

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

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

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 V 1950)

Для проверки закономерностей, наблюдавшихся нами ранее (^{1, 2}) на пленках платины и золота, полученных химическим путем, и гипотез, высказанных относительно механизма образования этих пленок, было поставлено исследование пленок палладия. На примере этих пленок особенно интересно было проверить установленное нами для пленок золота влияние скорости образования пленок на их структуру.

Пленки палладия получались на поверхности водного раствора PdCl_2 при пропускании над ней газа-восстановителя водорода. Скорость образования пленок менялась путем изменения концентрации раствора, давления водорода и температуры раствора. Большинство пленок было получено при температуре 18—20° и часть — при температуре 9—10°.

Методика получения пленок палладия описана в работе (³), а методика приготовления образцов для электронной микроскопии — в работе (¹).

С пленок палладия были получены электронно-микроскопические и дифракционные снимки. По последним снимкам определялись размеры элементарных кристалликов, составляющих пленки, и проверялась их чистота.

Весовым методом определялась средняя толщина пленок.

Исследование показало, что пленки палладия, подобно пленкам платины и золота, чрезвычайно пористы, состоят из отдельных кристалликов и агрегатов и образуются в некотором слое раствора, т. е. имеют пространственное строение. Форму элементарных кристалликов в палладиевых пленках определить затруднительно вследствие того, что они имеют очень малые размеры. Все же можно заметить, что кристаллики равноосны. Кривые распределения кристалликов по размерам, вычисленные для пленок толщиной в 25 и 90 Å, имеют максимум в районе 50 Å. При этом снижение кривых в сторону крупных кристалликов идет более медленно, что указывает на то, что часть наиболее крупных частиц, принимаемых нами за отдельные кристаллики, является агрегатами.

Величина кристалликов, вычисленная из электронограмм, снятых с пленок разной толщины, менялась в пределах 40—80 Å. По рентгенографическим данным (³) она равнялась 70—85 Å. Расхождение рентгенографических данных с микроскопическими может быть обусловлено условиями получения пленок, так как они получались в разное время.

Электронно-микроскопические снимки и полученные по ним кривые распределения подтверждают, что размытие интерференционных линий

на электронограммах и рентгенограммах обусловлено дисперсностью частиц, из которых построена пленка. Известно, что палладий сильно поглощает водород и, следовательно, размытие интерференционных линий можно было бы частично относить за счет упругих напряжений второго рода, создаваемых атомами H, входящими в решетку палладия. Однако полученные данные не подтверждают существования напряжений второго рода в пленках палладия.

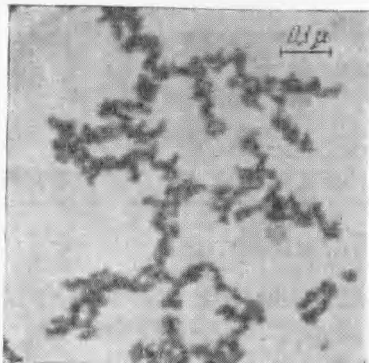


Рис. 1

Изменяя скорость образования палладиевых пленок, как и в случае золотых пленок, можно получить пленки различной структуры. При относительно большой скорости восстановления на начальных стадиях получают пленки, состоящие из частиц одного порядка величины. Это видно из снимка (рис. 1), снятого с пленки, имеющей среднюю

толщину 20 Å, образованной в течение 1 мин. При более медленном процессе восстановления пленки получают неоднородными. Это можно иллюстрировать снимком, приведенным на рис. 2, на котором приведен снимок с пленки, полученной за 5 мин. и имеющей толщину 25 Å. Наряду с частицами, имеющими размеры менее 100 Å, наблюдаются крупные агрегаты размером от нескольких десятых микрона до нескольких микрон. Эти крупные агрегаты имеют вид лепестков с дендритообразным строением, характерным для палладиевых пленок. От скорости восстановления существенно зависит и вид крупных агрегатов. Если кромки агрегатов, наблюдаемых на рис. 2, имеют закругленные края, то у агрегатов, составляющих пленки, полученные при больших скоростях восстановления, эти

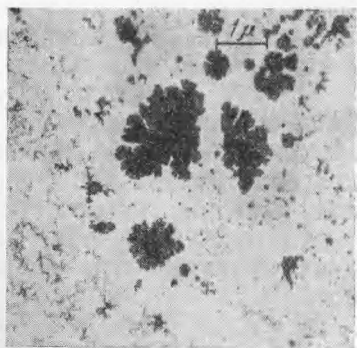


Рис. 2

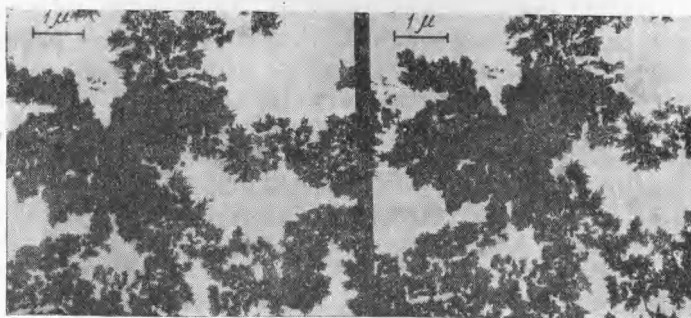


Рис. 3

кромки имеют резкий иглообразный рельеф. Для иллюстрации на рис. 3 приведен снимок с пленки, полученной за 4 мин. и имеющей среднюю толщину 420 Å. Резкость и иглообразность рельефа при даль-

нейшем увеличении скорости восстановления еще больше увеличивается.

При больших скоростях восстановления в пленках толщиной больше 150 Å наблюдаются только крупные агрегаты и не наблюдаются кристалликов или частичек размером менее 100 Å. Это, очевидно, объясняется тем, что отдельные крупные частицы играют роль центров коагуляции при дальнейшем росте пленки. Роль крупных частиц как

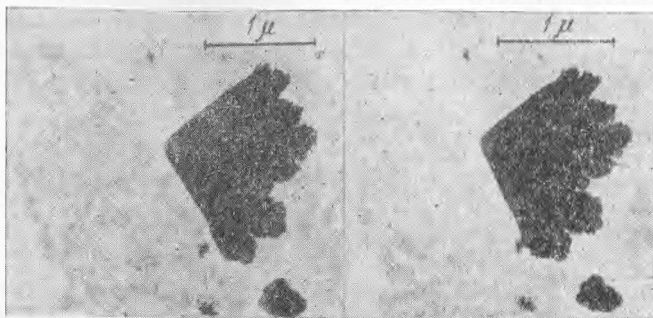


Рис. 4а

центров коагуляции можно наблюдать и на рис. 2 и 4а. На этих снимках вокруг крупных агрегатов наблюдаются зоны, в которых отсутствуют частицы менее 100 Å.

Понижение скорости восстановления приводит к появлению равноосных агрегатов, не имеющих резко выраженной дендритообразной формы. При относительно малых скоростях восстановления появляются агрегаты треугольной формы. Особенно хорошо заметна треугольная форма отдельных агрегатов в пленке, полученной при 10° за 1 час 30 мин. и имеющей толщину 60 Å. На рис. 4а приведен стереоскопический снимок с такой пленки. Агрегат, наблюдаемый на снимке оказывается, имеет не форму треугольника, а форму пустотелого конуса с неправильными краями. Такие агрегаты в стереоскопе выглядят как колокольчикообразные цветки. Образующая конуса агрегата совпадает с поверхностью пленки. Вероятно, при медленных скоростях образования пленок существуют благоприятные условия для ориентированной коагуляции, иначе трудно объяснить появление агрегатов правильной формы. При быстром образовании пленок ориентированная коагуляция, повидимому, в какой-то мере также идет. Об этом свидетельствует форма некоторых агрегатов-лепестков, наблюдаемых на рис. 2 и 3. Создается впечатление, что такие агрегаты-лепестки были получены путем разрыва агрегатов колокольчикообразной формы (рис. 4а). Не исключена возможность, что в начальной стадии коагуляции кристалликов образуются колокольчикообразные агрегаты. На такую возможность указывает ход кинетических кривых, приведенных в работе Н. В. Деменева (3). По этим кривым начальная стадия образования пленок всегда несколько замедлена, что, вероятно, благоприятствует ориентированной коагуляции. Возможно, что при более быстром

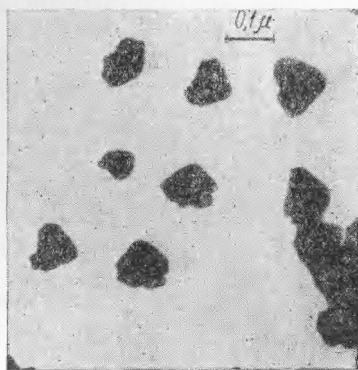


Рис. 4б

образовании пленок в таких агрегатах при их дальнейшем росте создаются напряжения, которые их и разрывают, превращая в лепестки, наблюдаемые на рис. 2 и 3. Агрегаты колокольчикообразной формы размером порядка $0,1 \mu$ нами, действительно, наблюдались на пленке, полученной в течение 20 мин. и имеющей толщину 150 \AA (рис. 4 б).

На примере палладиевых, как и на примере золотых пленок ⁽²⁾ можно провести сравнение между влиянием скорости охлаждения на структуру застывающего металла и влиянием скорости образования пленок на их структуру. Приведенные экспериментальные данные подтверждают высказанную нами ранее гипотезу о сходстве сил, приводящих к коагуляции, с силами, приводящими к кристаллизации.

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

Поступило
22 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Буйнов, Н. В. Деменев, А. С. Шур и Г. Г. Федорова, ДАН, 66, № 2 (1949). ² Н. В. Деменев, Н. Н. Буйнов и М. И. Милютин, ДАН, 68, № 4 (1949). ³ Н. В. Деменев, Тр. Ин-та химии и металлургии УФАИ СССР, в. 1, 15 (1948).