

Д  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

РУТКЕВИЧ Дмитрий Леонидович

АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВИСМУТА (III)  
КОМПЛЕКСАМИ ТИТАНА (III)

(специальность 02.00.04 -- физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

МИНСК - 1993

544  
930.2

Кв. 36.501

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель:

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760719 (U)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор НОВИКОВ Г.И.

доктор химических наук,  
профессор ДАВЫДОВ Ю.П.

Ведущая организация:

Институт химии и химической  
технологии, г. Вильнюс,  
Литовская Республика.

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1993 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании специализированного Совета Д 056.03.04 при Белорусском государственном университете (220080, Минск, просп. Ф.Скорины, 4, Белорусский государственный университет).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1993 г.

Ученый секретарь специализированного  
Совета, доктор химических наук

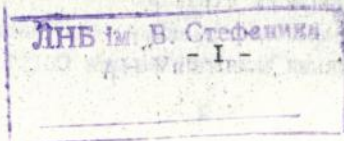
Круль Л.П.

Актуальность темы. В настоящее время спектр применения процессов автокаталитического восстановления металлов (АВМ) из водных растворов непрерывно расширяется. Быстрое развитие технологии подталкивает к разработке новых систем АВМ (как для расширения круга восстанавливаемых металлов, так и для усовершенствования и модификации известных процессов), определяет необходимость поиска новых областей их использования.

Кроме таких широко применяемых на практике восстановителей, как  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{НСОН}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и их производные, в процессах АВМ могут использоваться комплексные ионы металлов переменной валентности (МПВ) в низших степенях окисления:  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Tl(III)}$ ,  $\text{V(III)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Cr(II)}$ . Особенность комплексов МПВ состоит в том, что они обеспечивают возможность получения покрытий и порошков из чистых металлов, а не из сплавов с бором или фосфором. Кроме того, возможность широко варьировать свойства этих восстановителей посредством комплексобразования определяет целесообразность использования растворов с ними в качестве удобной модели для изучения общих закономерностей АВМ.

Данная работа посвящена исследованию автокаталитического восстановления висмута. Актуальность и перспективность этого определяется специфичностью свойств этого металла. Химическая стабильность и низкая температура плавления висмута и сплавов на его основе позволяет использовать их для нанесения паяемых покрытий, покрытий для оптических дисков памяти, а также для получения фотографических изображений с высокой размерной стабильностью при хранении. Пленки висмута, элемента с высокой поглощающей способностью по отношению к ионизирующим излучениям, могут служить в качестве шаблонов в рентгеновской литографии. Кроме того, висмут является типичным полуметаллом с малой эффективной массой и большой длиной волны электронов ( $10^{-7}$  м, для "истинных" металлов  $10^{-10}$  м), что приводит к реализации квантовых размерных эффектов (КРЭ) в нанометровых структурах из висмута при комнатной температуре. В перспективе это может позволить использовать их для построения элементов нановлектроники.

Автокаталитическое восстановление висмута в растворах с получением твердого продукта (компактных пленок или частиц) до начала данной работы не было реализовано. Более того, ионы висмута(III) являются каталитическими ядами для многих процессов осаждения металлов. Отсутствие автокатализа может быть связано с тем, что вследствие



большой величины перенапряжения химической реакции каталитического дегидрирования, окисление H- содержащих восстановителей, обычно применяемых в АВМ, на поверхности висмута затруднено. Вследствие этого в качестве восстановителя для автокаталитического осаждения висмута нами был использован один из переходных металлов в низшей степени окисления, а именно, трехвалентный титан.

Цель работы заключалась в изучении автокаталитического восстановления висмута(III) комплексами титана(III) как одного из случаев плохо изученного класса реакций автокаталитического восстановления металлов с использованием комплексов металлов переменной валентности, а также в исследовании механизма этого процесса, направленном на установление роли электрохимических параметров сопряжения парциальных реакций в особенностях кинетики процесса и закономерностях формирования твердой фазы металла на начальных стадиях осаждения.

Научная новизна. Впервые установлено, что восстановление ионов висмута(III) до металла в водном растворе в автокаталитическом режиме протекает при использовании обратимо окисляющихся протонированных комплексов титана(III) с лигандами ацидного типа, изучены условия протекания реакции и кинетика осаждения.

Исследован механизм данного процесса и показано, что он может быть описан в рамках электрохимической (ЭХ) модели независимого сопряжения парциальных редокс - реакций восстановления висмута(III) и окисления титана(III) на поверхности катализатора. В результате изучения равновесий комплексообразования установлено, что состав реагирующих комплексов является определяющим фактором в возможности осуществления и кинетических особенностях процесса восстановления висмута (и других металлов, в частности, меди) комплексами титана(III) в автокаталитическом или неавтокаталитическом режимах.

Установлено, что автокаталитические процессы осаждения висмута и меди с образованием компактных пленок протекают при  $\text{pH} < 2$  через взаимодействие  $\text{BiCl}_n^{3-n}$  ( $n=1-6$ ) и  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  с комплексами  $\text{Ti}(\text{III})$ . Показано, что замедленной стадией является предшествующая химическая реакция образования протонированных комплексов титана(III) общей формулы  $\text{TiH}_n\text{Lig}$  ( $\text{TiH}_2\text{EdtaCl}_2^-$  для  $\text{Lig}=\text{Edta}$ ), более электроактивных, чем аква-катионы  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ; увеличение скорости осаждения висмута и меди при снижении кислотности или повышении концентрации комплексона обусловлено ростом концентрации  $\text{TiH}_n\text{Lig}$ .

Установлено, что замедление реакции восстановления  $\text{Bi}(\text{III})$  при  $\text{pH} > 0,5$  и прекращение реакции восстановления  $\text{Cu}(\text{II})$  при концентрации

Edta больше 0,06M связано с образованием комплексов  $\text{BiHEDTA}$  и  $\text{CuH}_2\text{Edta}$ , сопровождающимся сдвигом потенциалов восстановления  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в катодную сторону.

Показано, что неавтокаталитический гомогенный процесс, завершающийся формированием стабильных зольей висмута, протекает при  $\text{pH} > 4$  через взаимодействие комплексов  $\text{BiHEDTA}$  и  $\text{TiHEDta}$  ( $\text{TiEdta}^-$ ), обладающих в системе. Установлено, что отсутствие автокатализа связано с гораздо большим, чем в кислой области, перенапряжением восстановления  $\text{Bi(III)}$ , а также с большим значением (вследствие роста необратимости) разности потенциалов парциальных редокс-реакций  $\Delta E_{\text{авм}} = E_{\text{Bi(III)/Bi}} - E_{\text{Ti(IV)/Ti(III)}}$ . В этих условиях нарушается условие сопряжения ПЭХР и прекращается рост образовавшихся гомогенно частиц.

Обнаружено, что стабилизирующее действие тиомочевины на восстановление висмута в объеме раствора ( $\text{pH} < 0,5$ ) может быть связано не только с ингибирующей адсорбцией на поверхности малых частиц, но и с влиянием на их редокс - устойчивость посредством сдвига потенциала в отрицательную область и увеличением скорости анодной реакции. Установлено, что нарушение пропорциональности между скоростью осаждения висмута на серебряные частицы фотослоя и скоростью роста оптической плотности фотослоя при  $C_{\text{TM}} > 10^{-3}\text{M}$  связано с окислением серебра ионами  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Ti(IV)}$ .

На основе модельного количественного описания системы из двух сопряженных ЭХ реакций обосновано, а также подтверждено экспериментально, что при обратимом протекании АВМ скорость гетерогенного осаждения металла определяется, главным образом, величиной тока сопряжения парциальных реакций, а индукционный период гомогенного восстановления зависит от разности их равновесных потенциалов.

Установлено, что характер формирования малых частиц твердой фазы висмута и меди на начальных стадиях их химического осаждения коррелирует с параметрами ПЭХР восстановления ионов  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$ .

**Практическая значимость.** Разработаны растворы для восстановления висмута в водных растворах до металла как в виде компактных покрытий, так и в виде устойчивых к седиментации зольей с узким распределением частиц по размерам, а также выявлены основные закономерности протекания этих процессов. Показана возможность использования осаждения висмута в физическом проявлении как галогенсеребряных, так и несеребряных фотослоев, причем в последнем случае соединения висмута могут играть роль как светочувствительного компонента, так и компонента, формирующего изображение при физическом проявлении. Вы-

работаны рекомендации по оптимизации процессов химического осаждения металлов, применимые при обратимом протекании парциальных реакций. Показана возможность локального осаждения висмута с образованием потенциально перспективных для решения задач нанотехнологии компактных частиц нанометровых размеров.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 6 научных статей и 12 тезисов докладов, получено 3 авторских свидетельства на изобретения. Материалы диссертации докладывались на V Всесоюзной конференции "Бессеребряные и необычные фотографические процессы" (Суздаль, 1988); на международном симпозиуме "Fotografia Academica '89" (ЧССР, Пардубице, 1989); на XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии координационных соединений (Минск, 1990); на XI Всесоюзном совещании по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле (Минск, 1992); на конференции "Висмутовые соединения и материалы" (Планерское, 1992); на международном конгрессе "The 182nd Meeting of The Electrochemical Society" (Торонто, 1992)

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа содержит — страницы машинописного текста, в том числе 41 рисунок, 7 таблиц и список цитированной литературы из 138 наименований. Текст диссертации состоит из введения, семи глав, в которых представлены обзор литературы, методика эксперимента, экспериментальные результаты и их обсуждение, а также заключения, выводов и приложения.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

##### Глава I. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

В данной главе обобщены основные положения ЭХ подхода к механизму АВМ и следствия из него. Коротко рассмотрена проблема описания начальных стадий АВМ.

Основные вопросы механизма АВМ, остающиеся открытыми, относятся, прежде всего, к определению роли отдельных стадий в кинетике суммарного процесса, в некоторых случаях к идентификации состава непосредственно реагирующих на поверхности катализатора частиц и механизма переноса электрона, к роли различных факторов в формировании и структуре твердой фазы.

Для описания многих гетерогенных редокс-процессов используется модель простого сопряжения парциальных редокс-реакций. Однако в большинстве реальных систем АВМ молекулы (ионы) восстановителя и ионы восстанавливаемых металлов при взаимодействии претерпе-

вают многостадийные превращения, включающие наряду с электрохимическими и химические (без переноса электронов через границу раздела фаз) стадии. Отмечается, что вероятность переноса по одному из путей (зависящая, с одной стороны, от степени реализации координационного взаимодействия реагирующих частиц между собой и поверхностью электрода, с другой стороны, от соотношения скоростей электронного переноса в комплексе  $\text{Red} - \text{Me}^{\text{N}+}$  и гетерогенного обмена электронами с катализатором) определяется совокупностью многих факторов. Если вклад непосредственного взаимодействия между  $\text{Red}$  и  $\text{Me}^{\text{N}+}$  при этом незначителен, то говорят об электрохимическом механизме процесса. В основе его лежит принцип аддитивности при протекании нескольких ЭХ на одном электроде. Обсуждены вопросы корректного применения известных критериев ЭХ механизма. Показано, что лишь в случае отсутствия дополнительных ЭХ стадий и при больших отклонениях ЭХР от равновесия или при их необратимости, когда можно пренебречь обратными реакциями, скорость осаждения в электрохимических единицах  $J_{\text{dep}}$  будет совпадать с током сопряжения  $J_{\text{mix}}$ . Отклонения от этого свидетельствуют о наличии какой-то дополнительной неучтенной ЭХ стадии ( $J_{\text{mix}} > J_{\text{dep}}$ ) или о вкладе неэлектрохимической стадии ( $J_{\text{mix}} < J_{\text{dep}}$ ). Проанализированы иногда принимаемые исследователями за проявления неэлектрохимических стадий отклонения от выполнения указанных критериев, связанные с методическими трудностями.

На основе литературных данных и собственных результатов (в частности, количественно описано влияние обратных реакций на параметры сопряжения) реализована компьютерная модель простой системы из двух сопряженных ЭХР (1) и (2):



позволяющая наглядно представлять различные варианты сопряжения и количественно оценивать влияние параметров парциальных реакций на скорость осаждения  $J_{\text{dep}}$  и смешанный потенциал  $E_{\text{mix}}$ . Ниже приведены некоторые следствия из этого рассмотрения.

#### I. ПЭХР при $E_{\text{mix}}$ протекают с замедленным переносом электронов.

- логарифм скорости осаждения пропорционален  $\Delta E_{\text{авм}}^0$ ;
- чем выше стандартные токи обмена ПЭХР, тем выше скорость осаждения; если константы скоростей ПЭХР существенно отличаются, то скорость осаждения пропорциональна току обмена медленной стадии и не

зависит от тока обмена быстрой стадии;

- концентрации продуктов реакции ( $Ox_1$  и  $Red_2$ ) при достаточных значениях перенапряжений непосредственно не влияют на ток осаждения, изменяется лишь  $\Delta E_{авм}$ , влияющая на индукционный период гомогенного восстановления;

- скорость осаждения пропорциональна концентрации реагентов в дробных степенях, при больших отличиях в скоростях ПЭХР порядок скорости осаждения по концентрации реагентов медленной стадии становится равным единице, а по реагентам быстрой стадии остается дробным.

- скорость процесса не зависит от перемешивания.

## 2. Одна из ПЭХР лимитируется диффузией.

- порядок скорости осаждения по электроактивному компоненту, диффузия которого является замедленной стадией, равен единице, скорость реакции зависит от перемешивания;

- концентрация других электроактивных частиц влияет только на  $\Delta E_{авм}$ , но не скорость процесса (до тех пор, пока  $E_{mix}$  лежит в области предельного диффузионного тока);

- концентрация продуктов также не влияет на скорость осаждения.

Отмечается, что если одна из парциальных ЭХР лимитируется замедленной химической реакцией, то в этом случае также устанавливается предельный ток, который, в отличие от диффузионного, определяется концентрацией реагентов в соответствии с порядками замедленной химической реакции образования электроактивного компонента.

На основе ЭХ подхода проанализированы кинетические и морфологические факторы, определяющие предельную максимальную скорость АВМ. К первым относят концентрации компонентов, токи обмена и потенциалы ПЭХР, по равному влияющие на величину тока сопряжения в зависимости от типа сопряжения. С другой стороны, ограничения на рост тока сопряжения накладывает предельный катодный ток реакции  $Me^{n+} + ne^{-} \rightleftharpoons Me$ , т.к. осаждение при токах, близких к предельным, приводит к образованию дендритообразных или губчатых рыхлых осадков. Проанализированы возможные пути повышения предельной скорости АВМ.

Приведенные в работе рассуждения о сопряжении ПЭХР сделаны в предположении о том, что поверхность катализатора равнодоступна для всех парциальных реакций, и что они протекают одновременно и делокализовано. Однако реальная поверхность твердого электрода неэквипотенциальна. Обсуждены условия установления смешанного потенциала  $E_{mix}$  в данном случае, когда локальные участки поляризованы по разному. В зависимости от знака и величины этой поляризации через них бу-

дет протекать нескомпенсированный анодный или катодный ток. Величина этих токов определяет степень локализации ЭХР на каждом участке.

Проведен краткий анализ работ по описанию начальных стадий процессов АВМ на основе уравнений электрохимической кинетики и теории элементарного акта, по расчету ЭХ потенциала малых частиц (МЧ) на основе уравнений Гиббса-Томсона и с использованием термодинамических циклов. Обсуждена граница нижнего предела размеров МЧ, к которым применимо уравнение Гиббса-Томсона, а также факторы, определяющие константы скоростей гомогенного (на начальных стадиях) и гетерогенного переноса электронов с участием маломатомных кластеров в зависимости от их размеров. С целью оценки энергии молекулярных орбиталей выполнен компьютерный расчет висмутовых кластеров  $Vl_2 - Vl_9$  различной конфигурации в приближениях расширенного метода Хюккеля (РМХ).

Отмечается, что к настоящему времени не найдено корректного решения задачи описания кинетики зарождения и роста металлических кластеров в растворе.

## **Глава 2. КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ КАК ВОССТАНОВИТЕЛИ В ПРОЦЕССАХ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ.**

Описаны восстановительные свойства ионов некоторых переходных металлов и олова в низших степенях окисления ( $Fe^{2+}$ ,  $Tl^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ). Обсуждается возможность применения значений редокс-потенциалов для оценки пригодности ионов металлов переменной валентности для использования в системах АВМ, сделан краткий обзор таких систем.

Отличия комплексов МПВ от традиционных восстановителей состоят главным образом в том, что природа необратимого окисления Н - содержащих восстановителей обусловлена большим перенапряжением химической реакции их каталитического дегидрирования (деструкции). Окисление ионов МПВ в гораздо меньшей степени зависит от каталитических свойств подложки, что и определяет их пригодность для восстановления металлов, не являющихся катализаторами дегидрирования (Sn, Pb, Vl).

Приводятся сведения о механизме редокс-реакций с участием комплексных ионов металлов и проанализированы факторы, влияющие на скорость переноса электрона.

## **Глава 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для исследования процесса автокаталитического восстановления висмута в работе использовались растворы, содержащие ионы  $Vl(III)$ ,

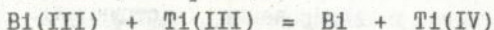
Tl(III), Tl(IV),  $Cl^-$ , один из лигандов (Nta, Edta, Dtpa, Citr, Tart и др.), в некоторых случаях ПАВ и стабилизатор (тиомочевина). Для осаждения меди использовали растворы, содержащие ионы  $Cu(II)$ , восстановитель (Tl(III), V(III),  $BH_4^-$ ), лиганды и стабилизаторы. В качестве подложек для осаждения использовали серебряную проволоку, медную фольгу, а также фотослои, содержащие серебряные частицы двух типов (нитевидные и сферические). Для электронно-микроскопического изучения роста частиц осаждаемого металла на начальных стадиях процесса с целью минимального воздействия на частицы при препарировании использовали модельный однослойный фотографический слой (толщина не более 100 нм), прозрачный для пучка электронов.

Экспериментальная часть работы основывалась на кинетических (включая метод непрерывной регистрации оптической плотности фотослоя в ходе осаждения висмута) и электрохимических (поляризационные измерения на стационарных и вращающемся дисковом (ВДЭ) электродах, измерения потенциала во время осаждения, измерения токов фотоэмиссии) методах. Использовались также спектрофотометрия, спектроскопия ЭПР, потенциометрия, рентгенография и ряд других методов.

В сильно кислых растворах проводился расчет концентрации свободных ионов водорода ( $C_{H^+_{св}}$ ) и учет степени протонирования лигандов. С использованием зависимости потенциала хингидронного электрода от концентрации ионов водорода (с учетом влияния ионной силы) установлено, что при  $C_{H^+} > 1M$ , комплексоны находятся преимущественно в форме  $H_4Nta^+$ ,  $H_6Edta^{2+}$  и  $H_7Dtpa^{2+}$ .

#### Глава 4. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВИСМУТА(III) ТИТАНОМ(III)

Установлено, что реакция



в кислой среде протекает в автокаталитическом режиме лишь в присутствии лигандов (Nta, Edta, Dtpa, Citr, Tart), которые способствуют повышению скорости, а также локализации процесса на поверхности катализатора и его заторможенности в объеме раствора. Хотя понижение кислотности в отсутствие лигандов приводит к осаждению висмута, но селективность при этом очень низкая. Кроме того, необходимо наличие в растворе достаточного количества ионов Tl(IV), снижающих редокс-потенциал пары Tl(IV)/Tl(III), и включение в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) и соединений, содержащих связь =S (например, тиомочевина), которые обеспечивают повышение стабильности раствора.

Показано, что данный процесс может быть использован для химического усиления фотохимических эффектов в фотослоях на основе  $\text{BiO}^+\text{Na}^+$  и некоторых других фотоактивируемых полупроводников, для проявления слабых серебряных изображений на  $\text{Ag}^+\text{Na}^+$  - фотослоях. Эффективность висмутового физического проявителя (ФП) сопоставима с эффективностью известных серебряных ФП. Изображение из висмута, по сравнению с медным или никелевым, более коррозионно устойчиво. Установлено, что сформированные при стандартной активации частицы палладия катализируют избирательное осаждение висмута, также как и другие проводящие поверхности (медь, серебро, сталь, графит). В отсутствие блескообразователей на гладких поверхностях осаждается матовое светло-серое покрытие. Введение в раствор желатины снижает скорость роста покрытия, но обеспечивает формирование блестящей гладкой пленки висмута с более высокой адгезией.

Обнаружено, что в зависимости от величины pH процесс восстановления висмута протекает по разному.

I. При  $C_{\text{H}^+} > 2.5\text{M}$  реакция не протекает. В присутствии Edta с уменьшением кислотности до  $C_{\text{H}^+} = 0.5\text{M}$  наблюдается увеличение скорости осаждения висмута и снижение стабильности раствора  $\tau_{\text{st}}$ . При росте pH от 0.5 до 2.0 процесс замедляется.

II. При  $2.5 < \text{pH} < 4.0$  в присутствии Edta восстановление висмута как на каталитической поверхности, так и в объеме раствора не протекает. Деаэрированный раствор хранится без выделения висмута неограниченно долго.

III. При pH около 4 наблюдается медленное (в течение десятков минут) образование серого порошка металлического висмута на дне и стенках сосуда. Скорость этого процесса резко увеличивается с увеличением pH, и при  $\text{pH} > 5$  идет количественное осаждение после сливания растворов. Введение неионогенного ПАВа (ОП-10) в количестве более 0,05 г/л позволяет существенно замедлить скорость осаждения, при этом вместо порошка висмута образуется его темно-коричневый золь, который после насыщения аргоном в закрытом сосуде устойчив длительное время. Размеры частиц висмута в золе составляют 100 - 150 Å. В указанном интервале pH реакция протекает в неавтокаталитическом режиме. Аналогичные результаты при pH 4-10 получены также при использовании таких лигандов, как Nta, Dtpa, Citr, Tart, Malon, глицерин.

Более подробно изучена кинетика процесса при  $\text{pH} < 0.5$ . Кажущаяся энергия активации осаждения висмута на Cu - фольге в интервале температур 15 - 30 °C составляет  $53,2 \pm 1$  кДж/моль. Определены эффектив-

Таблица I.

Парциальные порядки скорости процесса восстановления висмута(III) титаном(III) по компонентам раствора.

N п/п	1-й компонент	интервал кон- центраций, M	$n = \delta \ln V_{\text{dep}} / \delta \ln C_1$
1.	Bi(III)	<0,01 0,01 - 0,07	изм. от +1,5 до +1,0 + 0,7 ± 0,1
2.	Ti(III)	0,005 - 0,20	+ 1,0 ± 0,05
3.	Ti(IV)	0,001 - 0,10 0,10 - 0,20	0 ± 0,05 - 1 ± 0,2
4.	Ti(III)+Ti(IV) ( $C_{\text{Ti(III)}}/C_{\text{Ti(IV)}} = \text{const}$ )	0,001 - 0,10	+ 1,0 ± 0,05
5.	Edta	0,001 - 0,005 0,005 - 0,08 0,08 - 0,12	+ 0,5 ± 0,1 + 1,0 ± 0,1 + 2,0 ± 0,1
6.	$\text{H}_{\text{своб}}^+$ Lig = { Nta Edta Dtpa } }	0,5 - 1,5 0,8 - 1,8 0,2 - 0,8	- 2,4 - 2,6 - 2,7 } ± 0,2
7.	$\text{Cl}^-_{\text{общ}}$	2,0 - 3,7	- 2,0 ± 0,2
8.	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0 - 0,001 0,001 - 0,1	0 ± 0,05 - 0,2 ± 0,05

ные значения парциальных порядков скорости в условиях изменения концентрации одного компонента при постоянных концентрациях других веществ и постоянной ионной силе (табл. I). При варьировании концентрации лигандов и свободных ионов  $\text{H}_{\text{св}}^+$  проводилась компенсация изменения концентрации  $\text{H}_{\text{св}}^+$ , вызванного протонированием. Значения  $n = \delta \ln V_{\text{dep}} / \delta \ln C_1$  лишь отражают характер влияния концентраций на скорость процесса, являющегося, как показано ниже, результатом сопряжения параллельных реакций, осложненных равновесиями комплексообразования. Большие и нецелочисленные значения  $\delta \ln V_{\text{dep}} / \delta \ln C_1$  для некоторых компонентов могут являться, как будет показано ниже, следствием смены замедленной стадии процесса либо влиянием компонента на кинетику обеих стадий.

Необходимо особо отметить, что при одинаковой концентрации  $\text{H}_{\text{св}}^+$  скорость осаждения и стабильность растворов с различными лигандами

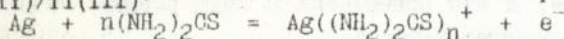
существенно отличаются, и что накопление в ходе реакции  $Tl(IV)$  до  $O.IM$  на скорость не оказывает влияния.

Изучены особенности влияния тиомочевины, как стабилизатора, на кинетику осаждения висмута на  $Ag$  - частицы фотослоя и стабильность раствора. Обнаружено, что  $(NH_2)_2CS$  в количестве до  $10^{-3}M$  не оказывает заметного влияния на кинетику процесса. Вместе с тем, в  $10-30$  раз возрастает стабильность раствора  $\tau_{st}$ . Повышение концентрации  $(NH_2)_2CS$  от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}M$  приводит к изменениям в кинетике: на начальных участках кинетических кривых скорость осаждения висмута увеличивается, а скорость роста оптической плотности (ОП) уменьшается, причем этот эффект становится более выраженным в более кислых растворах. Электронномикроскопическое исследование показало, что в таких условиях образуются более компактные, с менее разветвленной поверхностью частицы, причем на начальных стадиях (соответствующих снижению ОП) происходит некоторое снижение их размеров. Причина обнаруженного явления рассмотрены ниже.

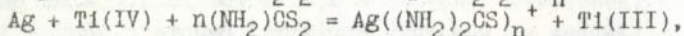
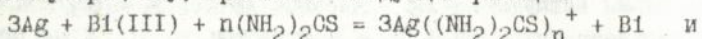
Для изучаемого процесса в полной мере выполняются критерии электрохимического механизма. Потенциал висмутового электрода во время осаждения совпадает с потенциалом сопряжения парциальных ЭХР, причем постоянное значение потенциала устанавливается на висмуте сразу после погружения. На электроде, отличном от висмутового, зависимость потенциал - время более сложная. Рассмотрены процессы, определяющие динамику потенциала серебряного электрода после погружения в раствор осаждения и анализируются причины такого поведения потенциала. Показана возможность получения из зависимости потенциала от времени информации о процессах, протекающих на начальных стадиях осаждения на чужеродной поверхности.

Вследствие того, что, скорость суммарного процесса лимитируется скоростью окисления  $Tl(III)$ , ток сопряжения определяли как ток окисления  $Tl(III)$  при потенциале рабочего электрода во время осаждения. С учетом этого по стационарной  $J, E$  - кривой окисления  $Tl(III)$  построена зависимость тока сопряжения от времени. Показано, что скорость осаждения в ЭХ единицах  $J_{dep}$  лишь незначительно отличается от тока сопряжения, однако при  $C_{TM} > 10^{-3}M$  скорость осаждения висмута на серебряном электроде начинает существенно превышать ток сопряжения. В этих условиях серебро теряет свойства инертного электрода: область его идеальной поляризации с увеличением  $C_{TM}$  сужается, потенциал начала окисления серебра сдвигается в катодную область и при  $C_{TM} > 10^{-3}M$  и  $C_{H^+_{своб}} > 1,6M$  становится меньшим, чем  $E_{Vl(III)/Vl}$  и

$E_{Tl(IV)/Tl(III)}$ , что означает возможность сопряжения процесса



с катодными стадиями парциальных ЭХР. В результате, в дополнение к основному процессу, протекают следующие реакции:

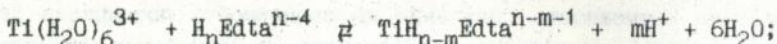


что подтверждено в дополнительных опытах по осаждению висмута на серебро в растворе осаждения без  $Tl(III)$  и  $Tl(IV)$  и растворению серебра в отсутствие ионов  $Bi(III)$  в указанных условиях, что приводит к снижению размера растущих частиц и увеличению количества осажденного висмута. Этим и объясняется тот факт, что в присутствии более  $10^{-3}M$   $(NH_2)_2CS$  нарушается пропорциональность между оптической плотностью фотослоя и количеством осажденного висмута. Электрохимическая природа механизма при этом сохраняется.

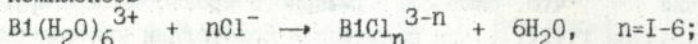
## Глава 5. МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВИСМУТА(III) ТИТАНОМ(III)

На основании полученных в работе результатов и литературных данных определены примерные границы существования различных комплексных форм  $Bi(III)$ ,  $Cu(II)$  и  $Tl(III)$  в растворах осаждения в зависимости от pH. Установлено, что изменения составов растворов (снижение  $C_{H^+}$  от 2,5 до 0,5 и повышение  $C_{Edta}$ ), приводящие к росту скорости осаждения висмута и меди в кислой среде, сопровождаются следующими изменениями в процессах комплексообразования (КО):

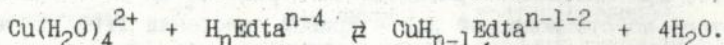
1) равновесие КО  $Tl(III)$  смещается в сторону образования комплексов



2) равновесие КО  $Bi(III)$  не нарушается, т.к.  $Bi(III)$  в данных условиях не взаимодействует с Edta и находится полностью в форме хлоридных комплексов



3) равновесие КО  $Cu(II)$  смещается в сторону образования комплекса:



При дальнейшем увеличением pH степень протонирования комплексов  $Tl(III)$  с Edta ступенчато уменьшается.

Показано, что процессы комплексообразования, описанные выше, вызывают следующие изменения в протекании парциальных ЭХР и в параметрах их сопряжения при  $pH < 2$ :

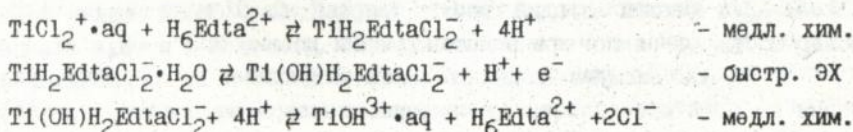
- в сильнокислой среде ( $C_{H^+ \text{своо}} > 2,5M$ ), вследствие преобладания в растворе неэлектроактивных аквакомплексов  $Tl(H_2O)_6^{3+}$ , окисление

которых протекает с малой скоростью, ток сопряжения также очень мал; это определяет то, что несмотря на выполнение условия сопряжения ( $\Delta E_{\text{авм}} = E_{\text{В1(III)/В1}} - E_{\text{T1(IV)/T1(III)}} > 0$ ), автокаталитическое восстановление висмута не протекает;

- скорость окисления титана(III) со снижением кислотности и увеличением концентрации лиганда в связи с ростом концентрации  $\text{T1H}_{n-m}\text{Edta}^{n-m-1}$  возрастает, что приводит к увеличению тока сопряжения этой реакции с реакциями восстановления висмута и меди (при  $0 < C_{\text{Edta}} < 0.03$ ) и к отмеченному выше росту скоростей осаждения; процесс восстановления висмута(III) в указанных условиях не изменяется.

Замедление скорости осаждения при дальнейшем увеличении pH и прекращение процесса в интервале pH 2-4 обусловлено образованием комплексов  $\text{В1HEdta}$ , которое вызывает сдвиг потенциала  $E_{\text{В1(III)/В1}}$  в катодную область и резкое увеличение (с 20-25 до 300-400 мВ) перенапряжения кристаллизации  $\eta_{\text{крист}}$ . И хотя термодинамическое условие осаждения не нарушено, ток сопряжения очень мал. При pH > 5, вследствие депротонирования комплексов титана(III) с Edta и смещения потенциала  $\text{T1(IV)/T1(III)}$  в отрицательную область, достигается такая величина  $\Delta E_{\text{авм}}$ , при которой уже велика скорость образования зародышей висмута в объеме раствора. Быстрое прекращение их роста на стадии коллоидных частиц обусловлено низким значением  $J_{\text{mix}}$  в присутствии ПАВ. На поверхности серебра осаждения нет и в отсутствие ПАВ, т.к.  $\Delta E_{\text{авм}}$  по-прежнему меньше  $\eta_{\text{крист}} = 300-400 \text{ мВ}$ . По-видимому, значение  $\Delta E$  (pH=5) может рассматриваться как критическое перенапряжение объемной кристаллизации висмута из комплекса  $\text{В1HEdta}$ .

Более детально рассмотрен механизм влияния комплексообразования на реакцию окисления титана(III) в присутствии Edta в кислой среде. Установлено, что она лимитируется совместно диффузией и предшествующей химической реакцией образования электроактивных комплексов  $\text{T1H}_n\text{Edta}^{n-1}$ . С помощью ВДЭ определены истинные кинетические токи окисления  $\text{T1(III)}$  и восстановления  $\text{T1(IV)}$  при различных концентрациях ионов водорода и рассчитаны порядки замедленной реакции по  $\text{H}^+$ . На основании этого и с учетом данных о составе комплексов предложен механизм окисления  $\text{T1(III)}$  при автокаталитическом осаждении висмута:



## Глава 6. КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ СОПРЯЖЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ РЕАКЦИИ И ОСОБЕННОСТЯМИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА.

### Соотношение скорости процесса и стабильности раствора.

При изучении влияния лигандов Nta, Edta и Dtpa на скорость и стабильность раствора, обнаружено, что при одинаковых скоростях осаждения (и, следовательно, одинаковых токах сопряжения  $J_{mix}$ ) растворы с различными лигандами сильно отличаются по стабильности. При этом оказалось, что величины  $\Delta E_{авм}$  также различаются, причем индукционный период выделения висмута в объеме раствора тем больше, чем меньше  $\Delta E_{авм}$ . Проведено подробное исследование влияния тока сопряжения и разности потенциалов ПЭХР (при их независимом варьировании) на соотношение скоростей гетерогенного и гомогенного восстановления висмута. Стабильность раствора осаждения, как и ожидалось, увеличивается при снижении разности потенциалов ПЭХР; скорость осаждения при этом не изменяется, т.к.  $J_{mix} = const$ . И, напротив, увеличение тока сопряжения при  $\Delta E_{авм} = const$  сопровождается соответствующим увеличением скорости осаждения без изменения стабильности.

Эти зависимости являются одновременно следствием и подтверждением того, что образование зародышей висмута в объеме раствора протекает гомогенно и вероятность этого процесса, а соответственно и стабильность раствора, зависит главным образом только от величины убыли свободной энергии реакции и не зависит от ее кинетических параметров. Однако скорость роста уже сформировавшихся гомогенно зародышей будет зависеть от  $J_{mix}$ , что также может вносить вклад в стабильность. Данная закономерность обсуждена с точки зрения теории гомогенного зародышеобразования с введением понятия критического перенапряжения объемной кристаллизации.

Мешающими факторами при практической реализации данного подхода для оптимизации растворов осаждения могут стать: большая величина перенапряжения кристаллизации металла на подложке, малый предельный ток восстановления металла, малые токи обмена и необратимость парциальных ЭХР; принципиальные отклонения от ЭХ механизма.

### Начальные стадии формирования твердой фазы.

Представлены результаты, указывающие на существенные различия в локализации ранних стадий роста твердой фазы меди и висмута на поверхности Ag-частиц при восстановлении ионами  $M^{II}$  и  $V^{IV}$ .

Осаждение висмута начинается без индукционного периода практически на всей поверхности Ag-частицы, которая полностью покрывается большим количеством растущих висмутовых зародышей и трансформируется

в округлую частицу с развитой поверхностью. Восстановление меди редокс-парами  $Tl(IV)/Tl(III)$  и  $V(IV)/V(III)$  в сходных условиях протекает принципиально иначе: на  $Ag$ -частице образуется только один медный зародыш, который быстро растет, превращаясь в плоскую частицу с четкой огранкой. Осаждение меди из раствора с  $BH_4^-$  протекает с индукционным периодом; видимые в электронный микроскоп частицы меди появляются лишь через 1,5–2 мин после начала процесса. Формирование медных зародышей начинается на нескольких (5–7) участках частицы серебра, они характеризуются неправильной формой и сильно развитой поверхностью. Поверхность серебра полностью не закрывается медью.

Предложена интерпретация наблюдаемых различий в рамках электрохимического механизма с использованием экспериментально определенных значений перенапряжения кристаллизации  $\eta_{крис}$ ,  $\Delta E_{звм}$  и  $j_{mix}$ . Так, образование зародышей висмута на всей поверхности  $Ag$ - частицы обусловлено малой величиной  $\eta_{крис}$  висмута на серебре (15–20 мВ) и сравнимыми, как установлено нами, скоростями его восстановления на  $Ag$  и  $Pt$ -электродах. При восстановлении меди редокс-парами значительное  $\eta_{крис}$  меди на серебре (40–60 мВ) и существенно большая скорость осаждения меди на  $Cu$ -электроде (по сравнению с  $Ag$ -электродом), обеспечивают условия для локализации катодной полуреакции  $Cu(II) + 2e^- \rightarrow Cu$  на первом же сформировавшемся зародыше меди. При осаждении меди  $BH_4^-$ -ионами, вследствие образования комплексов  $Cu(II)$  с  $Edta$ ,  $\eta_{крис}$  меди велико (сотни мВ) как на  $Ag$ -, так и на  $Cu$ -электроде, т.е. вероятности восстановления  $Cu(II)$  на поверхности серебра и меди близки. В связи с этим на начальной стадии процесса возможно образование нескольких частиц меди на разных участках исходной частицы. Меньшая степень кристалличности и отсутствие четкой огранки связаны с большими затруднениями кристаллизации и на медной поверхности, а также с ингибирующим влиянием стабилизирующих компонентов раствора.

## Глава 7. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ВИСМУТОВЫХ ПЛЕНКАХ И ЧАСТИЦАХ.

### Фотоэмиссия электронов из пленок висмута в раствор.

Для регистрации КРЭ на пленках висмута использовались измерения тока фотоэмиссии ( $I_{ре}$ ) электронов в раствор. В случае висмутовой пленки толщиной  $500\text{Å}$ , напыленной в вакууме, зависимость  $I_{ре}^{2/5}$  от потенциала близка к линейной, как для массивных металлов. При уменьшении толщины пленки ( $<300\text{Å}$ ) наблюдается появление осцилляций фототока, обусловленных размерным квантованием энергии электронов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Ширина запрещенной зоны

$E_g$ , вычисленная из экспериментальных данных, на порядок превосходит таковую для массивного висмута, что является еще одним проявлением размерных эффектов.

В случае химически осажденных висмутовых пленок наблюдаются фототоки, являющиеся не токами фотоэмиссии, а токами нагрева. На это указывает слабая зависимость от потенциала, нарастание и спад фототока при включении и выключении освещения по квадратичному закону. Причина такого различия между напыленными и химически осажденными пленками лежит в их структуре. Напыленные пленки обладают зеркальным блеском, текстурированы. Химически полученные пленки - более матовые и темные, состоят из хаотично ориентированных кристаллов.

Измерения на частицах висмута. Проведено измерение спектров пропускания золя висмута и монодисперсных серебряных частиц фотослоя, покрытых висмутовой оболочкой различной толщины. Экспериментальные данные показывают хорошее согласие с предсказаниями теории Ми, в то же время отсутствуют ожидавшиеся проявления размерного квантования. Из возможных причин этого можно назвать, во-первых, различия в размерах В1-частиц и шероховатость висмутовой оболочки на Ag-частицах, приводящие к размыванию энергетических уровней, и, во-вторых, ограниченность использованного спектрального диапазона.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые установлена возможность восстановления ионов висмута(III) до металла в водном растворе в автокаталитическом режиме с использованием комплексов титана(III). Изучена кинетика реакции и условия формирования компактных пленок висмута на каталитических поверхностях. Показано, что автокаталитическое осаждение протекает в кислой среде ( $\text{pH} < 2,5$ ) в присутствии полиамино- или полигидроксикарбоновых кислот, причем снижение кислотности и повышение концентрации лиганда ведет к росту скорости процесса.

2. Установлено, что восстановление висмута(III) титаном(III) при  $\text{pH} \approx 10$  в присутствии неионогенных ПАВов (ОП) или стабилизаторов коллоида (ПВС, желатина) приводит к получению стабильных длительное время в отсутствие кислорода золь висмута.

3. На основании электрохимического исследования механизма процессов осаждения меди и висмута титаном(III) показано, что они могут быть описаны в рамках модели независимого сопряжения парциальных редокс - реакций восстановления висмута(III) (меди(II)) и окисления титана(III) на поверхности катализатора. Состав реагирующих комплек-

сов является определяющим фактором в возможности осуществления процессов и их скорости:

- автокаталитический процесс, локализованный на поверхности катализатора, протекает при  $pH < 2$  при взаимодействии  $BiCl_n^{3-n}$  ( $n=1-6$ ) (или  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ ) с обратимо окисляющимися протонированными комплексами титана(III) с полиамино- или полигидроксикарбоновыми кислотами  $TiH_nLig$ ; увеличение скорости осаждения висмута и меди при снижении кислотности или повышении концентрации комплексона обусловлено ростом концентрации  $TiH_nLig$ ;

- замедление осаждения висмута при  $pH > 2$  и меди при концентрации Edta выше  $0,03 M$  связано с образованием комплексов  $BiHEDTA$  и  $Cu(II)-Edta$ , сопровождающимся сдвигом потенциалов восстановления  $Bi(III)$  и  $Cu(II)$  в катодную сторону;

- формирование стабильных зольей висмута протекает при гомогенном взаимодействии (в присутствии стабилизаторов коллоидов) комплексов  $BiHEDTA$  и  $TiHEDta$  ( $TiEdta^-$ ), преобладающих в системе при  $pH > 4$ ; отсутствие автокатализа, по-видимому, связано с гораздо большим, чем в кислой области, перенапряжением восстановления  $Bi(III)$ , а также с большой разностью потенциалов парциальных редокс-реакций, вследствие чего нарушается сопряжения парциальных реакций и прекращается рост образовавшихся гомогенно в объеме раствора частиц.

4. Исследование парциальной реакции окисления комплексов  $Ti(III)$  методом вращающегося дискового электрода позволило установить, что замедленной стадией автокаталитического осаждения висмута и меди при  $pH < 2$  является предшествующая химическая реакция образования более электроактивных, чем аква-катионы  $Ti(H_2O)_n^{3+}$ , протонированных комплексов общей формулы  $TiH_nLig$  ( $TiH_2EdtaCl_2^-$  для  $Lig=Edta$ ); предложена стехиометрическая схема процесса в присутствии Edta.

5. Показано, что тиомочевина оказывает стабилизирующее действие на восстановление висмута в объеме раствора ( $pH < 0,5$ ), которое может быть обусловлено ее влиянием на редокс-свойства малых частиц металла. Показано, что нарушение пропорциональности между скоростью осаждения висмута на серебряные частицы фотослоя и скоростью роста оптической плотности фотослоя при  $C_{TM} > 10^{-3} M$ , связано с окислением серебра ионами  $Bi(III)$  и  $Ti(IV)$ .

6. Выполнено модельное количественное описание системы из двух сопряженных редокс-реакций, позволившее, в частности, обосновать возможность независимого регулирования тока сопряжения  $J_{mix}$  и разности потенциалов парциальных реакций  $\Delta E_{авм}$ . Показано, что скорость



гетерогенной реакции осаждения висмута на поверхности катализатора пропорциональна величине  $J_{mix}$  и в достаточно широких пределах не зависит от  $\Delta E_{авм}$ . Индукционный период гомогенной реакции определяется главным образом величиной  $\Delta E_{авм}$  и не зависит от  $J_{mix}$ .

7. Установлено, что характер формирования твердой фазы висмута и меди (поверхностная концентрация и морфология зародышей) на начальных стадиях их химического осаждения зависит не только от природы осаждаемого металла, но и от природы восстановителя и лиганда. Показано наличие корреляций между особенностями осаждения и параметрами катодных парциальных реакций, а также параметрами сопряжения.

8. Исследована возможность наблюдения эффектов размерного квантования на наноразмерных висмутовых структурах. Зарегистрированы осцилляции зависимости тока фотоэмиссии электронов из вакуумно напыленных пленок висмута (300 и 200 Å) от потенциала, обусловленные квантовым размерным эффектом; на химически осажденных пленках несовершенство структуры препятствует обнаружению данного эффекта. Оптические свойства систем, содержащих как нанометровые частицы висмута, так и частицы серебра с висмутовой оболочкой нанометровой толщины, хорошо описываются в рамках теории Ми. Проявления эффектов размерного квантования в спектрах в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра при этом не наблюдается.

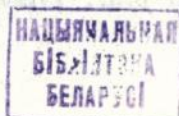
#### Основное содержание диссертации опубликовано

##### в следующих работах:

1. Шевченко Г.П., Руткевич Д.Л., Свиридов В.В., Потапенко Л.Т., Логинова Н.В., Капариха А.В. Получение фотографических изображений из висмута на малосеребряных фотографических фотослоях // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. - 1987. - №3. - С.92-96.
2. Свиридов В.В. Шевченко Г.П., Поляков Ю.С., Афанасьева З.М., Потапенко Л.Т., Руткевич Д.Л. Электронно-микроскопическое изучение процесса несеребряного физического проявления // Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. V Всесоюз. науч. конф. 8-9 дек. 1988. - Суздаль, 1988, т.3. С.23.
3. Руткевич Д.Л. Кинетическое и электрохимическое изучение процесса химического осаждения висмута из водных растворов // Закономерности химических реакций с участием твердых тел: Тез. докл. IV конф. молодых ученых-химиков БГУ, 28-30 сент. 1988. - Минск, 1988. С.47-48.
4. Шевченко Г.П., Афанасьева З.М., Потапенко Л.Т., Руткевич Д.Л. Ки-

- нетические особенности осаждения металлов из растворов, содержащих редокс-пары в качестве восстановителей // Теоретические основы технологии нанесения покрытий из металлов и сплавов: Тез. докл. Укр. республ. конф. 24-26 мая 1988.- Киев, 1988. С.32.
5. Rutkevich D.L. Kinetics and mechanism of photographic image intensification in bismuth physical developer // 15 Symposium o fotochemii, fotofyzice a vedecke fotografii "Fotografia Academica'89": Sb. Predn., 20-23.11.89.- CSFR, Pardubice.
  6. Руткевич Д.Л., Шевченко Г.П., Свиридов В.В. Евмененко С.В. Влияние тиомочевины на процесс автокаталитического осаждения висмута из висмуттитанового физического проявителя // Весці АН БССР. Сер. хім. навук.- 1990.- №1.- С.22-28.
  7. Руткевич Д.Л., Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Осипович Н.П., Зотов Н.И. Влияние pH на процесс автокаталитического осаждения висмута(III) комплексами титана(III) с EDTA // Весці АН БССР. Сер. хім. навук.- 1990.- №1.- С.22-28.
  8. Шевченко Г.П., Афанасьева З.М., Потапенко Л.Т., Руткевич Д.Л., Дьяб Н.А. Роль комплексообразования в процессах автокаталитического восстановления металлов из растворов с использованием редокс- пары  $Ti(IV)/Ti(III)$  // XVII Всес. Чугаевск. совещ. по химии коорд-х соединений. 29-31 мая 1990 г.: Тез. докл.- Минск, 1990. С.238.
  9. Руткевич Д.Л., Осипович Н.П. Соотношение скорости процесса химического осаждения металлов и стабильности растворов с точки зрения электрохимического механизма // Актуальные вопросы современной химии: Тез. докл. II Респ. конф. молодых ученых. 29-31 мая 1991.- Минск, 1991. С.49-50.
  10. Осипович Н.П., Руткевич Д.Л. Изучение условий получения висмутых покрытий при восстановлении висмута(III) титаном(III) // Актуальные вопросы современной химии: Тез. докл. II Респ. конф. молодых ученых. 29-31 мая 1991.- Минск, 1991. С.50-51.
  11. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Афанасьева З.М., Поляков Ю.С., Потапенко Л.Т., Руткевич Д.Л. Электронно-микроскопическое изучение процесса несеребряного физического проявления // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.- 1992.- Т.37, №1.- С.19-24.
  12. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Афанасьева З.М., Дьяб Н.А., Руткевич Д.Л. Восстановление ионов никеля в водном растворе комплекса  $Ti(III)$  // Вестник БГУ. Сер. II.- 1991.- №2.- С.6-7.
  13. Шевченко Г.П., Руткевич Д.Л., Свиридов В.В., Потапенко Л.Т.,

- Афанасьева З.М. Характер формирования и роста частиц твердой фазы при восстановлении ионов меди(II) и висмута(III) комплексами металлов и борогидрид-ионами // Весці АН БССР. Сер. хім. навук.- 1992.- N3-4.- С.18-21.
14. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Руткевич Д.Л., Потапенко Л.Т., Афанасьева З.М. Характер формирования и роста частиц твердой фазы при восстановлении ионов меди(II) и висмута(III) комплексами металлов и борогидрид-ионами // XI Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл. 23-26 июня 1992.- Минск, 1992. С.102-104.
15. Руткевич Д.Л., Шевченко Г.П., Свиридов В.В. Автокаталитическое восстановление висмута(III) в водных растворах комплексами титана(III) // Висмутовые соединения и материалы: Тез. докл. науч.-практ. конф. 22-24 апреля 1992.- Челябинск, 1992. С.68-70.
16. Руткевич Д.Л., Осипович Н.П., Свиридов В.В. Влияние комплексообразования на характер восстановления висмута(III) титаном(III) при различных рН // Висмутовые соединения и материалы: Тез. докл. науч.-практ. конф. 22-24 апреля 1992.- Челябинск, 1992. С.59-60.
17. Логинова Н.В., Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Руткевич Д.Л. Особенности процессов химического усиления фотохимических эффектов в фотослоях на основе соединений висмута // Висмутовые соединения и материалы: Тез. докл. науч.-практ. конф. 22-24 апреля 1992.- Челябинск, 1992. С.61-62.
18. Rutkevich D.L., Shevchenko G.P., Sviridov V.V., Osipovich N.P. Electrochemical study of electroless bismuth deposition with titanium(III) complexes // The 182nd Meeting of The Electroch. Soc. Toronto, Ont., Canada, Oct.11-16, 1992.: Ext. Abstr. - Vol.92-2.- P.516-517.
19. Shevchenko G.P., Sviridov V.V., Osipovich N.P. Electrochemical study of autocatalytic bismuth(III) reduction with titanium(III) complexes // J. Electroch. Soc.- 1993.- в печати.
20. А.С.СССР НИИ79801, МКИ G 03 C 5/24. Раствор для получения несеребряных фотографических изображений / Шевченко Г.П., Потапенко Л.Т., Руткевич Д.Л., Афанасьева З.М., Логинова Н.В., Свиридов В.В.
21. А.С. СССР N 1512366, МКИ G 03 C 5/24. Висмутовый физический проявитель для галогенсеребряных фототехнических пленок / Руткевич Д.Л., Афанасьева З.М., Шевченко Г.П., Потапенко Л.Т.



Подписано к печати "1" сентября 1993 г. Заказ N 375.

Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16. Объем печ. л. 1,2.

Отпечатано на ротапринте БГУ.

220080, Минск, ул. Бобруйская, 7.

440160

AB 36.501

1950