

Дисперсность частиц ZnO и величина их удельной поверхности не оказывают заметного влияния на скорость реакции образования ZnFe₂O₄, так как по [9] перенос ZnO в реакционную зону может происходить за счет транспорта его через газовую фазу. Летучесть же оксида цинка будет мало зависеть от его дисперсности и определяться главным образом температурой.

Дальнейшие исследования показали, что для увеличения степени превращения и скорости ферритообразования в смеси Fe₂O₃ (п) — ZnO (п) достаточно проводить частичную замену Fe₂O₃ (п) на Fe₂O₃ (с) (см. табл. 2 и рис. 3). Например, смесь 2 состава [0,1Fe₂O₃ (с) + 0,9Fe₂O₃ (п)] — ZnO (п) при прочих равных условиях, по сравнению с составом Fe₂O₃ (п) — ZnO (п), уже имеет степень превращения в фазу ZnFe₂O₄ в 1,8 раза выше. Для состава [0,35±0,45 Fe₂O₃ (с) + 0,55±0,65 Fe₂O₃ (п)] — ZnO (п) ее значение близко к тому, которое достигается для системы Fe₂O₃ (с) — ZnO (п) в выбранных условиях синтеза. Известно [10], что наряду с переносом оксида цинка через газовую фазу и конденсацией его на поверхности Fe₂O₃ перемещение реагирующих компонентов в реакционную зону может происходить также через кристаллическую решетку феррита цинка. Поэтому отмеченное нами повышение степени превращения и константы скорости реакции ферритообразования в системе [mFe₂O₃ (с) + (1 - m)Fe₂O₃ (п)] — Zn (п) может быть объяснено тем, что ускоренное образование в начальный момент реакции фазы ZnFe₂O₄ за счет взаимодействия Fe₂O₃ (с) с ZnO (п) приводит к вовлечению в реакционную зону по механизму [10] дополнительных количеств реагирующих компонентов.

Таким образом, проведенные исследования показывают высокую активность оксида железа, синтезированного из железной соли МКЦ, в реакции образования феррита цинка и возможность получения хорошо спекающейся шихты из промышленных оксидов Fe₂O₃ и ZnO при частичной замене Fe₂O₃ (п) на Fe₂O₃ (с).

1. Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М., 1979.
2. Fresh D. L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 10. P. 3198.
3. Esposito G., Gleveger F. // J. Amer. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 1. P. 48.
4. Башмаков И. А., Калинин Ю. В., Платон В. В. и др. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 3. С. 554.
5. Капущкий Ф. Н., Башмаков И. А., Капустян И. М. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. № 2. С. 22.
6. Ермоленко И. Н., Сафонова А. М. // Там же. 1975. № 5. С. 25.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М., 1973.
8. Паньков В. В., Башкиров Л. А., Саксонов Ю. Г. // Изв. АИ СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 5. С. 922.
9. Schnitt G., Reinert P. // Z. anorg. allgem. Chem. 1973. V. 398. P. 42.
10. Башкиров Л. А., Паньков В. В. Механизм и кинетика образования ферритов. Мн., 1988.

УДК 541.182

А. Л. РОГАЧ, З. М. АФАНАСЬЕВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО

РЕГУЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ Ag⁺ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Silver particles size regulation in the range 3—40 nm during chemical reduction of Ag⁺ ions in aqueous solutions has been achieved by variation of Ag⁺ concentration and reducer nature (sodium borohydride, glucose, formaldehyde). Polymer films contained silver particles with different size distribution can be used for the small silver particles spectral and colour properties investigation.

Водные коллоидные растворы и пленки, содержащие частицы высокодисперсного серебра, исследовались достаточно широко, однако интерес к ним, в том числе и как к модельным объектам оптических исследований, не ослабевает. Оптические свойства частиц высокодисперсного серебра определяются характером распределения по размерам,

формой, химическим составом поверхности частиц. Развитый аппарат теории оптических свойств металлов [1] в совокупности с большим количеством экспериментальных данных по оптическим постоянным серебра позволяет использовать коллоидные растворы и полимерные пленки, содержащие частицы высокодисперсного серебра, в качестве объекта для различного рода оптических исследований, связанных с моделированием влияния размеров, формы, состава частиц металла на их оптические свойства.

Цель данной работы — выявить возможности и условия регулирования размеров ультрадисперсных частиц серебра, в частности формирования частиц с возможно более узким распределением по размерам, при химическом восстановлении ионов Ag^+ из водных растворов. Регулирование размеров частиц серебра достигалось варьированием концентрации ионов серебра и природы восстановителя.

Поливом золей серебра, содержащих полимерное связующее — поливиниловый спирт (ПВС), на стеклянные подложки были получены пленки ПВС с распределенными в них частицами высокодисперсного серебра. Такие системы могут быть использованы в качестве объектов исследования спектральных и колористических свойств малых серебряных частиц, в том числе в области размеров, когда оптические постоянные частиц становятся размернозависимыми.

Золи высокодисперсного серебра получали путем приливания по каплям водных растворов восстановителей (10^{-2} моль/л, pH 12) к интенсивно перемешиваемым растворам AgNO_3 , содержащим 5 % ПВС, в объемном соотношении 1:1. Использовались растворы AgNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. После образования устойчивых золей серебра растворы лили на стеклянные подложки, предварительно подсушенные 1 % ПВС, и сушили при комнатной температуре.

Полученные таким образом пленки ПВС, содержащие частицы высокодисперсного серебра, исследовались с применением методов оптической спектроскопии и электронной микроскопии. Спектры поглощения пленок в видимой области спектра снимали на спектрофотометре «UV-VIS SPECORD-M40». Образцы для электронной микроскопии готовили, помещая каплю золя серебра на медную сетку, покрытую пленкой коллодия, с последующим напылением углеродной пленки.

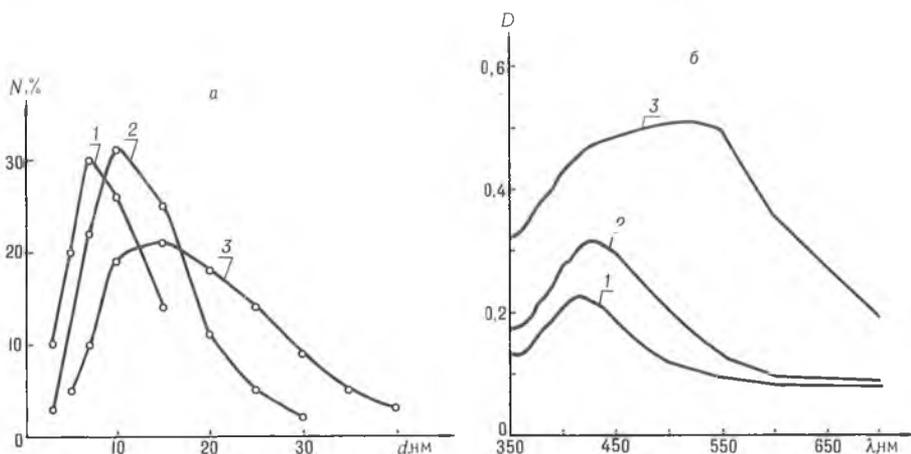


Рис. 1. Распределение по размерам (а) и спектры поглощения (б) в пленке ПВС частиц серебра, полученных восстановлением борогидридом NaBH_4 (10^{-2} моль/л) водных растворов AgNO_3 :
1— $2 \cdot 10^{-4}$; 2— 10^{-3} ; 3— $5 \cdot 10^{-3}$

Исходя из соображений термодинамики, для получения в объеме раствора частиц высокодисперсного металла при химическом восстановлении ионов последнего следует использовать избыток активного восстановителя, редокс-потенциал которого возможно более отрицателен по сравнению с редокс-потенциалом системы Me^{n+}/Me . В качестве восста-

новителей были использованы борогидрид NaBH_4 , формальдегид и глюкоза.

После добавления раствора-восстановителя первоначально прозрачный раствор нитрата серебра приобретал, в зависимости от концентрации AgNO_3 , окраску от лимонно-желтой до красно-коричневой, обусловленную образованием частиц Ag разных размеров. Распределение образующихся при восстановлении борогидридом NaBH_4 коллоидных частиц Ag по размерам в зависимости от исходной концентрации Ag^+ представлено на рис. 1,а. Возрастание концентрации ионов серебра в растворе приводит к увеличению размеров образующихся при восстановлении коллоидных частиц серебра и уширению их распределения в область больших размеров. В спектрах поглощения полимерных пленок (рис. 1,б) по мере возрастания исходной концентрации ионов серебра наблюдается смещение максимума полосы поглощения частиц серебра в длинноволновую область. Уширение полосы поглощения коррелирует с возрастанием степени полидисперсности частиц зольей. Аналогичные явления наблюдались при варьировании концентрации растворов формальдегида и глюкозы.

От концентрации ионов серебра, таким образом, зависят размеры частиц серебра в золях и полимерных пленках (3—40 нм), что приводит к существенным изменениям оптических спектров исследуемых систем.

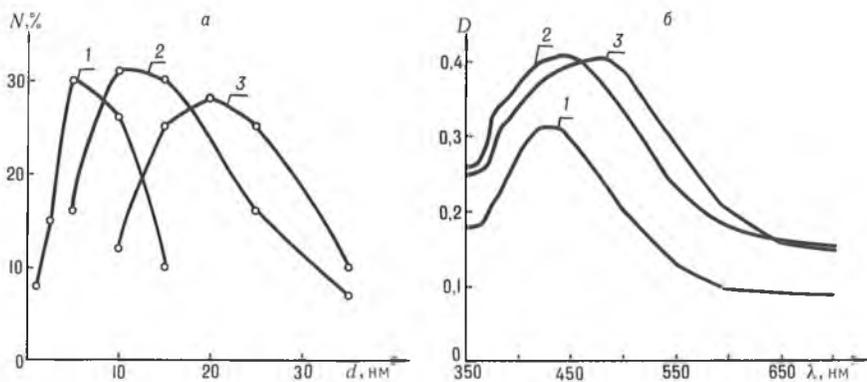


Рис. 2. Распределение по размерам (а) и спектры поглощения (б) в пленке ПВС частиц серебра, полученных восстановлением водных растворов AgNO_3 (10^{-3} моль/л) следующими восстановителями (10^{-2} моль/л):
1 — NaBH_4 ; 2 — глюкозой; 3 — формальдегидом

На рис. 2,а представлено распределение по размерам частиц Ag зольей, полученных путем приливания растворов борогидрида NaBH_4 , глюкозы и формальдегида в раствор AgNO_3 (10^{-3} моль/л). Спектры поглощения соответствующих полимерных пленок представлены на рис. 2,б. Наименьший размер образующихся частиц серебра достигается при использовании в качестве восстановителя борогидрида натрия. В этом случае золи серебра характеризуются высокой степенью монодисперсности частиц. Данные электронной микроскопии согласуются с данными оптической спектроскопии и указывают, в соответствии с теорией оптических свойств металлов, на длинноволновое смещение полосы поглощения частиц серебра с возрастанием их размера. Наличие слабо выраженной дополнительной полосы поглощения частиц в области 380—390 нм может быть обусловлено вкладом поглощения второй поверхностной моды частиц серебра [1].

Для формирования возможно более высокодисперсных частиц необходимо использовать восстановитель с наиболее отрицательным редокс-потенциалом — борогидрид NaBH_4 [2]. При этом создаются благоприятные условия для появления в объеме раствора на начальной стадии восстановления значительного числа зародышей металлической фазы. Кроме того, по данным [3], борогидрид натрия как восстановитель в значительной степени чувствителен к состоянию поверхности растущих серебряных частиц. Ингибирование поверхности частиц по отношению к реакции автокаталитического восстановления на них ионов Ag^+ боро-

гидридом приводит к завершению реакции восстановления на стадии образования достаточно малых частиц Ag. О прекращении реакции восстановления свидетельствует и тот факт, что частицы Ag, получаемые при использовании NaBH_4 , характеризуются узким распределением по размерам.

Глюкоза и формальдегид в качестве восстановителей позволяют получать частицы серебра больших размеров, чем в случае NaBH_4 (рис. 2,а), полоса поглощения этих частиц расположена в длинноволновой части спектра. При этом существенное влияние на характер спектров поглощения оказывает распределение формирующихся частиц серебра по размерам, которое при восстановлении ионов Ag^+ глюкозой и формальдегидом смещается в область больших размеров.

Исследование показало, что варьированием концентрации ионов Ag^+ и природы восстановителя можно регулировать размеры частиц серебра, образующихся при химическом восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах, в пределах 3—40 нм. С целью получения меньших по размеру частиц, для которых можно ожидать проявления квантоворазмерных эффектов, целесообразно использовать метод восстановления борогидридом натрия ионов серебра непосредственно в полимерной пленке [4]. Регулирование размеров частиц серебра, полученных с использованием активных восстановителей в полимерных пленках, можно осуществлять доразращиванием частиц с использованием реакций химического осаждения серебра.

1. Б о р е н К., Х а ф м е н Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М., 1986.

2. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова и др. Мн., 1987.

3. Л е в ч у к Г. А. Исследование каталитических свойств серебра в рекациях, используемых при бессеребряном проявлении фотографических слоев: Дисс. ...канд. хим. наук. Мн., 1981.

4. Р о г а ч А. Л., Х в а л ю к В. Н., Г у р и н В. С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 2. С. 276.

УДК 541.138:541.183

Г. А. РАГОЙША

ЭФФЕКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Anodic oxidation of multielectron reducers (formaldehyde, H_2PO_2^- ions, etc.) on the nanostructures formed as a result of spontaneous transformations of the nonequilibrium metal nanophase proceeds with the self-ordering phenomena (periodic oscillations of the potential, bistability, etc.). A model based on the experimental results provides computer simulations of the nonlinear phenomena. The application of the self-ordering in the nanostructured electrochemical systems has been suggested to ensure efficient information processing with chemical reactions in «molecular» devices.

Нелинейные явления, связанные с самоорганизацией в электрохимических системах, — бистабильность, периодические, квазипериодические и детерминированные хаотические колебания электрического тока или потенциала электрода — наблюдались во многих электрохимических реакциях [1—7]. Системы с электрохимическими колебаниями привлекают внимание исследователей в первую очередь как модели, позволяющие в довольно простых экспериментальных условиях изучать особенности самоорганизации, реализуемой на молекулярном уровне.

Обычно генерация электрохимических колебаний происходит в результате образования и разрушения диэлектрических слоев на поверхности электрода [6, 7]. Образование диэлектрического слоя в ходе электрохимической реакции приводит к увеличению сопротивления в электрической цепи, а его разрушение — к уменьшению, что проявляется соответственно в уменьшении и увеличении тока при постоянном потенциале электрода. Данный метод формирования обратных связей, обуславливающих эффекты самоорганизации, однако, существенно ограничивает скорость отклика на внешние воздействия, а математическое