



УДК 621.793.3:661.857/539.232

Г.П. ШЕВЧЕНКО, И.М. ЯКУТИК, Ю.А. ФЕДУТИК, В.В. СВИРИДОВ

КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА НА ВОЛОКНИСТОМ НИКЕЛЕ

The process of preparation Ni-Ag heterofiber has been investigated. Favorable conditions of silver displacement on the surface of microfibrous nickel from silver nitrate aqueous solutions have been determined. pH dependence of the kinetic of the cementation reaction has been studied.

Ранее [1–3] нами была установлена возможность использования цитратных комплексов Ti(III) в качестве восстановителя ионов металлов подгруппы железа в водном растворе. Особенностью процесса химического восстановления металлов комплексами Ti(III) является формирование микроволокнистых кристаллов никеля, кобальта и сплавов Ni-Co, Ni-Fe в объеме раствора. Микроволокна металлов подгруппы железа перспективны в качестве компонентов композиционных радиопоглощающих материалов [4–6]. Научный интерес представляет поиск путей целенаправленного регулирования химического состава микроволокон, модифицирования их поверхностного слоя различными металлами и осаждение в виде кристаллов с регулируемыми размерами и формой.

Получение многокомпонентных гетероволокон принципиально возможно двумя способами: доосаждением металла на поверхности микроволокнистых кристаллов с использованием реакций химического восстановления ионов металлов из растворов и посредством процесса контактного осаждения. Перспективным путем модификации химического состава волокнистых металлов представляется получение многокомпонентных микроволокон методом контактного обмена. В последние годы процессам контактного осаждения уделяется большое внимание в связи со значительным их практическим применением [7–9].

Цель настоящей работы состояла в определении условий формирования гетероволокна, представляющего собой волокнистый никель с осажденным на его поверхности серебром, при использовании реакции контактного осаждения серебра, а также в изучении кинетических закономерностей данного процесса.

Материал и методика

Для получения гетероволокна Ni-Ag методом контактного осаждения использовали растворы нитрата серебра в интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-1} моль/л. В качестве металла-подложки применяли образцы волокнистого никеля с диаметром цепей 0,3–0,5 мкм и длиной 20–30 мкм, высушенные как на воздухе, так и в инертной атмосфере. Волокнистый никель получали восстановлением ионов никеля (II) комплексами Ti(III) из растворов следующего состава (моль/л): $\text{NiSO}_4=0,025$, $\text{NH}_3=0,5$, $\text{Ti(III)}=0,05$, $\text{Na}_3\text{Cit}=0,05$ при $\text{pH}=8,0$ [3]. Выбранное соотношение количеств реагентов (AgNO_3 и волокнистого никеля) обеспечивало полное восстановление содержащихся в растворе ионов серебра. pH раствора AgNO_3 варьировали от

1 до 5 за счет добавления H_2SO_4 . Процесс контактного осаждения проводили при перемешивании. Температура поддерживалась на уровне 60 ± 3 °C, поскольку при комнатной температуре процесс протекает медленно. Для проведения кинетического исследования из реакционного сосуда через определенные промежутки времени отбирали аликвоты и определяли фотометрически концентрации ионов никеля и серебра в растворе по поглощению комплексов с диметилглиоксимом и роданином соответственно [10]. Количество вступившего в реакцию контактного осаждения никеля и серебра оценивали по разности концентраций ионов соответствующих металлов в растворе в начальный момент и при отборе пробы. Для построения кинетических кривых контактного осаждения рассчитывали количество молей осажденного серебра и растворенного никеля за некоторый промежуток времени. Изменение морфологии волокнистого никеля в процессе контактного осаждения серебра устанавливали методом электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 К, а фазовый состав конечного продукта определяли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием излучения $Co-K_{\alpha}$, $Cu-K_{\alpha}$.

Для определения морфологии осаждаемого на никелевое волокно серебра (сплошная пленка, слой серебряных частиц и т. д.) были изучены процессы анодного окисления никелевого электрода и полученного путем осаждения на нем серебра – никель-серебряного в условиях, сопоставимых с контактным осаждением, а также использовались методы ДТА и ТГ. Запись поляризационных кривых проводили на вольтамперометрической установке ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила титановая пластинка с гальванически осажденным слоем никеля, для сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый. Скорость развертки потенциала – 10 мВ/с. Термоанализ образцов волокнистого никеля проводили на дериватографе ОД-103 в стационарной воздушной атмосфере при температуре до 600 °C и скорости нагрева 5 °/мин.

Результаты и их обсуждение

Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование, проведенное на первом этапе работы, показало, что процесс контактного осаждения в системе никелевое волокно–раствор нитрата серебра не протекает с заметной скоростью при $pH > 5$ и $C_{AgNO_3} < 10^{-5}$ моль/л. Осаждение серебра на никелевом микроволокне происходит из растворов с $pH = 3-5$ и при температуре 60 °C. Наличие на рентгенограммах полученных образцов дифракционных пиков никеля и серебра, а на электронно-микроскопических снимках – волокнистых структур при полном отсутствии отдельных частиц серебра позволяет заключить, что реакция контактного осаждения серебра идет на поверхности никелевых волокон с сохранением их структуры и размера (рис. 1). При $pH < 3$ процесс контактного осаждения протекает до конца с разрушением волокнистой структуры осадка и формированием серебряных агрегатов, состоящих из частиц размером 0,02–0,03 мкм.

Формирующийся на поверхности никелевых волокон слой серебра не является сплошным. Об этом свидетельствует как отсутствие смещения пиков окисления никеля на дериватограммах образцов волокон с нанесенным серебром в область более высоких температур (это означает, что осаждаемая пленка серебра не защищает никель от окисления), так и характер поляризационных кривых анодного окисления никелевого и никель-серебряного электродов. Установлено, что потенциал начала окисления как никелевого, так и никель-серебряного электродов один и тот же, хотя токи окисления в случае никель-серебряного электрода значительно меньше, что указывает на более медленное окисление никеля, покрытого серебром. На основании полученных данных можно заключить, что в процессе контактного осаждения на поверхности никелевого волокна формируется не

сплошная серебряная пленка, а слой частиц серебра с размерами 0,02–0,03 мкм.

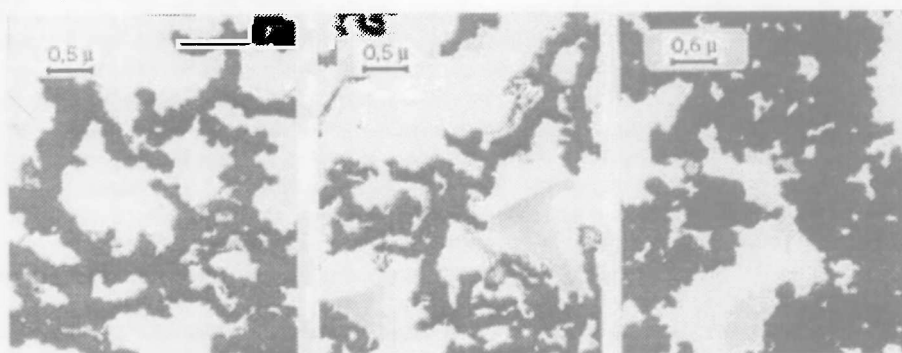


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходного волокнистого никеля (а), волокнистого никеля с осажденным на его поверхности серебром из 10^{-2} М раствора AgNO_3 , $\text{pH}=3$, $\tau_{\text{осажд}}=20$ мин (б), серебра, полученного при контактном осаждении в присутствии никеля из 10^{-2} М раствора AgNO_3 , $\text{pH}=1$, $\tau_{\text{осажд}}=20$ мин (в). Температура осаждения 60°C

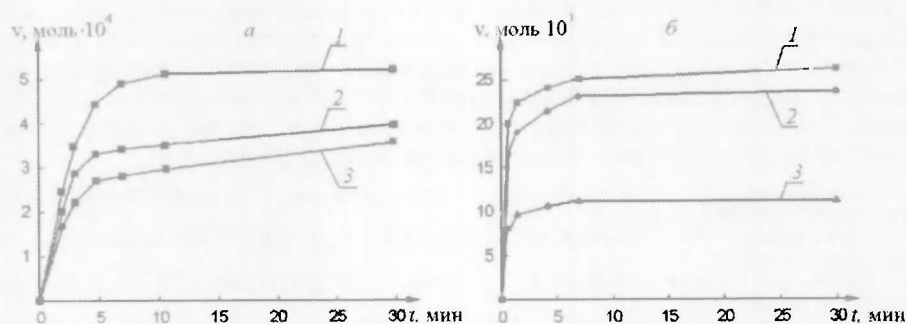
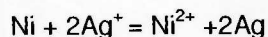


Рис. 2. Кинетические кривые растворения Ni (а) и осаждения Ag (б) в 10^{-2} моль/л растворе AgNO_3 при 60°C в зависимости от pH раствора AgNO_3 : а) 1 – 3,0; 2 – 4,0; 3 – 5,0; б) 1 – 5,0; 2 – 4,0; 3 – 3,0

На рис. 2 приведены кинетические кривые, отображающие зависимость количества никеля, перешедшего в раствор в процессе реакции, и количество осажденного серебра при температуре 60°C в интервале pH от 3 до 5, т. е. в условиях, когда формируется гетероволокно. Эти кривые имеют вид, типичный для реакций химического осаждения металлов. На начальном этапе процесс контактного осаждения протекает со значительной скоростью. Однако уже через 5–7 мин скорость реакции сильно уменьшается и далее процесс идет с небольшой, практически постоянной скоростью. Показано, что в исследуемой системе с увеличением pH скорость растворения никеля уменьшается (см. рис. 2, а), а скорость осаждения серебра увеличивается (см. рис. 2, б). Рассчитанное из кинетических опытов соотношение количества растворенного никеля и осажденного серебра при $\text{pH}=3$ соответствует стехиометрическому, которое согласно реакции контактного осаждения



должно быть 1:2.

В случае $\text{pH}>3$ эти соотношения существенно отклоняются от стехиометрического и достигают значений 1:8 и более в зависимости от условий контактного осаждения. Такое несоответствие стехиометрии можно объяснить тем, что поверхность никелевого порошка покрыта пленкой гидроксидно-оксидного характера [11], растворение которой в AgNO_3 в условиях контактного осаждения (среда слабокислая) приводит к повышению pH в приповерхностном слое, что создает условия для протекания процессов гидро-

лиза никеля и серебра наряду с контактным осаждением [12] (рН начала осаждения гидроксидов никеля и серебра при комнатной температуре из 10^{-2} моль/л растворов составляет соответственно 7,7 и 8,2). В результате гидролиза ионов $Ni(II)$ и $Ag(I)$, по данным рентгенографического исследования, образуются нерастворимые гидроксосоединения никеля $(Ni_3O_2(OH)_4)$ и Ag_2O , который формируется из неустойчивого гидроксида серебра (I). Повышение рН приповерхностного слоя никелевого волокна в процессе контактного осаждения возможно также за счет протекания реакции восстановления воды, которая термодинамически возможна при $pH < 3$, а также за счет окисления поверхности никелевого микроволокна кислородом воздуха. В связи со сказанным выше осаждение серебра на волокнистый никель с формированием гетероволокна без образования других твердых продуктов происходит при $pH=3$.

Следует отметить, что наряду с рН значительное влияние на кинетику реакции контактного осаждения оказывают условия получения волокнистого никеля. В зависимости от того, получен ли образец на воздухе либо в инертной атмосфере, скорость контактного осаждения различна. При использовании в качестве металла-подложки волокнистого никеля, высушенного в инертной атмосфере, при прочих равных условиях наблюдается увеличение скорости реакции контактного осаждения, что можно объяснить меньшей пассивацией поверхности металла гидроксидно-оксидной пленкой.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить возможность модифицирования поверхности волокнистого никеля серебром методом контактного осаждения без изменения его морфологии и определить оптимальные условия формирования гетероволокна Ni-Ag.

1. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Афанасьева З.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.
2. Шевченко Г.П., Суша А.С., Свиридов В.В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 3. С. 5.
3. Shevchenko G.P., Susha A.S., Diab N.A., Sviridov V.V. // J. Phys. Chem. B. 1996. Vol. 100. P. 19632.
4. Кухарчик П.Д., Свиридов В.В., Демидчик В.И., Шевченко Г.П. // Новые материалы. Мн., 1996. С. 32.
5. Курило В.С., Полещук Н.Н., Шевченко Г.П., Суша А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты. 1998. Т. 3. № 2. С. 24.
6. Кухарчик П.Д., Шевченко Г.П., Курило В.С. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2000. № 3. С. 64.
7. Ramesh N., Sheshadri B. // Indian J. Technol. 1992. № 1. P. 19.
8. Morrison R.M., MacKinnon D.J., Brannen J.M. // Hydrometallurgy. 1987. № 2. P. 207.
9. Puvvada G., Tran T. // Centre Minerals Engineering. 1994. № 7. P. 1313.
10. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.
11. Kowal A., Niewiara R., Peronchik B., Haber J. // Langmuir. 1996. № 12. P. 2332.
12. Иванова Н.Д., Иванов С.В. // Успехи химии. 1993. № 10. P. 963.

Поступила в редакцию 05.10.2000.

Шевченко Гвидона Петровна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Якутик Илона Михайловна – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Федутик Юрий Альбинович – младший научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Свиридов Вадим Васильевич – академик НАН Беларуси, заведующий кафедрой неорганической химии БГУ.

УДК 621.357.7

Т.В. БЫК, Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. ГАЕВСКАЯ, В.В. СВИРИДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

The influence of ligand nature and $Zn(II)/Ni(II)$ ratio on chemical and phase composition of electrochemically deposited zinc-nickel alloys was investigated.

Интерес к сплавам на основе цинка определяется их более высокой по сравнению с чистым цинком коррозионной стойкостью, а также возможно-

