidation for radiation absorption in the middle and near-IR regions. *Russ. Phys. J.* 2020;63:1265-1276. DOI: 10.1007/s11182-020-02149-6.
5. Kaseem M., Fatimah S., Nashrah N., Ko Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Prog. Mater. Sci.* 2021;117:100735. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100735.
6. Li K., Liu S.Y., Xue Y., Zhang L., Han Y. A superparamagnetic Fe₃O₄-TiO₂ composite coating on titanium by micro-arc oxidation for percutaneous implants. *J. Mater. Chem. B*. 2019;7(34):5265-5276. DOI: 10.1039/c9tb01096c.
7. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307,pt.C:1219-1235. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.060.
8. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Zvereva A.A., Ustinov A.Yu., Arefieva O.D., Kuryavii V.G., Zverev G.A. FeOx, SiO₂, TiO₂/Ti composites prepared using plasma electrolytic oxidation as photo-Fenton-like catalysts for phenol degradation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2018;356:38-45. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.12.007.
9. Jagminas A., Ragalevičius R., Mažeika K., Reklaitis J., Jasulaitienė V., Selskis A., Baltrūnas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate. *J. Solid State Electrochem.* 2010;14(2):271-277. DOI: 10.1007/s10008-009-0820-7.
10. Hamed M.H., Mueller D.N., Müller M. Thermal phase design of ultrathin magnetic iron oxide films: From Fe₃O₄ to γ-Fe₂O₃ and FeO. *J. Mater. Chem. C*. 2020;8:1335-1343. DOI: 10.1039/c9tc05921k.
11. Amsheeva A.A. Uslovnye konstanty ustoychivosti etilendiamintetraacetatov metallov i ikh ispol'zovanie v kompleksometrii = [Apparent stability-constants of metal ethylenediaminetetra-acetates and their use in complexometry]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1978;33(6):1054-1061. (In Russ.).
12. Fabrichnyi P.B., Pokholok K.V. Messbauehrovskaya spektroskopiya i ee primenenie dlya khimicheskoi diagnostiki neorganicheskikh materialov = [Mössbauer spectroscopy and its application for chemical diagnostics of inorganic materials]. Moscow: Print-Atel'e; 2009. 142 p. (In Russ.).