

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

The influence of ultrasound on the process of chemical reduction of silver ions with formic acid by optic spectroscopy, transition electronic microscopy and X-ray analysis was investigated. The possibility was found to form monodisperse sols of silver ($C_{Ag} \geq 3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $d = 7$ nm, $\sigma = 3$ nm) from $AgNO_3$ and formic acid solutions under ultrasonic treatment in the presence gelatin as a stabilizer.

В последние годы непрерывно увеличивается объем новой информации по проблеме химии и физики ультрадисперсных благородных металлов. Это обусловлено тем, что наноразмерные металлические частицы обладают специфическими химическими, оптическими, магнитными и другими свойствами, качественно отличаясь от соответствующих систем с более крупными частицами. Для получения наночастиц используются различные методы: контролируемое химическое восстановление [1–3], фотохимическое [4], радиационно-химическое [5] и фотокаталитическое восстановление [6,7], техника испарения – конденсации металла [8,9] и др. Имеются также данные, хотя и немногочисленные, о формировании ультрадисперсных металлов, в основном благородных (Ag, Au, Pd и др.), при воздействии ультразвука на водные растворы солей восстанавливаемых металлов [10–13]. Как правило, сведения о таких процессах ограничиваются констатацией эффекта и установлением природы формирующегося продукта. Механизм химического воздействия ультразвука на водные растворы металлов пока не совсем ясен. Предполагается, что восстановление ионов металла протекает в объеме раствора с участием радикалов, генерируемых как в кавитационной полости, так и вблизи ее.

Цель настоящей работы – расширить объем сведений, касающихся возможностей использования ультразвука для получения металлов в ультрадисперсном состоянии, в частности монодисперсных золей металлов. Заметим, что проблема получения монодисперсных регулируемых по размерам металлических частиц до сих пор остается сложной и пока нерешенной задачей препаративной нанохимии. В качестве объекта исследования были выбраны водные растворы соли Ag^+ . Оптическая спектроскопия использовалась в качестве метода изучения состояния образующегося продукта.

Материал и методика

Для создания акустических колебаний в реакционном сосуде использовали ультразвуковой генератор УЗДН-2Т, к которому подключался магнитострикционный излучатель с титановым волноводом, работающий при частоте 22,4 КГц и удельной мощности 50 Вт/см².

Процесс проводили в инертной атмосфере при постоянном перемешивании при температуре $20 \pm 1^\circ C$, которую поддерживали охлаждением сосуда водой. Воздействию ультразвука подвергали как чистые растворы $AgNO_3$, так и содержащие муравьиную кислоту и желатин в качестве стабилизатора образующихся частиц.

Спектры поглощения озвученных растворов снимали на двухлучевом спектрофотометре "UV-VIS SPECORD_M40" в области 300–800 нм, при этом использовались стандартные (1 мм) кварцевые кюветы. Форму и размер формирующихся частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 К, а их идентификацию проводили рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CoK_α -излучения.

Результаты и их обсуждение

При воздействии ультразвука на водные растворы $AgNO_3$, а также растворы $AgNO_3$, содержащие высокомолекулярные соединения (желатин, ПВС, КМЦ), известные как стабилизаторы малых частиц серебра, или изопропиловый спирт, повышающий эффективность процесса восстановления ионов Ag^+ в ультразвуковом поле [14], формируются достаточно полидисперсные золи серебра, оптические спектры которых характеризуются широкой полосой

поглощения во всей видимой области. Степень восстановления ионов Ag^+ при этом невелика: оптическая плотность золей лежит в пределах от 0,05 до 0,25 в зависимости от состава и концентрации облучаемых растворов AgNO_3 (рис.1). При воздействии ультразвука на растворы AgNO_3 , к которым добавлена муравьиная кислота в присутствии желатина как стабилизатора, наблюдается существенное возрастание оптической плотности облученных растворов с четко выраженной областью поглощения с $\lambda_{\text{max}}=425$ нм (рис.2), что свидетельствует об образовании ультрадисперсного серебра с размерами частиц порядка 10 нм [15]. Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование образующегося продукта подтвердили данные оптической спектроскопии. Отметим, что при сопоставимых условиях химическое восстановление ионов Ag^+ муравьиной кислотой протекает с малой скоростью и большим индукционным периодом, при этом формируются полидисперсные золи серебра с размерами частиц 10–20÷100 нм.

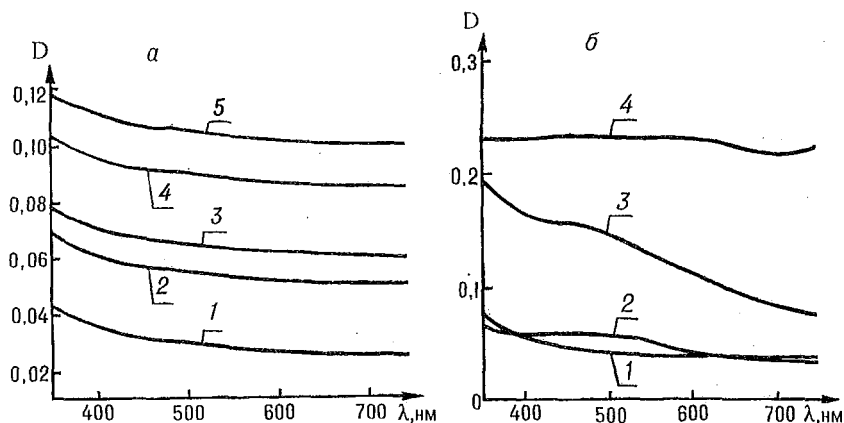


Рис.1. Спектры поглощения растворов AgNO_3 , подвергнутых ультразвуковому воздействию ($\tau=20$ мин):

а – в зависимости от концентрации Ag^+ (моль/л): 1 – 0,005; 2 – 0,0075; 3 – 0,01; 4 – 0,05; 5 – 0,075; б – в присутствии добавок: 1 – ПВС (2%); 2 – желатин (0,5%); 3 – КМЦ (0,5%); 4 – изопропилового спирта (0,01 моль/л), $C_{\text{AgNO}_3}=0,05$ моль/л

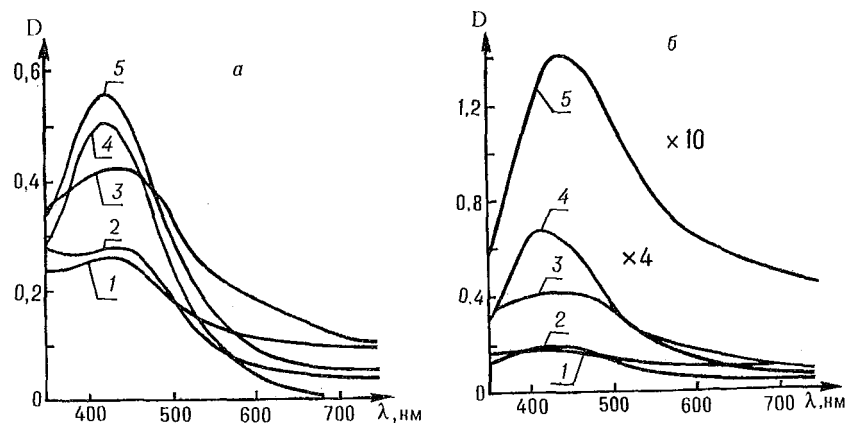


Рис.2. Спектры поглощения растворов AgNO_3 , подвергнутых ультразвуковому воздействию ($\tau=20$ мин) в зависимости от концентрации:

а – HCOOH (моль/л): 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0; $C_{\text{AgNO}_3}=0,05$ моль/л, желатин (0,5%); б – AgNO_3 (моль/л): 1 – 0,01; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,5 $C_{\text{HCOOH}}=0,5$ моль/л, желатин (0,5%)

На рис.2 представлены оптические спектры озвученных растворов AgNO_3 в присутствии муравьиной кислоты в зависимости от концентрации основных компонентов. На основании анализа полученных данных можно заключить следующее:

1. Независимо от состава озвучиваемых растворов наблюдается линейная зависимость между временем озвучивания и концентрацией формирующихся золей (рис.3).

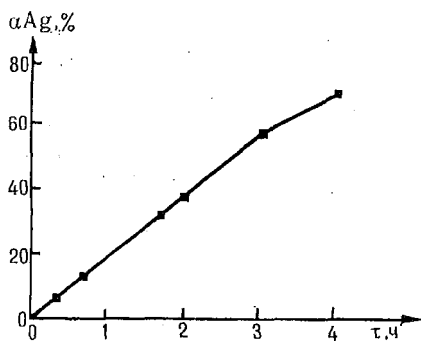


Рис. 3. Зависимость степени восстановления ионов Ag^+ от времени воздействия ультразвука на раствор состава (моль/л):

$\text{C}_{\text{AgNO}_3}=0,05$, $\text{C}_{\text{HCOOH}}=0,5$, желатин 1,0%

2. С увеличением концентрации HCOOH в интервале 0,05–0,5 моль/л при $\text{C}_{\text{AgNO}_3}=0,05$ моль/л скорость звукохимического образования серебра растет, однако при $\text{C}_{\text{HCOOH}} > 0,5$ моль/л скорость процесса уменьшается. Наблюдаемое влияние концентрации муравьиной кислоты на эффективность восстановления ионов Ag^+ при ультразвуковом воздействии можно объяснить следующим образом. Увеличение скорости восстановления с ростом концентрации HCOOH до 0,5 моль/л, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации радикалов, формирующихся в кавитационном пузырьке за счет увеличения в парогазовой смеси мольной доли HCOOH .

Однако при достаточно больших концентрациях HCOOH (>0,5 моль/л) может происходить ухудшение режима кавитации из-за снижения коэффициента адиабатического сжатия парогазовой смеси, находящейся в кавитационной полости, что существенно влияет на температуру в кавитационном пузырьке при его схлопывании [16,17]. Наблюдаемый рост оптической плотности при увеличении концентрации муравьиной кислоты выше 0,5 моль/л (см.рис.2б) связан с увеличением скорости химического восстановления ионов Ag^+ муравьиной кислотой при увеличении концентрации восстановителя.

3. Увеличение концентрации ионов серебра (при $\text{C}_{\text{HCOOH}}=0,5$ моль/л) в интервале от 0,01 до 0,5 моль/л приводит к значительному увеличению оптической плотности образующихся золей (см.рис.2б).

С учетом выявленных закономерностей определен оптимальный состав раствора, при озвучивании которого эффективность восстановления ионов Ag^+ наибольшая: $\text{C}_{\text{AgNO}_3}=0,05$ моль/л, $\text{C}_{\text{HCOOH}}=0,5$ моль/л, желатин 1,0%. При воздействии ультразвука на раствор указанного состава в зависимости от времени озвучивания формируются золи с разной концентрацией серебра и различной степенью дисперсности (см.рис.3, таблицу). При сравнении дисперсности золей серебра, полученных химическим восстановлением таким сильным восстановителем как NaBH_4 ($\text{C}_{\text{AgNO}_3}=0,05$ моль/л, $\text{C}_{\text{NaBH}_4}=0,1$ моль/л, желатин 1,0%), и в процессе воздействия ультразвука на растворы, содержащие AgNO_3 и HCOOH , видно, что все золи серебра, полученные звукохимическим методом, состоят из частиц меньших размеров. Значение стандартного отклонения размеров частиц Ag в золях, полученных при ультразвуковом воздействии на систему $\text{AgNO}_3\text{--HCOOH}$, также меньше по сравнению с этой величиной для частиц Ag в золе, полученном химическим восстановлением NaBH_4 , что свидетельствует об их большей монодисперсности.

Зависимость среднего размера частиц серебра ($d_{\text{ср}}$) и стандартного отклонения (σ) от способа получения золя

Характеристика золя	Способ получения золя				
	Химическое восстановление с NaBH_4	Звукохимическое восстановление, мин			
		20	40	60	120
$d_{\text{ср}}$, нм	12	8	7	10	11
σ , нм	8	3	3	4	6
C_{Ag} , моль/л	10^{-2}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Наблюдаемое увеличение размеров частиц, а также их дисперсности при увеличении времени озвучивания можно связать с ростом концентрации частиц серебра в формирующихся золях, что способствует протеканию процессов агрегации. Возмoжнo, проведение процесса с большей (>1%) концентрацией желатина будет препятствовать агрегации частиц серебра и способствовать сохранению монодисперсности формирующихся золей. Отметим тот факт, что получить агрегативно стабильные золи серебра с $\text{C}_{\text{Ag}} > 10^{-2}$ моль/л (стабилизатор–желатин) за счет химического восстановления борогидридом натрия не удастся (золи разрушаются практически сразу после

их получения), в то время как при ультразвуковом воздействии на растворы $\text{AgNO}_3\text{--HCOOH}$ –желатин образуются стабильные золи с $C_{\text{Ag}} > 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (золи устойчивы в течение нескольких суток).

Таким образом установлено, что при воздействии ультразвука на систему $\text{AgNO}_3\text{--HCOOH}$ в присутствии желатина формируются монодисперсные агрегативно устойчивые золи серебра с концентрацией $\geq 10^{-2}$ моль/л, что свидетельствует о перспективности использования ультразвука как препаративного метода получения наноразмерных монодисперсных частиц металла.

Работа профинансирована Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

1. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // Chem. Lett. 1978. P.546.
2. Tsai K.-L., Dye J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol.113. P.1650.
3. Zeiri L., Efrima S. // J. Phys. Chem. 1992. Vol.96. P.5908.
4. Huang h.H., Ni X.P., Loy G.L. et al. // Langmuir 1996. Vol.12. P.909.
5. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. // J. Phys. Chem. 1994. Vol.98. P.10888.
6. Kraeuteler B., Bard A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol.100. P.4317.
7. Koudelka M., Sanchez J., Augystyhsy J.J. Phys. Chem. 1982. Vol.86. P.4277.
8. Huang h.H., Ni X.P., Loy G.L. et al. // Langmuir 1996. Vol.12. P.909.
9. Esumi K., Ishizuki N., Torigoe K. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. Vol.44. P.1004.
10. Nagata Y., Watananabe Y., Fujita S. et. al. // J. of Chemical Society. Chemical Communication. 1992. P.1620.
11. Nagata Y., Watananabe Y., Fujita S. et. al. // Ibid. 1993. P.378.
12. Okitsu K., Bando H., Maeda Y. // Chemistry of Material. 1996. Vol.8. P.315.
13. Gibson C.P., Putzer K.J. // Science. 1995. Vol.267. P.1338.
14. Kelsuke Makino, Magdl M. Mossoba, Peter Riesz // J. Acoustical Society of America. 1962. Vol.34. P.1369.
15. Creighton J.A., Eadon D.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. Vol.87. P.3881.
16. Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф. // Журн. физ. химии. 1982. Т.54. С.323.
17. Margulis M.A. // Ultrasonics 1985. Vol.23. P.157.

Поступила в редакцию 09.10.98.

УДК 621.357.

Е.В.РАКОВИЧ, Т.В.ГАЕВСКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-БОР

Dependence of deposition rate and boron content in the iron-boron alloys on current density, temperature and sodium borohydride concentration was studied. The results of this study demonstrated the possibility of obtaining both crystalline and amorphous Fe-B films with wide range of boron content (from a few tenth to approximately 30–31% by atom) using an electrodeposition procedure. The crystallization process of the Fe-B alloys under the heat treatment has been observed in dependence on their chemical composition and temperature.

В последние годы в связи с особым интересом специалистов к различным аморфным сплавам в литературе достаточно много внимания уделялось изучению особенностей структуры и строения систем переходный металл–неметалл (бор, фосфор), полученных высокотемпературным спеканием исходных компонентов. Намного менее исследованы эти сплавы в виде тонких пленок, осаждаемые из водных растворов. Между тем исследование низкотемпературных процессов образования тонкопленочных структур представляет не только научный, но и практический интерес. В предыдущих публикациях [1–3] нами исследованы закономерности химического и электрохимического осаждения пленок никеля, содержащих бор, а также приведены данные об их химическом и фазовом составе, структуре до и после термообработки и некоторых химических и физико-механических свойствах.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процесса электрохимического осаждения пленочных покрытий железо-бор из борогидридных растворов, выявлении факторов, определяющих химический состав пленок, изучении их структуры и термостимулируемых структурно-фазовых превращений.

Материал и методика

Выбор состава электролита для электроосаждения пленок Fe-B определялся требованиями, которые предъявляются к борогидридным водным растворам с учетом высокой восстановительной активности NaBH_4 и его неустойчивости