



УДК 546.145.2.

В. В. СВИРИДОВ, Г. П. ШЕВЧЕНКО, А. С. СУША
И. П. ОСИПОВИЧ, Е. В. ШЕВЧЕНКО.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСАМИ Ti (III) ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА

The possibility to use Ti (III) complexes as a reducing agents for the preparation of Se, Te, Sn and Ni sols in aqueous solution in the presence of number stabilizing material have been investigated. Features of the formed particles have been studied by the transmission electron microscopy method.

Реакции химического осаждения металлов из водных растворов достаточно широко применяются для получения металлических покрытий и порошков [1]. Ведется поиск возможных путей регулирования дисперсности формирующихся осадков, необходимых для получения материалов, обладающих заданными свойствами.

В работе представлены результаты исследования возможности использования комплексов Ti (III) как восстановителя для получения гидрозолей элементарных полупроводников (Se, Te) и неблагородных металлов (Sn, Ni) с регулируемой дисперсностью частиц. Интерес к комплексам Ti (III) вызван возможностью получения чистых веществ без примесей бора и фосфора, которые соосаждаются с металлом при использовании в качестве восстановителя борогидрида и гипофосфита, а также возможностью регулирования в широких пределах потенциала пары Ti(III)/Ti(IV) путем изменения состава раствора [2—5].

Золи получали из растворов, составы которых представлены в табл. 1, сливанием при интенсивном перемешивании равных объемов растворов восстанавливаемого вещества и восстановителя. Величину pH доводили до необходимого значения в обеих составляющих растворами 3М HCl, 25 % NH_3 (Se, Te) или 1М NaOH (Ni, Sn).

Для стабилизации золей использовали поливиниловый спирт (ПВС) (0,1 % для Se, Te; 1 % для Ni), желатину (1 % для Sn) и ОП-7 (1 % для Ni), а также гель $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ni).

Полученные золи исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 К. Препарирование осуществляли путем ультразвукового распыления золей на свежие сколы слюды или на медные сеточки с коллодиевой пленкой. Начальные стадии реакции изучали, замораживая каплю раствора жидким азотом и напыляя углеродную пленку в вакуумном посту ВУП-5 на свежий скол капли.

В процессе исследования установлено, что в отсутствие стабилизирующих добавок комплексы Ti (III) восстанавливают Se, Te, Sn и Ni из водных растворов их солей при комнатной температуре в широком интервале pH с образованием высокодисперсных осадков. Во всех случаях процесс протекает с индукционным периодом.

Т а б л и ц а 1

Составы растворов, использовавшихся для получения гидрозолей (концентрации приведены в моль/л)

Формируемый золь	Восстанавливаемое вещество	Восстановитель	Лиганды	Интервал pH
Se	H_2SeO_3 0,001	$TiCl_3$ 0,05 $TiCl_4$ 0,05	EDTA 0,12	-0,3—9,0
Te	H_2TeO_3 0,001	$TiCl_3$ 0,05 $TiCl_4$ 0,05	EDTA 0,12	-0,3—9,0
Sn	$SnCl_2$ 0,04	$TiCl_3$ 0,1	Na_3Cit 0,14 NH_3 0,8	7,0—9,5
Ni	$NiSO_4$ 0,025	$TiCl_3$ 0,05	Na_3Cit 0,075 NH_3 0,5	7,0—9,5

Золи Se и Te. В присутствии ПВС формируются стабильные оранжево-красные золи селена и коричнево-черные золи теллура, частицы которых имеют сферическую форму и размеры 10—80 нм. Размер формирующихся частиц, а также величина индукционного периода определяются, в первую очередь, концентрацией ионов водорода и величиной редокс-потенциала пары $Ti(III)/Ti(IV)$. Смещение потенциала редокс-пары $Ti(III)/Ti(IV)$ в катодную область, достигаемое изменением соотношения концентраций комплексных ионов $Ti(III)$ и $Ti(IV)$ в растворе (суммарная концентрация солей титана при этом поддерживалась постоянной), приводит к снижению индукционного периода реакции и уменьшению среднего размера частиц (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Зависимость индукционного периода реакции восстановления Se и размера формирующихся частиц от величины редокс-потенциала пары $Ti(III)/Ti(IV)$ (pH=4,0, общая концентрация солей титана в растворе $C_T=0,1$ М)

$E_{Ti(III)/Ti(IV)}$, мВ	$\tau_{инд}$, с	$d_{ср}$, нм
-490	0	20
-420	1—2	22
-400	10	40
-380	15	45
-365	20	50

П р и м е ч а н и е: величины редокс-потенциалов рассчитаны по [5].

В исследуемом интервале pH (-0,3—0,9) при $C_{Ti(III)} = C_{Ti(IV)} = 0,05$ М наблюдается экстремальная зависимость индукционного периода реак-

ции и размеров частиц от рН: для Se максимальный индукционный период наблюдается при рН=7,0, а для Те — при рН=5,0, причем для Se он составляет несколько минут, тогда как для Те — несколько часов. При увеличении рН от 0 до 9,0 средний размер частиц меняется от 20 до 35 нм с максимумом 55 нм при рН = 5,0 для Se и от 25 до 18 нм с максимумом 32 нм при рН = 1,0 для Те. Следует отметить, что получение золь осложняется выпадением непротонированной формы H_4Edta в области рН 1—3 и выпадением TeO_2 в области рН 3,0—4,0. При рН > 8,0 со временем наблюдается растворение коллоидных частиц предположительно за счет дальнейшего восстановления до Se (-2) и Те (-2).

Отметим также, что при использовании ряда других восстановителей, таких как N_2H_4 , NH_2OH , $(NH_2)_2CS$, NaH_2PO_2 , SO_2 , $NaBH_4$, формирующиеся золи Se и Те (в условиях, аналогичных вышеописанным) характеризуются большими размерами частиц и более высокой полидисперсностью, по сравнению с золями, полученными при восстановлении комплексами Ti (III). Это иллюстрирует табл. 3 на примере золь селена.

Т а б л и ц а 3

Средние размеры частиц
и ширина пика распределения частиц
по размерам на половине высоты (1)
для золь селена полученных с использованием
различных восстановителей
($C_{H^+}=2M$)

Восстановитель	d_{cp} , нм	l, нм
N_2H_4	65	30
NH_2OH	40	30
$(NH_2)_2CS$	100	50
NaH_2PO_2	120	40
SO_2	65	50
$NaBH_4$	35	30
Ti(III)/Ti(IV)	20	5

*В случае борогидрида рН раствора составил 8,0.

Золи Sn. Согласно имеющимся в литературе данным [6], получение гидрозоль олова при использовании борогидрида как восстановителя возможно только в сильнощелочных растворах при рН>11 и низкой концентрации соли олова (порядка 0,001 M), причем процесс сопровождается выделением побочных продуктов (SnH_4 и др.). В случае восстановления комплексами Ti (III) олово легко осаждается в виде высокодисперсного порошка. Введение 1 % желатины позволяет получить устойчивый золь с размером частиц 25—75 нм при использовании даже 0,04 M раствора $SnCl_2$. Изучение начальных стадий данной реакции показало, что первоначально формируются частицы с размерами менее 20 нм, причем при использовании растворов с меньшей концентрацией соли олова средний размер частиц на начальных стадиях реакции уменьшается. Однако при отсутствии защитного вещества из-за протекающей агрегации к моменту завершения реакции в системе обнаруживаются агрегаты Sn микрометровых размеров.

Золи Ni. Устойчивые золи никеля в растворах, составы которых приведены в табл. 1, не образуются. Формирующиеся порошки представляют собой цепочечные агрегаты длиной несколько микрометров и диаметром 150—200 нм, устойчивые при высыхании и нагреве вплоть до температуры окисления металлического никеля. Исследование начальных стадий восстановления никеля комплексами Ti (III) показало, что уже за первые 5—6 с после сливания реакционных растворов в системе образуются от-

дельные зародышевые частицы сферической формы размером 10—20 нм. За счет роста и агрегации зародышевых частиц в системе формируются вторичные частицы сферической формы с размерами 30—40 нм, которые, согласно имеющимся данным [7], уже обладают ферромагнитными свойствами. Агрегация вторичных частиц протекает с образованием коротких цепочек, которые в дальнейшем, агрегируясь и ориентируясь в геомагнитном поле, формируют цепочечные структуры микрометровой длины.

Установлено, что введение в реакционную систему 1% ПВС или ОП-7 не предотвращает агрегацию образующихся частиц никеля, обусловленную их магнитными свойствами, и соответственно формирование цепочечных структур. Введение геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к получению частиц никеля в матрице и препятствует их ориентированной геомагнитным полем агрегации. Однако гель $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не препятствует процессам роста частиц никеля: после введения геля формируется система изолированных в матрице $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ частиц никеля размером 50—100 нм.

Таким образом, установлена возможность использования реакции химического осаждения в водных растворах комплексами Ti (III) для получения золей элементарных полупроводников, металлов и регулирования размеров формирующихся при этом частиц. Получены стабильные золи Se , Te и Sn . В случае восстановления никеля комплексами Ti (III) получение устойчивых золей затруднено из-за агрегации нанометровых частиц, обусловленной магнитными взаимодействиями между частицами.

Данное исследование финансировалось Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.
2. Руткевич Д. Л., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. №1. С. 22.
3. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Потапенко Л. Т. // XVII Все-союз. Чугаевск. совещ. по химии координационных соединений. 29—31 мая 1990.: Тез. докл. Мн., 1990. С. 238.
4. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Дьяб Н. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.
5. Руткевич Д. Л. Дисс. ...канд. хим. наук. Мн., 1993.
6. Гиниятуллин Н. Г., Колобурдо К. П. // Изв. вузов: Химия и хим. техно-лог. 1976. Т. 19. С. 530.
7. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1982.

УДК 542.61

Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,
Т. Л. ЮРКШТОВИЧ, Т. И. БОРЩЕНСКАЯ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ БОКОВЫХ РАДИКАЛОВ α -АМИНОКИСЛОТ НА ИХ НЕОБМЕННУЮ СОРЕБЦИЮ СЛАБОКИСЛОТНЫМ КАТИОНИТОМ ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

The Gibbs free energy of nonechange sorption a number of α -aminoacids from binary water-ethanol solutions on a weakacid ionexchanger in hydrogen form has been studied.

The influence of the polar groups of the aminoacids side chains on the transfer free energy has been shown.

Необменная сорбция аминокислот карбоксильными ионитами на основе полиакрильных, полистирольных и целлюлозных ионитов из водных и бинарных водно-органических сред была исследована в работах [1—10]. В большинстве из них основное внимание было уделено выяснению условий, при которых полиэлектролиты могут быть использованы в качестве носителей фармакологически активных веществ (ФАВ). В этих