

УДК 621.039.75

Е.И. Закатилова, Т. Уянга, А.О. Меркушкин, А.В. Обручиков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9
e-mail: alexobruch@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК СЕРЕБРА НА ВЫСОКОПОРИСТОЙ ЯЧЕИСТОЙ КЕРАМИКЕ

Предложен метод получения тонкого слоя серебра на пористой керамической поверхности. Способ основан на химическом восстановлении аммиачного комплекса металла глюкозой или сахарозой. Проведено электронно-микроскопическое исследование полученных образцов керамики с серебром. Установлены размеры восстановленных частиц Ag в сравнении с методом упаривания азотнокислого раствора серебра на поверхности керамики.

Ключевые слова: химическое восстановление, серебросодержащие сорбенты, наночастицы серебра

В настоящее время для улавливания летучих форм радиоиода на предприятиях атомной отрасли широко применяются йодные серебросодержащие сорбенты, получаемые нанесением одной из химических форм серебра на пористую инертную матрицу. Нанесение серебра обычно проводится пропиткой носителя раствором AgNO_3 с последующим высушиванием (например, сорбенты марки «Силоксид») [1].

Работа посвящена исследованию альтернативного способа нанесения соединений серебра, включающего в себя стадию химического восстановления металла с получением равномерного тонкого слоя серебра на поверхности инертного носителя.

Целью работы было электронно-микроскопическое исследование образцов высокопористой ячеистой керамики на основе оксида алюминия после химического восстановления серебра в разных условиях.

Перед химическим нанесением серебра поверхность носителя, как правило, подвергается сенсibilизации, которая заключается в обработке растворами солей некоторых металлов в низших степенях окисления (например, Sn(II), Ti(III)) [2]. Считается, что ионы металлов, адсорбируясь на поверхности, выступают центрами роста частиц серебра, что позволяет получить более прочное и равномерное покрытие.

Образцы керамики перед нанесением серебра кипятили в 10% растворе NaOH с целью удаления органических загрязнений с поверхности (обезжиривание). Затем отмытые от щелочи образцы помещали на несколько минут в 0,5% раствор SnCl_2 для сенсibilизации поверхности, после чего промывали дистиллированной водой.

Нанесение металлического серебра на подготовленную поверхность керамики проводили химическим восстановлением аммиачного комплекса серебра глюкозой и сахарозой. Для этого образцы керамики помещали в стеклянные стаканы

с раствором, содержащим AgNO_3 и NH_4NO_3 , куда затем при перемешивании последовательно добавляли рассчитанное количество растворов NaOH и восстановителя. В ходе эксперимента было подобрано оптимальное соотношение растворов азотнокислого серебра, нитрата аммония, щелочи и восстановителя. Полноту реакции восстановления металла определяли визуально по реакции пробы раствора с соляной кислотой. В результате мольное соотношение исходных компонентов составило: $\text{AgNO}_3 : \text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{NaOH} : \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 1,0 : 3,2 : 6,6 : 1,2-3,0$.

В ходе реакции восстановления цвет раствора менялся от прозрачного до соломенно-жёлтого переходя к тёмно-коричневому. Реакция с глюкозой завершалась в течение нескольких минут с образованием зеркальной плёнки серебра на стенках стакана и слоя серебра на поверхности керамики. При добавлении сахарозы восстановление протекало значительно медленнее. Образование металлической плёнки заканчивалось спустя сутки.

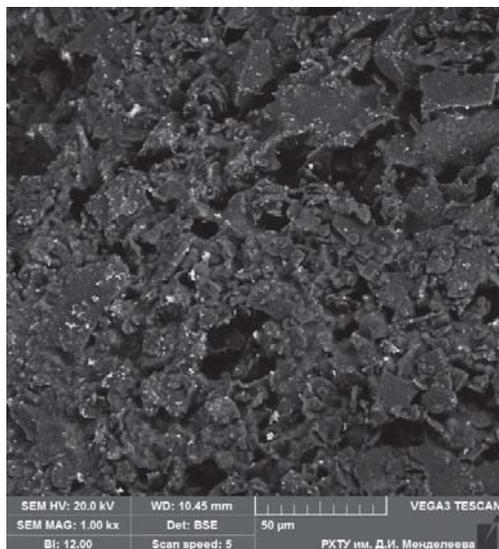
Важно отметить, что в пробах, восстановителем в которых была глюкоза, по окончании реакции наблюдалось значительное количество осадка мелкодисперсного металлического серебра, восстановившегося в объёме раствора.

Количество Ag в керамике определяли титрованием по методу Фольгарда [3], результаты представлены в табл. 1.

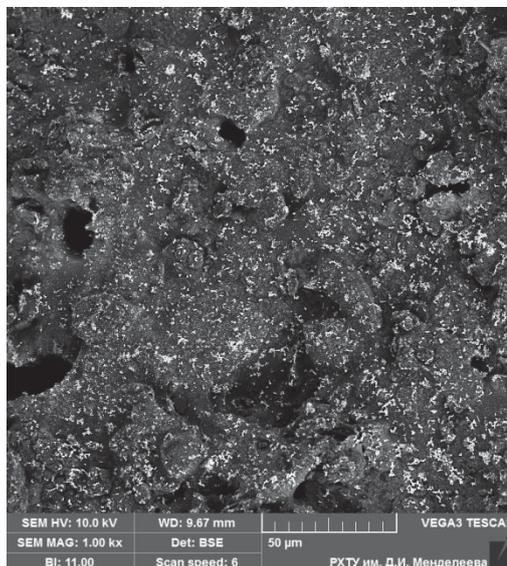
В ходе титрования было установлено, что при восстановлении глюкозой содержание серебра на поверхности носителя существенно меньше, и основная масса металла из-за высокой скорости протекания реакции образуется в объёме раствора. В свою очередь, сахароза восстанавливает до 87% Ag от общего количества металла на керамической поверхности.

Табл. 1. Содержание восстановленного серебра на поверхности керамики

Обозначения	Восстановитель глюкоза		Восстановитель сахароза	
	Водная фаза	Керамика	Водная фаза	Керамика
$m(\text{Ag}), \text{мг}$	32,90	5,90	5,20	34,80
Доля серебра, %	85	15	13	87
Содержание Ag в керамике, масс. %	-	0,10	-	0,58



а



б

Рис. 1. Поверхность керамики с Ag, восстановленным глюкозой (а) и сахарозой (б) при увеличении 1000х

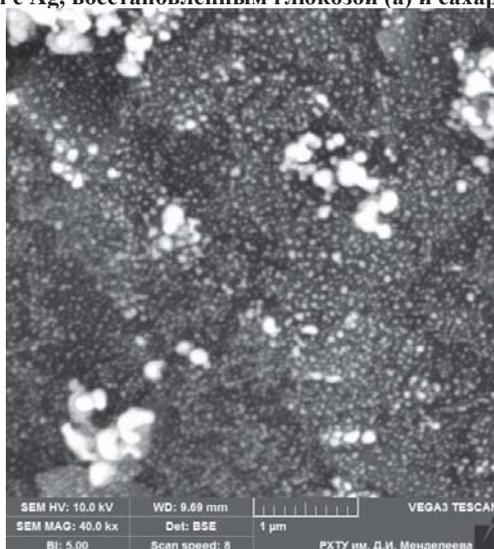


Рис. 2. Поверхность керамики с Ag, восстановленным сахарозой при увеличении 40000х

На рис. 1, 2 представлены изображения ячеистой керамики после нанесения серебра, полученные с помощью электронного микроскопа.

Видно, что в тех образцах, восстановителем в которых являлась сахароза, слой Ag состоит из более плотно упакованных и равномерно распределенных по всей поверхности частиц сферической формы. Размер частиц в обоих случаях примерно одинаков и составляет 50-70 нм. Таким образом, использование глюкозы при химическом восстановлении серебра

представляется необоснованным ввиду малого выхода (до 15%) на поверхности носителя.

Для сравнения с предложенным способом получения пленки восстановленного Ag были получены образцы ячеистой керамики с нанесенным на них азотнокислым серебром из раствора с последующим упариванием в соответствии с методикой [1]. На рис. 3 представлены СЭМ-изображения этих образцов после упаривания (а) и прокаленных при температуре 450 °С (б).

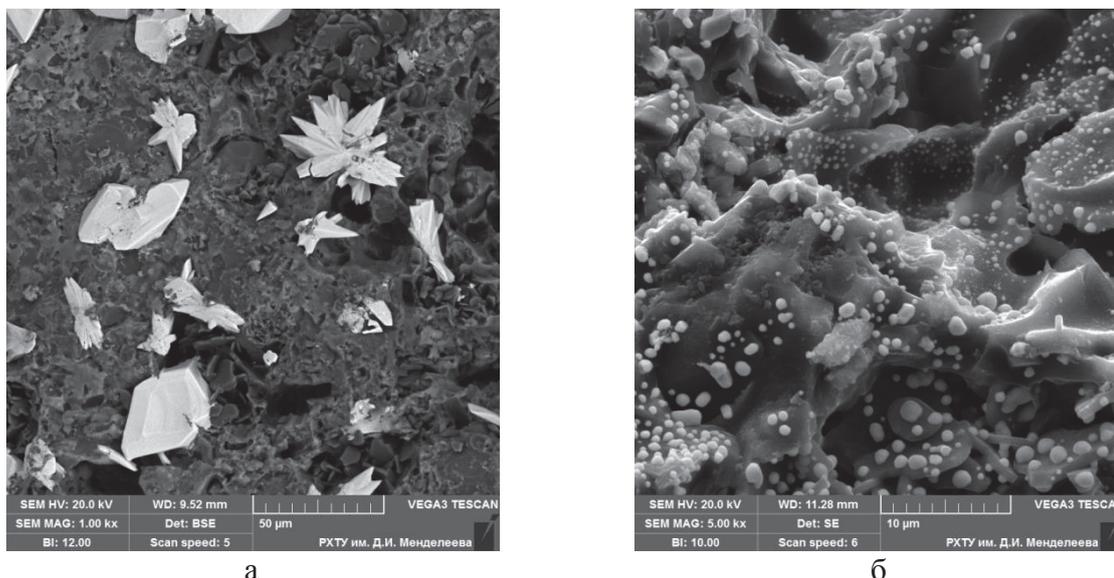


Рис. 3. Поверхность керамики с нанесенным азотнокислым серебром до (а) и после (б) прокаливания при 450°C

Таким образом, можно заключить, что в отличие от простой пропитки керамики раствором AgNO_3 , результатом химического восстановления металлического серебра является более равномерное нанесение серебра, представленного преимущественно наночастицами с размерами 50-70 нм. В то время как при упаривании на

поверхности образуются отдельные довольно крупные кристаллы AgNO_3 , что обуславливает низкую степень использования поверхности носителя. Это также приводит к существенному перерасходу серебра и, в конечном счете, к увеличению цены такого сорбента.

Закатилова Елена Игоревна студентка гр. Ф-45 кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Уянга Тугсуу студентка гр. Ф-45 кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Меркушкин Алексей Олегович к.х.н., с.н.с. кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Обручиков Александр Валерьевич к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Патент RU 2288514 С1. Сорбент для улавливания радиоактивного иода из газовой фазы. Ровный С.И., Пятин Н.П., Истомина И.А.
2. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков. Минск: «Беларусь», 1987 г. 176 с.
3. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975 г. 258 с.

Zakatilova Elena Igorevna, Uyanga Tugsuu, Merkuskin Alexey Olegovich, Obruchikov Alexander Valer'evich

D.I. Mendeleev University of Chemical Technolou of Russia, Moscow, Russia

e-mail: polaz@mail.ru

OBTAINING SILVER FILMS ON HIGH POROUS CELLULAR CERAMICS

Abstract

A method for obtaining of a thin layer of silver on porous ceramic surface is proposed. The method is based on the chemical reduction of ammonia complex of silver by glucose or sucrose. The SEM study of the ceramic samples was carried out. Size of the metal particles was estimated in comparison with method of evaporation of silver nitrate solution on the surface of ceramics.

Key words: chemical recovery, silver-sorbents, silver nanoparticles.