

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК: 544.546661.848,546.815

ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ
ИОНОВ Pb^{2+} И Cd^{2+} В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. Г. Л. Быков^а, *, Б. Г. Ершов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский пр-т., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: bykov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 23.08.2019 г.

После доработки 25.08.2019 г.

Принята к публикации 02.09.2019 г.

При облучении ускоренными электронами водных растворов солей кадмия и свинца, содержащих метиловый спирт, получены осадки металлов с плотностями 1.17 и 1.1 г/см³ и пористостью 86.5 и 90.3%, соответственно, и большей площадью поверхности. Изучен процесс осаждения металлов и рассчитаны радиационно-химические выходы, которые составили $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ и $(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ г на 1 кГр для кадмия и свинца, соответственно, и 1.56 ± 0.05 атома металлов на 100 эВ поглощенной энергии излучения. Разработанный метод может быть перспективным для получения осадков чистых и аморфных металлов из водных растворов их солей, для разработки технологий очистки водных стоков, содержащих токсичные металлы, а также для использования пористых кадмия и свинца при изготовлении электрических устройств.

Ключевые слова: радиационно-химическое восстановление, кадмий, свинец, пористые металлы

DOI: 10.31857/S0044185620040099

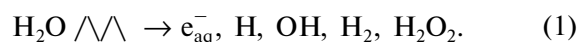
ВВЕДЕНИЕ

Восстановление ионов металлов в водных растворах представляет значительный интерес, вызванный возможностью получать высокодисперсные и чистые металлы с большой поверхностью и высокой реакционной способностью для последующего применения в катализе, электронике, синтезе новых материалов, а также как эффективный метод очистки водных стоков от токсичных металлов и примесей. Наиболее часто металлы и их сплавы получают восстановлением их солей в водных растворах с применением боргидрида натрия [1–4]. Восстановление может осуществляться также с применением других соединений при повышенной температуре – гидразина, гидроксилamina, формальдегида и др. Другой подход состоит в восстановлении ионов металлов с использованием ионизирующего излучения. Таким способом были получены гидрозолы многих металлов в виде коллоидных растворов частиц металлов размером от 5 до 100 нм в присутствии стабилизаторов [5–7].

Нами был развит такой подход как практический полезный метод выделения осадков чистых и аморфных металлов из растворов их солей. Эта

работа является продолжением исследований, начатых ранее [8, 9].

В общем виде радиационно-химический метод получения осадков металлов описывается следующей схемой. Известно [10], что при действии ионизирующей радиации (γ -кванты или ускоренные электроны) в воде генерируются активные частицы радикальной природы – гидратированный электрон (e_{aq}^-) и атом водорода (H), обладающие высоким восстановительным потенциалом (–2.7 и 2.3 В), а также гидроксильный радикал (OH), имеющий, напротив, высокий окислительный потенциал (2.9 В) и молекулярные продукты – водород и пероксид водорода.



Для создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов в воду добавляют органические соединения (спирты, соли органических кислот или другие соединения), которые являются эффективными акцепторами радикалов OH. Взаимодействие радикалов OH с органическим соединением обеспечивает трансформацию сильного окислителя – радикала OH в органический радикал, который уже обладает свойствами

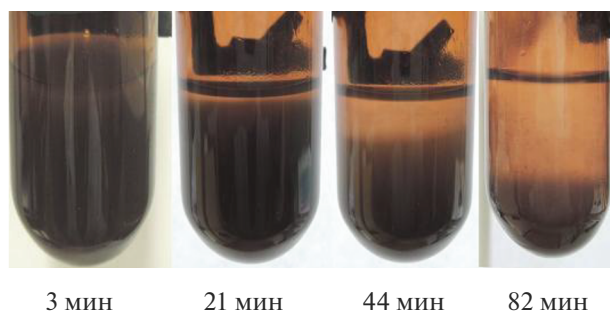
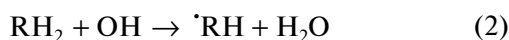


Рис. 1 Образование коллоидных частиц свинца и его осаждение после облучения раствора 0.1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 1 М CH_3OH . Поглощенная доза 20 кГр.

сильного восстановителя. То есть, при использовании, органического соединения, условно выразим его как RH_2 , в результате протекания реакции



окислитель (радикал OH) трансформируется в органический радикал $\cdot\text{RH}$, обладающий высоким восстановительным потенциалом. Таким образом, в результате действия радиации на водный раствор в нем будут генерироваться радикалы, способные восстанавливать ионы металла в реакциях одноэлектронного переноса:



Последующие реакции постадийной агрегации ионов $\text{Me}^{(n-1)+}$ и далее возникающих кластеров, в конечном итоге, приводят к образованию металла и его выделению в осадок.

К достоинствам радиационно-химического метода восстановления ионов металлов в водных средах можно отнести, с одной стороны, отсутствие необходимости применения специальных дорогостоящих веществ-восстановителей и, с другой, возможность использования практически любого органического вещества, которое в процессе радиолитического разложения превращается в эффективный восстановитель. Тем самым, реализуется возможность очистки водных сред одновременно от токсичных металлов и ядовитых органических загрязнителей [11–13]. Также достоинством такого способа восстановления является возможность регулирования процессом путем подбора его параметров — мощности, дозы и времени облучения.

Задачей настоящей работы является обоснование радиационно-химического способа восстановления токсичных солей переходных металлов в водных средах, содержащих ядовитые органические загрязнители, при комнатной температуре. В качестве объектов исследований были использованы соли кадмия и свинца, а также метиловый

спирт. Источником ионизирующего излучения был ускоритель электронов, генерирующий электроны высокой энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались реактивы: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (О. С. Ч. 5-4), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ч. Д. А.), метиловый спирт высокой чистоты для хроматографии, дистиллированная вода.

Растворы облучались на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 с энергией электронов 5 МэВ. Объем облучаемого раствора составлял 30 мл. Результаты экспериментов пересчитывались на 1 л раствора. Доза облучения составляла от 10 до 80 кГр. Облучение производилось в стеклянных ампулах размером 3×9.5 см и объемом 100 мл с возможностью отбора проб газовой фазы. Ампулы вакуумировались.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного излучения. Фотографии поверхности металлов и коллоидных частиц получены на бинокулярном микроскопе Revelation III (LW Scientific, US). Кинетику осаждения образующихся в результате облучения водных растворов солей свинца и кадмия частиц металлов изучали на мутномере Turb 550 IR производства США.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что при облучении ускоренными электронами водных растворов 0.1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или 0.1 М CdSO_4 в присутствии 1 М CH_3OH выделяется коллоидный металл, который постепенно оседает на дно ампулы. Рисунок 1 иллюстрирует развитие этого процесса во времени в случае соли свинца. Видно, что сразу после облучения раствор темнеет из-за появления дисперсии металла, а далее в течение 1–2 часов происходит его выделение в осадок. С увеличением поглощенной дозы “почернение” раствора, вследствие образования коллоидного металла, увеличивается, а время выделения в осадок, напротив, уменьшается. Аналогичное явление имеет место и в случае соли кадмия.

На рис. 2 показаны фотографии микрочастиц свинца в первые секунды после облучения раствора. Видно, что сразу после облучения наблюдаются частицы размером 0.2–0.5 мкм. Спустя 15 мин размер частиц увеличивается до 1–5 мкм, а после 60 мин возникают агломераты размером до 50 мкм, которые, по существу, представляют собой скопление более мелких частиц (рис. 2б). То есть, образующийся коллоидный металл агрегативно неустойчив, происходит развивающееся во времени его агломерирование и далее седиментация.

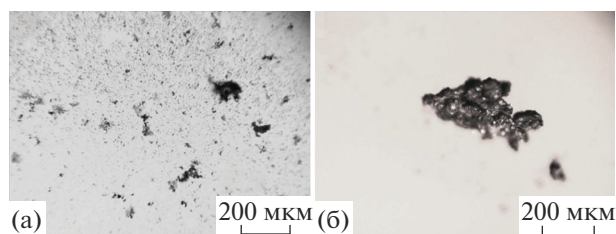


Рис. 2. Частицы свинца в растворе сразу после облучения (а) и спустя 15 мин (б). 0.1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 1 М CH_3OH . Доза 42 кГр. Увеличение 200 раз.

Изучение процесса осаждения частиц металла во времени показало, что время полного осаждения сильно зависит от поглощенной дозы. На рис. 3 показано увеличение прозрачности раствора от времени после облучения, вызванного выделением частиц металла в осадок. При дозе 10 кГр осадок образуется за 1.5 ч, а при дозе 60 кГр уже за 0.5 ч.

Наблюдаемый эффект связан это с увеличением размера частиц. Согласно формуле Стокса [15] имеем:

$$V_s = \frac{2r^2g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{ч}})}{9\mu}, \quad (4)$$

где: V_s – установившаяся скорость частицы (м/с), r – радиус частицы (м), g – ускорение свободного падения (м/с^2), $\rho_{\text{час}}$ – плотность частиц (кг/м^3), $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости (кг/м^3), μ – динамическая вязкость жидкости (Па·с).

Исходя из нее, можно рассчитать средний радиус частиц:

$$r = \sqrt{\frac{9V_{\text{час}}\mu}{2g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{час}})}}. \quad (5)$$

В табл. 1 представлены результаты расчетов скорости осаждения и среднего размера частиц ($d = 2r$) с учетом того, что высота столба раствора в приборе 5 см, динамическая вязкость воды $\mu = 1002 \times 10^{-6}$ Па·с при 20°C и $g = 9.8 \text{ м/с}^2$, $\rho_{\text{час}} - \rho_{\text{ж}} = 10.3 \text{ кг/м}^3$. Видно, что размер частиц увеличивается с увеличением дозы облучения и, напротив, уменьшается скорость их осаждения.

После осаждения мелкие частицы металла слипаются в крупные комки (рис. 4).

На рис. 4а изображен образец выделившегося свинца, представляющего собой губчатый материал

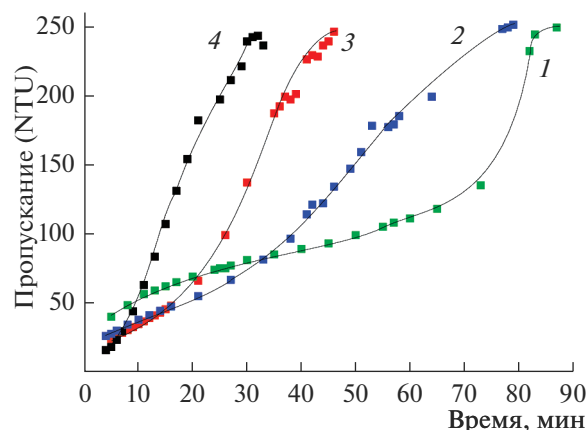


Рис. 3. Кинетика осаждения частиц свинца из раствора 0.1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 1 М CH_3OH , облученного до доз: 1 – 10 кГр; 2 – 20 кГр; 3 – 40 кГр; 4 – 60 кГр.

с обильными порами разного размера (рис. 5). После высушивания осадок уплотняется и его удельная масса 1.1 г/см^3 , что меньше удельной массы компактного металла – 11.34 г/см^3 [14]. То есть, металлы, получаемые радиационно-химическим восстановлением их солей в водном растворе, имеют высокоразвитую структуру с большой удельной поверхностью (рис. 5).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что выделившийся осадок – чистый 100%-ный свинец. Сравнение наблюдаемых значений углов отражения 2θ (рис. 6) и расчетных, приведенных в картотеке эталонов JCPDS, для различных межплоскостных расстояний показал их практическое совпадение. Это свидетельствует о том, что выделившийся осадок свинца имеет кристаллическую структуру, свойственную металлу.

При облучении раствора 0.1 М CdSO_4 в присутствии 1 М метилового спирта ионы кадмия также восстанавливаются до чистого кадмия. На рис. 7 изображена кинетика осаждения частиц при разных дозах облучения. Как и в случае свинца, с увеличением дозы скорость осаждения возрастает. Однако, если просветление раствора соли свинца наступает последовательно спустя 80, 45 и 30 мин при дозах 20, 40 и 60 кГр, то для кадмия при дозах 20 и 40 кГр время просветления наступает практически одинаково и спустя 90 мин, а при дозе 60 кГр происходит резкое сокращение времени до 50 мин. То есть, имеется определен-

Таблица 1. Зависимости скорости осаждения и среднего размера частиц свинца, выделяющихся при облучении раствора, содержащего 0.1 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 1 М CH_3OH , от дозы облучения

Доза облучения, кГр	10	20	40	60
$V_{\text{час}}$, м/с	9.8×10^{-6}	10.4×10^{-6}	18.5×10^{-6}	27.8×10^{-6}
$d = 2r$, $\mu\text{м}$	42	43	57.4	70.4

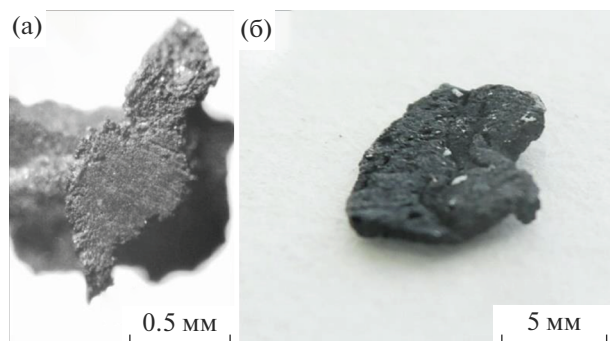


Рис. 4. Образцы свинца (а) и кадмия (б), полученные при радиационно-химическом восстановлении водных растворов их солей.

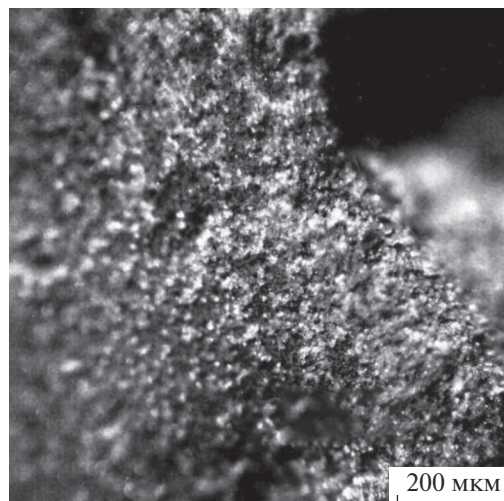


Рис. 5. Поверхность выделившегося осадка свинца из раствора $0.1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$, доза облучения 42 кГр . Увеличение в 200 раз.

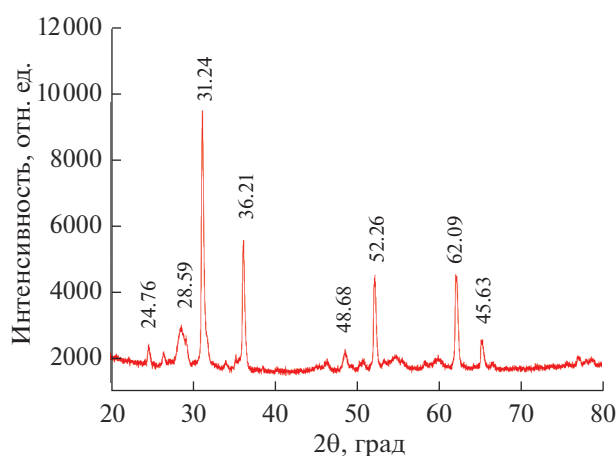


Рис. 6. Рентгендифракционный спектр образцов осадка, полученного при облучении раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$.

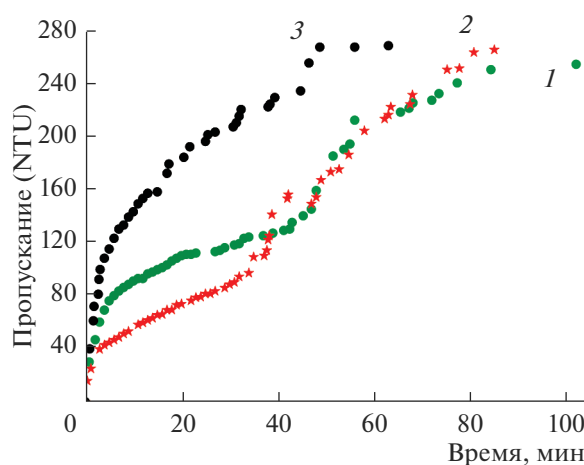


Рис. 7. Кинетика осаждения частиц кадмия, образовавшихся при облучении раствора 0.1 M CdSO_4 в $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ до доз: 1 – 20 кГр , 2 – 40 кГр , 3 – 60 кГр .

ное влияние вида металла на процесс его агломерации и седиментации в воде.

Так же как и при облучении свинца, кадмий образуется в виде пористого материала (рис. 4б) с плотностью 1.17 г/см^3 при плотности компактного металла 8.65 г/см^3 [14].

На рис. 8 показана зависимость количеств кадмия и свинца, образующихся при восстановлении ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в 1 л 0.1 M раствора солей в присутствии 1 M метилового спирта от поглощенной дозы. Наблюдается строгая пропорциональная зависимость массы выделившихся в осадок металлов от дозы. Радиационно-химический выход кадмия составляет $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ г/кГр}$.

Исходя из величины выхода, можно оценить дозу излучения, требуемую для очистки водного раствора, загрязненного кадмием. Например, при содержании кадмия менее 10^{-3} M необходимая доза составляет $\leq 10^{-2} \text{ кГр}$. Масса образовавшегося свинца примерно в два раза больше, чем кадмия, что связано с тем, что атомная масса свинца (207.2 г) в два раза больше массы кадмия (112.4 г). Радиационно-химический выход свинца составляет $(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-2} \text{ г/кГр}$.

Радиационный выход (G) обоих металлов, рассчитанный на число образующихся атомов и отнесенный к поглощенной дозе 100 эВ , практически одинаков и равен $1.56 \pm 0.05 \text{ атома/100 эВ}$ (табл. 2).

В процессе радиационно-химического восстановления ионов металлов образуется согласно реакциям 1–3 водород, а также ионы H^+ вследствие поглощения электронов. Поэтому в процессе радиационно-химического образования кадмия рН от исходного значения 6.4 уменьшается до 2.6. Величина рН также уменьшается и в случае свинца. Однако вследствие буферизирующего эффекта ацетат-ионов это снижение менее отчетливо.

По методике, описанной в [16], микрофотографическим способом было рассчитано количество пор в осадках металлов. Для этого при увеличении в 200 раз фотографировались срезы поверхности образцов. Затем на участке 300×300 нм (площадь 90000 нм²) подсчитывалось количество пор разного размера и по шести фотографиям выводились средние значения. Полученные значения представлены в табл. 3. Истинную удельную площадь раздела металл–воздух (м²/м³) в единице объема рассчитывали по формуле [16]:

$$S_{уд} = \frac{6(\beta - 1) \sum d_i^2 N_i}{\sum d_i^2 N_i}, \quad (6)$$

где n_i – число пузырьков фракции i с диаметром d_i ; N_i – относительная частичная концентрация, вычисляемая по формуле:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (7)$$

β – кратность, величина, показывающая, во сколько раз объем осадка пористого металла ($V_{обр}$) превышает объем компактного металла ($V_{мет}$):

$$\beta = V_{обр}/V_{мет}. \quad (8)$$

Пористость (Π) рассчитывалась по формуле:

$$\Pi = (1 - \rho/\rho_0) \times 100\%, \quad (9)$$

где ρ – плотность образца, ρ_0 – плотность материала стенок пор.

Полученные результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 2. Зависимость выхода свинца и кадмия от дозы облучения

Доза облучения, кГр	Свинец, в 1 л раствора, г	G(Pb), молек/100 эВ	Доза облучения, кГр	Кадмий, в 1 л раствора, г	G(Cd), молек/100 эВ
			10	0.183	1.54
	0.703	1.56	20	0.342	1.47
	1.217	1.35	40	0.854	1.83
	2.03	1.50	60	1.01	1.45
	3.37	1.87	80	1.38	1.48
G(среднее)		1.57			1.55

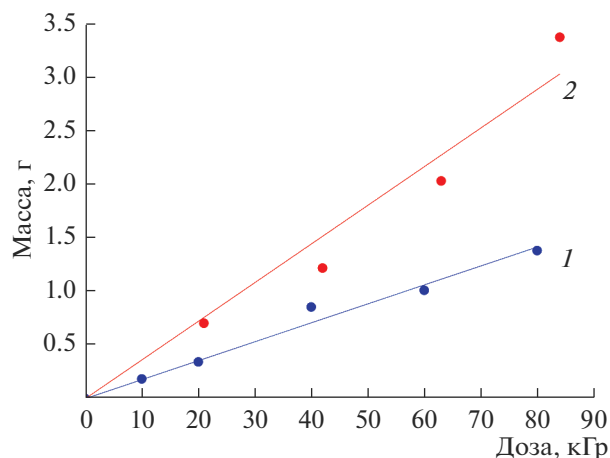


Рис. 8. Зависимость количества выделившегося кадмия из 1 л раствора 0.1 М $CdSO_4$ в 1М CH_3OH (1) и свинца из 1 л раствора 0.1 М $Pb(CH_3COO)_2$ в 1 М CH_3OH (2) от дозы облучения.

Видно, что в образцах присутствуют преимущественно поры размером до 20 нм, причем в образцах свинца крупных пор больше, чем в кадмии. Образцы свинца и кадмия обладают высокой пористостью (90.3 и 86.5% соответственно) и большой площадью поверхности (4.14×10^9 и 3.28×10^9 м²/м³ соответственно).

ВЫВОДЫ

Результаты экспериментов показали, что при облучении ускоренными электронами водных растворов солей кадмия и свинца в присутствии токсичных органических соединений (в данном случае метилового спирта) образуются осадки пористых металлов с удельной плотностью 1.17 и 1.1 г/см³ и пористостью 86.5 и 90.3% соответственно.

Результаты выполненных исследований подтверждают эффективность радиационно-химического способа восстановления токсичных солей переходных металлов в водных средах, содержащих токсичные органические загрязнители, при комнатной температуре. Этот метод может

Таблица 3. Поверхностные характеристики пористых кадмия и свинца, выделившихся при облучении растворов их солей на площади 90000 нм²

Характеристики	Размер пор d_i , нм				Σ	β	П, %	ρ , г/см ³
	0–5	5–10	10	20				
N(Pb)	200	33	37	18	288	10.3	90.3	1.1
N_i	0.69	0.12	0.13	0.06	1			
$S_{уд}$, м ² /м ³	4.14 × 10 ⁹							
N(Cd)	230	80	10	3	323	7.4	86.5	1.17
N_i	0.71	0.25	0.03	0.01	1			
$S_{уд}$, м ² /м ³	3.28 × 10 ⁹							

быть перспективным для получения осадков чистых и аморфных металлов из водных растворов их солей, а также для очистки водных стоков, содержащих эти токсичные металлы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием линейного ускорителя УЭЛВ-10-10-С-70 в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klabunde K.J., Stark J.V., Koper O. et al.* Chemical synthesis of nanophase materials / Ed. by Hadjipanayis G.C., Siegel R.W., Nanophase materials Synthesis—Properties—Applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1994. P. 1–19.
2. *Rochfort G.L., Rieke R.D.* // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. P. 348–355.
<https://doi.org/10.1021/ic00223a024>
3. *Corrias A., Ennas G., Licheri G. et al.* // *Sci. Lett.* 1988. V. 7. P. 407–409.
<https://doi.org/10.1007/BF01730759>
4. *Saida J., Inoue A., Masumoto T.* // *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* 1989. V. A-34. P. 205–215.
<https://doi.org/10.1007/BF02669880>
5. *Ершов Б.Г.* // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2001. Т. XLV. № 3. С. 20–30.
6. *Henglein A., Gutierrez M., Janata E., Ershov B.G.J.* // *Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 11. P. 4598–4602.
<https://doi.org/10.1021/j100190a084>
7. *Ершов Б.Г.* *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 2. С. 103–116.
8. *Быков Г.Л., Макаренко В.И., Ершов Б.Г.* // *Журн. прикладной химии.* 2018. Т. 91. Вып. 4. С. 484–489.
9. *Ershov B.G., Bykov G.L.* // *Radiation Physics and Chemistry.* 2018. V. 153. P. 245–250.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.10.006>
10. *Wardman P.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. V. 18. № 4. P. 1637–1755.
<https://doi.org/10.1063/1.555843>
11. *Лукаев А.К.* // *Химия высоких энергий.* 2000. Т. 34. № 2. С. 83–103. (Лукаев А.К. // *High Energy Chemistry.* 2000. V. 34. № 2. P. 55–73.)
<https://doi.org/10.1007/BF02761832>
12. *Woods R.J., Pikaev A.K.* *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing.* New York: Wiley, 1994. 535 p.
13. *Kuracz C.N., Waite T.O., Cooper W.J.* // *Radiat. Phys. Chem.* 1995. V. 45. № 2. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)00075-1](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)00075-1)
14. *Химический энциклопедический словарь / Под ред. Кнунянц И.Л.* М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
15. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* *Молекулярная физика.* М.: Наука, 1976. 478 с.
16. *Тихомиров В.К.* *Пены. Теория и практика их получения и разрушения.* М.: Химия, 1983. 263 с.