

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. ДЕМЕНЕВ, Н. Н. БУИНОВ и М. И. МИЛЮТИНА

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

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 22 VII 1949)

При электронно-микроскопическом исследовании платиновых пленок⁽¹⁾, полученных химическим путем, было обнаружено, что они чрезвычайно пористы, неоднородны, имеют пространственное строение и по структуре сходны с дымовыми налетами окислов металлов. Это исследование позволило высказать предположение о механизме образования таких пленок.

Для дальнейшего изучения субмикроскопической структуры пленок, получаемых химически, нами были выбраны для исследования пленки золота.

Выбор пленок золота был обусловлен тем, что, по рентгенографическим данным⁽²⁾, они состоят из кристалликов, средние размеры которых порядка 150 Å. Поэтому можно было надеяться, что электронно-микроскопически удастся изучить не только размеры и форму агрегатов, но и размеры и форму отдельных кристалликов золота.

При изучении золотых пленок нами ставилась также задача установления причины неоднородной структуры пленок и условий, при которых коагуляция приводит к появлению агрегатов правильной формы.

Пленки золота получались на поверхностях разбавленных водных растворов хлорного золота при температуре 18—20°. В качестве восстановителей применялись газообразный водород и мышьяковистый водород. Для того чтобы установить, какое влияние оказывает скорость образования пленок на их структуру, мы изменяли скорость протекания газа-восстановителя (или давление) над раствором соли.

Методика получения пленок золота и приготовления образцов для электронной микроскопии описана в работах⁽¹⁾ и⁽²⁾. Весовым методом определялась средняя толщина пленок.

Исследование показало, что пленки золота, как и пленки платины, чрезвычайно пористы, состоят из отдельных кристалликов и агрегатов, образуются в некотором слое раствора и имеют пространственное строение. В таких пленках, имеющих среднюю толщину менее 100 Å, можно хорошо изучить форму и размеры элементарных кристалликов. Снимок с такой пленки приведен на рис. 1.

Наиболее часто встречаемыми фигурами на снимках (и, в частности, на рис. 1) являются шестиугольники, пятиугольники, треугольники и реже ромбы. Первые три типа фигур можно рассматривать как проекции кристалликов золота, имеющих формы октаэдров, кубооктаэдров и пирамид, являющихся неразвитыми формами октаэдра (половина его)

и куба (вершина куба, срезанная по плоскости октаэдра). При этом для получения наблюдаемых проекций в виде шестиугольников, пятиугольников, треугольников частицы указанных форм должны быть ориентированы таким образом, чтобы одна из плоскостей октаэдра совпадала с поверхностью раствора. Вероятно, не исключены и другие формы частиц золота.

Средние размеры кристалликов определялись из кривых распределения кристалликов по размерам и электронографически. При этом оказалось, что максимум на кривой для пленок, полученных при меньшей скорости протекания газа-восстановителя, был смещен в сторону более

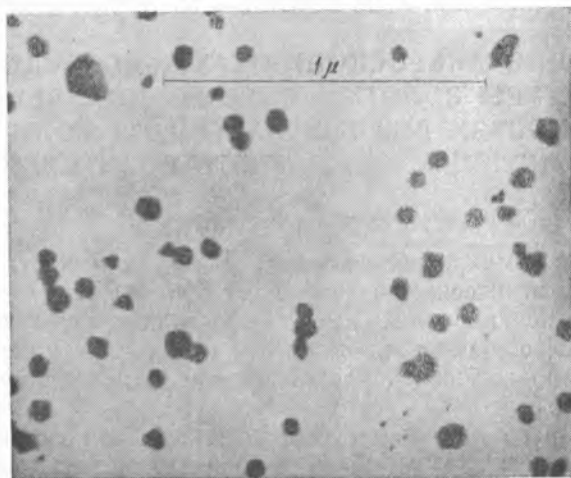


Рис. 1

крупных кристаллов. Этот максимум для пленки, полученной за 16 час. и имеющей среднюю толщину в 25 \AA , соответствовал кристалликам в 140 \AA , в то время как для пленки, полученной за 15 мин. и имеющей среднюю толщину в 40 \AA , он соответствовал размерам в 110 \AA . Электронографические данные для разных пленок находятся в этих же пределах. Эти значения хорошо согласуются с результатами, полученными Н. В. Деменевым и М. М. Уманским ⁽²⁾ рентгенографически.

Несовпадение максимумов на кривых распределения может быть обусловлено разными условиями получения пленок. В пленке, полученной за более длительное время, повидимому, были более благоприятные условия для роста отдельных кристалликов, и поэтому максимум сдвинут в сторону больших значений.

Главным фактором, определяющим степень однородности и структуру пленок золота, оказалась скорость их образования. При больших скоростях образования они более однородны, т. е. состоят из частиц одного порядка величины и имеют ветвистую или дендритную структуру. Эта структура особенно хорошо выявляется на пленках, получаемых при помощи мышьяковистого водорода, когда скорость восстановления высокая. Снимок с такой пленки, полученной за 1 мин. и имеющей среднюю толщину 140 \AA , приведен на рис. 2.

При малой скорости образования пленок они неоднородны по своей структуре и состоят из кристалликов и равноосных агрегатов, сильно отличающихся по величине. На рис. 3 и 4 приведены снимки с пленки, образовавшейся в течение 16 час., имеющей среднюю толщину в 25 \AA .

Таким образом наблюдаются два типа пленок. При быстром образовании пленок их структура напоминает структуру быстро охлажден-

ного металла от температуры плавления. В этом случае кристаллики и агрегаты образуют цепочки и ветки, очень сходные с дендритами. При медленном образовании пленок, как и при медленном остывании металла из расплава, когда получаются равноосные кристаллы, получаются равноосные агрегаты (равноосны в плоскости раствора).

В последнем случае агрегаты не только равноосны, но часто имеют правильную или близкую к правильной форму шестиугольников. При этом в агрегатах кристаллики не теряют своей формы и между ними хорошо заметны промежутки.

Зависимость структуры пленок от скорости их образования подтверждает высказанную нами ранее (1) гипотезу о сходстве сил, приводящих к агрегации, с силами, вызывающими кристаллизацию.

Объяснение образования агрегатов в виде

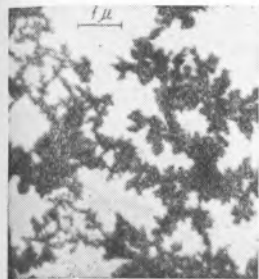


Рис. 2

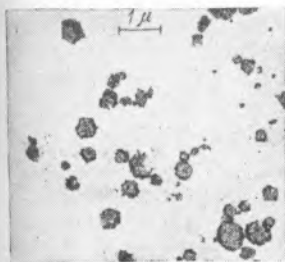


Рис. 3

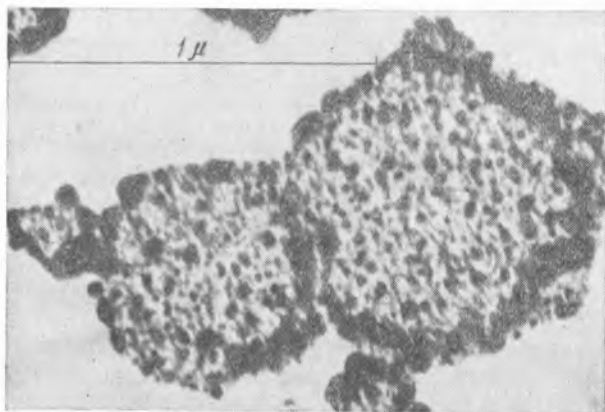


Рис. 4

шестиугольников, повидимому, следует искать в форме кристалликов и их ориентации относительно поверхности раствора. Если наше предположение относительно формы и ориентации кристалликов правильно, то вокруг кристалликов в плоскости раствора будет распределение сил с шестерной симметрией. Такое распределение сил, повидимому, будет инициировать ориентированную коагуляцию кристалликов и приводит при благоприятных условиях к образованию тонких, пористых лепестков шестиугольной или близкой к ней формы.

Следовательно, силы, приводящие к агрегации, недостаточны для того, чтобы кристаллики коллоидных размеров сливались в один кристалл, но достаточны при благоприятных условиях для образования агрегатов шестиугольной формы.

Как можно заметить на рис. 3 и 4, наиболее крупные кристаллики в большинстве случаев образуют внешние границы агрегатов. Это, повидимому, связано с тем, что такое построение агрегатов энергетически более выгодно.

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

Поступило
10 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Буйнов, Н. В. Деменев, А. С. Шури и Г. Г. Федорова, ДАН, 66, № 2 (1949). ² Н. В. Деменев, Тр. Ин-та химии и металлургии УФАН СССР, в. 1 (1948).