

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. БУЙНОВ, Н. В. ДЕМЕНЕВ, А. С. ШУР и Г. Г. ФЕДОРОВА

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ ПЛАТИНОВЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ
НА ПОВЕРХНОСТЯХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛИ МЕТАЛЛА
ДЕЙСТВИЕМ ГАЗОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 11 III 1949)

Из небольшого числа исследований, посвященных структуре и механизму образования металлических пленок, получаемых химическим путем, заслуживают быть отмеченными работы Фарадея (1), Дево (2) и С. Г. Мокрушина (3). Существенным шагом в решении вопроса о механизме формирования металлических пленок, их природе и характере структуры явилось экспериментальное исследование Н. В. Деменева с М. М. Уманским и А. П. Переляевым (4), которые применили для этой цели методы микроскопического и рентгеноструктурного анализов. Эти авторы на примере образования пленок золота, платины, палладия и других металлов показали, что формирование металлических пленок начинается с образования мицелл, первичных кристалликов коллоидных размеров, возникающих на поверхности растворов в виде кинетически самостоятельных независимых частиц, составляющих разбавленные «двухмерные золи». По мере увеличения количества первичных частиц на поверхности раствора они путем слипания образуют агрегаты и срастаются в коагуляционную структурную сетку, постепенно заполняющуюся все новыми частицами металла, образуя «двухмерный гель» в виде пленки.

Хотя эта работа и давала общую картину структуры и механизма образования металлических пленок, однако для детального изучения этих вопросов разрешающая способность микроскопического анализа недостаточна. Рентгенографически невозможно получить сведения о форме и величине индивидуальных кристалликов, о форме, величине и расположении агрегатов. В связи с этим нами было предпринято изучение структуры платиновых пленок с помощью электронного микроскопа.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования платиновых пленок, полученных на поверхностях водных растворов хлоридов калия действием водорода на поверхность. Методика получения металлических пленок химическим путем описана в работе (4). Исследование пленок проводилось на трансмиссионном магнитном электронном микроскопе RCA типа ЕМИ-2А. С исследуемых образцов были получены обычные, стереоскопические и дифракционные снимки.

Платиновые пленки после тщательной промывки переносились с поверхности воды на коллодиевые пленки, прикрепленные к сеточкам, которые имеют 200 отверстий на линейный дюйм. Коллодиевая пленка,

прикрепленная к сеточке, играет роль предметного стекла в электронной микроскопии.

Параллельно с электронно-микроскопическими и электронографическими исследованиями пленок определялась их толщина путем взвешивания. Численное значение толщины получалось как частное от деления веса образца на произведение величины удельного веса металла и площади подкладки. Естественно, что таким путем мы получали только среднее значение толщины, так как из-за большой пористости пленок определить их истинную толщину не представляется возможным.

Пленки, когда их толщина, вычисленная таким образом, составляет 20—25 Å, состоят из очень мелких кристалликов и агрегатов. На рис. 1 приведен снимок с такой пленки, из которого видно, что отдельные частички имеют размеры менее 50 Å и, наряду с ними, встречаются

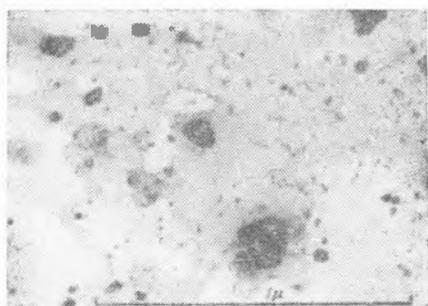


Рис. 1

агрегаты, размеры которых — порядка нескольких десятых микрона. В общем же случае платиновые пленки представляются в виде сеток, состоящих из цепочек мелких кристалликов и агрегатов. Размеры элементарных кристалликов для платиновых пленок разной толщины определялись нами также и электронографически по ширине линий. Средняя величина их меняется в пределах 60—80 Å. Установить изменение размеров элементарных кристалликов с толщиной пленки не удалось. На рис. 2 и 3, полученных с пленок, имеющих вычисленную толщину 200 и 30 Å, соответственно, можно заметить закономерное строение агрегатов. У агрегатов преобладают углы, близкие к 120 и 90°. В некоторых случаях форма агрега-

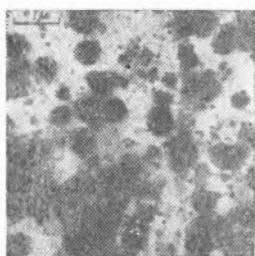


Рис. 2

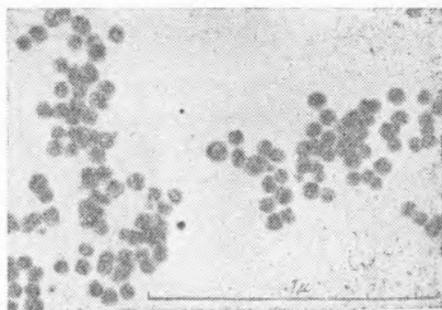


Рис. 3

тов близка к форме шестиугольников и квадратов, хотя они и не имеют правильного ограничения, как кристаллы.

Из электронно-микроскопических снимков можно сделать заключение, что агрегация, если не всегда, то очень часто проходит ориентированным образом. В некоторых случаях, как это видно из рис. 2 и 3, ориентировка агрегатов связана с поверхностью раствора. В большинстве случаев, повидимому, такой связи нет, так как электронограммы, полученные от пленок, как на просвет, так и на отражение не показывают текстуры.

Коагуляция в агрегаты, напоминающие форму кристаллов, заставляет предполагать неравномерное распределение сил, ответственных за коагуляцию по поверхности элементарных кристалликов-мицелл. Нерав-

неоднородное распределение сил, очевидно, может быть в том случае, когда элементарные кристаллики имеют неоднородную поверхность. К такому же выводу пришли З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая и В. А. Каргин⁽⁵⁾, электронно-микроскопически исследуя структуру золей V_2O_5 . Сходство агрегатов по форме с кристалликами, повидимому, говорит о сходстве сил, приводящих к агрегации, с силами, вызывающими кристаллизацию.

На всех наблюдавшихся нами стадиях образования пленки были очень пористы и состояли из кристалликов и агрегатов. Последние имели сильно развитую поверхность.

Стереоскопические снимки, один из которых приведен на рис. 4, показывают, что рост платиновых пленок происходит не только на поверхности, но и в значительном по толщине слое раствора. Во многих случаях отдельные участки пленки состоят из цепочек или веток, висящих друг над другом в несколько слоев. По стереоскопическим снимкам можно наблюдать пространственное расположение агрегатов. Агрегаты всегда представляются плоскими и не имеют заметной толщины. Этот факт, повидимому, также указывает на то, что образование отдельных агрегатов идет ориентированно. Вследствие того, что отдельные участки пленки перекрывают друг друга, на обычных снимках мы не всегда видим агрегаты в их истинной форме.

Из стереоскопических снимков становится ясным, почему мы не обнаружили электронографически ориентировку кристалликов относительно поверхности раствора. Агрегаты, а следовательно, и составляющие их кристаллики в большинстве случаев сориентированы произвольно относительно поверхности раствора.

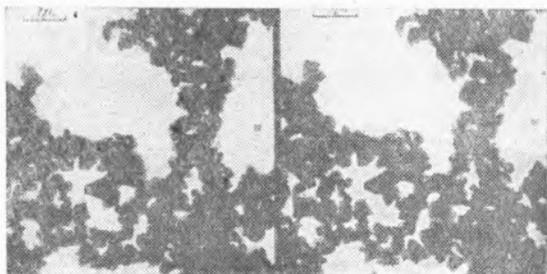


Рис. 4

Стереоскопические наблюдения приводят к заключению, что структура платиновых пленок, полученных химическим путем на поверхности раствора, сходна со структурой дымовых налетов. Как и в дымовых налетах, например голландской сажи⁽⁶⁾ и окислов металлов^(7, 8), наряду с мелкими агрегатами встречаются очень крупные агрегаты, и расположение их не плоское, а пространственное.

На основании проведенного исследования процесс образования платиновых пленок можно описать следующим образом. В начале восстановления на поверхности раствора и в поверхностном слое раствора образуются зародыши — мелкие кристаллики, которые в последующей стадии образуют прозрачную пленку. Эта пленка состоит из цепочек, которые составлены из изолированных кристалликов или, во всяком случае, из частиц металла, имеющих размеры порядка отдельных кристалликов. Далее происходит процесс агрегации этих частиц в крупные агрегаты. На основании стереоскопических снимков можно заключить, что агрегация происходит не только на поверхности раствора, но и в некотором объеме. В результате такого процесса образуются пленки чрезвычайно пористые, имеющие сложную структуру. В тех местах, где поры занимают значительные участки на поверхности раствора, может вновь образоваться тонкая пленка.

С ростом скорости пропускания водорода над раствором и увеличением времени восстановления растут более крупные агрегаты, число которых увеличивается.

Изменение структуры пленок с увеличением времени восстановления отвечает кинетическим кривым, приведенным в работе⁽⁴⁾. Эти кривые

показывают, как меняется толщина пленок со временем восстановления для различных концентраций раствора. Процесс образования пленок на основании этих кривых можно разбить на три стадии. Первая стадия соответствует медленному процессу, в течение которого формируются зародыши новой фазы, с последующим образованием тонких прозрачных пленок, наблюдаемых только при помощи электронного микроскопа. Эта стадия, как правило, продолжается до образования пленок толщиной в 20—30 Å. Вторая стадия соответствует интенсивному образованию металлической фазы с нарастающей до некоторого предела скоростью процесса восстановления. Эта стадия примерно соответствует образованию пленок, имеющих вычисленную толщину около 120 Å. Процент площади, занимаемой порами, уменьшается до образования пленок чрезвычайно развитую поверхность с большим количеством иглообразных выступов и соединений. Третья стадия восстановления соответствует убыванию скорости выделения металлической фазы и затуханию процесса вследствие того, что свободная поверхность раствора заполнена металлической фазой и доступ газа-восстановителя к ней затруднен. На этой стадии пленки состоят из крупных агрегатов (0,5—1,0 μ), внешний вид которых напоминает губчатую платину.

Следует отметить, что электронно-микроскопическое исследование, давая новые сведения о строении платиновых пленок, подтверждает точку зрения Н. В. Деменева на структуру и механизм образования металлических пленок, высказанную им ранее в работе (4) на основании косвенных методов исследования.

Таким образом, на основании электронно-микроскопических исследований установлено:

1. На начальных стадиях восстановления получают пленки, состоящие из отдельных элементарных кристалликов, размеры которых менее 50 Å. При увеличении времени восстановления получают более толстые пленки, чрезвычайно пористые и состоящие из агрегатов разной величины.

2. Агрегаты, составляющие пленку, образуются путем коагуляции элементарных кристалликов и, как можно думать на основании проведенных наблюдений, коагуляция идет ориентированным образом.

3. Образование платиновых пленок идет не только на поверхности, но и в некотором слое раствора и их структура сходна со структурой дымовых налетов.

4. При больших временах восстановления внешний вид агрегатов совпадает с видом губчатой платины.

5. Наблюдаемая электронно-микроскопическая структура пленок увязывается с кинетикой их роста при восстановлении.

Высказано предположение о неравномерном распределении сил, ответственных за коагуляцию по поверхности элементарных кристалликов.

Институт химии и металлургии
и Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
24 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Faraday, Phil. Trans., 154 (1857). ² H. Devaux, Coll. Z., 58, 129 (1932).
³ С. Г. Мокрушин, ЖФХ, 6 (9) (1935); 5 (8), 1092 (1934). ⁴ Н. В. Деменев, Тр. Ин-та хим. и металлургии УФАН, в. 1 (1948). ⁵ З. Я. Берестнева, Т. А. Корецкая и В. А. Каргин, ДАН, 59, № 6 (1948). ⁶ J. H. L. Watson, J. Appl. Phys., 17, 121 (1946). ⁷ С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер и С. В. Сахарова, ДАН, 52, № 8 (1946). ⁸ А. Б. Шехтер, С. З. Рогинский и С. В. Сахарова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 491 (1946).