

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ СРІБЛА З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ДІЕЛЕКТРИКАХ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

У розчинах AgNO_3 з Redox- системою Co(II)/Co(III) вперше показано можливість повного прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості металізації активованої поверхні діелектрика, що повністю підтверджує наші уявлення про механізм ефекту гідродинамічного обмеження швидкості на обертовому зразку внаслідок відштовхування однозарядних частинок срібла від поверхні діелектрика, а не в результаті послідовного одноелектронного переходу. Ефект впливу дисперсної фази в реакторі на характер $V_{\text{Ag}} - \omega$ -залежності (ω – швидкість обертання зразка) промодельований шляхом введення в систему наноструктурних високодисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 .

Вступ

Однією з важливих проблем сучасної фізичної хімії та матеріалознавства залишається хімічне осадження металів на поверхнях матеріалів з різним рівнем електропровідності. Деталі з діелектриків з металевим покриттям широко використовуються в автомобілебудуванні, радіотехніці та інших галузях промисловості.

Особливе значення процеси хімічної металізації діелектриків мають у виробництві друкованих плат – основі електронних приладів і радіотехнічних виробів. Також відомо, що одним із способів інтенсифікації хімічних процесів є перемішування в рідких середовищах (створюються кращі умови для підведення реагентів в зону реакції) [1].

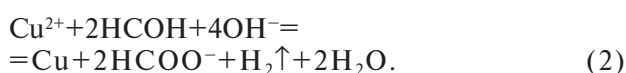
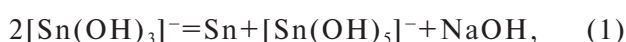
Тому в наших дослідженнях вивчено фізико-хімічні закономірності процесів хімічного осадження металів (Cu , Sn , Ag) на діелектриках в умовах гідродинамічного масоперенесення з метою встановлення можливості прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості (ГДОШ) хімічної металізації.

Експериментальна частина

Встановлений раніше ефект гідродинамічного обмеження швидкості (ГДОШ) у системі хімічного луження діелектриків (Д) за реакцією диспропорціонування [2], суть якого полягає в досягненні критичної швидкості перемішування розчину ($\omega_{\text{крит}}$), при якій швидкість хімічної металізації починає дорівнювати нулю, отримав в нашій роботі подальший розвиток [3–5].

Ефект ГДОШ осадження металів було уточнено та перевірено на системах хімічного відновлення олова з лужних станнітних розчинів та міді – з лужних тартратних розчинів на діелектриках (Д) за реакціями, що відбуваються згідно

з рівняннями (1) та (2):



Для систем хімічної металізації Д показано, що в умовах ламінарних режимів швидкість відновлення зростає, а під час переходу від ламінарних до турбулентних режимів знижується майже до нуля.

Результати аналізу експериментальних залежностей і розрахованих кінетичних (V_{Me} , $\tau_{1/2}$), фізичних ($F_{\text{зв}}$, $F_{\text{ц}}$, q) та гідродинамічних (Re , Te) параметрів у системах хімічної металізації (рис. 1) показали, що найбільш вірогідним поясненням фізико-хімічної природи ефекту ГДОШ зі збільшенням кутової швидкості на обертовому циліндричному зразку є визначене співвідношення відцентрової сили та сили зв'язку, які діють на реакційно-активні частинки у міжфазному шарі.

Для прояву ефекту ГДОШ нами запропоновано наступні умови: $F_{\text{зв}} > F_{\text{ц}}$ – процес відновлення реалізується; $F_{\text{зв}} < F_{\text{ц}}$ – процес хімічної металізації повністю припиняється.

Між тим, можливо інше пояснення ефекту ГДОШ. У разі двовалентних іонів металів можуть протікати процеси часткового відновлення згідно з реакцією $\text{Me}^{2+} + e = \text{Me}^+$. Іони Me^+ в розчині не утворюють металевий осад і не фіксуються ні візуально, ні гравіметрично на Д-зразку.

Для виключення таких уявлень нами проведено подальше дослідження в системі хімічного відновлення аміачних комплексів однозарядних

іонів срібла Ag^+ у присутності різних відновників (К-*Na*-тарترات, інвертований цукор, $NaBH_4$, N_2H_4 , NH_2OH , метол та ін.).

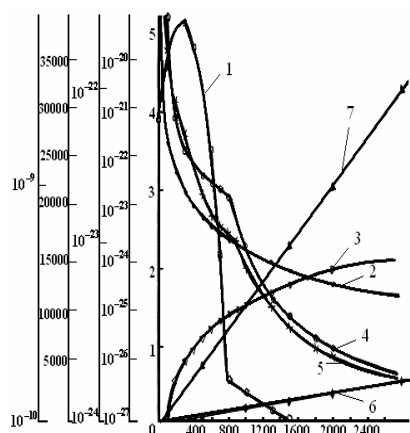


Рис. 1. Комплексна залежність кінетичних ($V_{ме}$, $\tau_{1/2}$, Re , Te) та енергетичних (F_n , $F_{св}$, q_2) факторів для системи хімічного відновлення олова на діелектриках в умовах гідродинамічного режиму: 1 – V , 2 – $F_{св}$, 3 – F_n , 4 – $\tau_{1/2}$, 5 – q , 6 – Re , 7 – Te

Об'єктами дослідження слугували Д-зразки – циліндричні скляні пробірки довжиною 0,08 м і діаметром 0,01 м. Поверхню Д-зразків знежирювали, сенсibiliзували та активували за різними методиками [6,7]. Реакцію хімічного осадження срібла проводили в постійних об'ємах (100 мл) розчинів різного складу хімічного сріблення. Температура процесу хімічного відновлення срібла становила 293 К. Час у всіх дослідах дорівнював 600 с. За результатами гравіметрії зразків до та після досліду розраховували швидкість хімічного сріблення і товщини Ag -шару.

При заданих параметрах дослідження здійснювали не менше 5 разів (збіжність задовільна, відносна помилка до 0,5%).

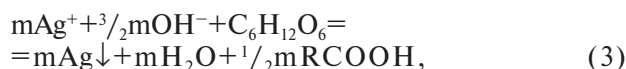
Розчини готували з реактивів кваліфікації «ч.д.а.» або «х.ч.» на дистильованій воді.

Результати та їх обговорення

Результати виконаних експериментів наведено в таблиці та на рис. 2. Нами встановлено однозначну залежність між $t_{нд}$, наявністю осаду в об'ємі розчину та наявністю плато на $V_{Ag}-\omega$ -залежності.

Для повного прояву ГДОШ – ефекту необхідно виконання умови $\tau_{досл} < \tau_{нд}$ ($\tau_{досл}$ – час досліду, $\tau_{нд}$ – індукційний період – час початку активного процесу колоїдоутворення в об'ємі розчину в умовах конвективного перенесення).

Деякі складі розчинів хімічного сріблення для дослідження було обрано з [1,8]. Згідно з уявленнями авторів [1,8] в системах 1–6 процес хімічного відновлення відбувається за неавтокаталітичним механізмом за реакцією (3):



де $m=f([C_6H_{12}O_6]/[Ag^+])$ та може приймати значення від 2 до 12.

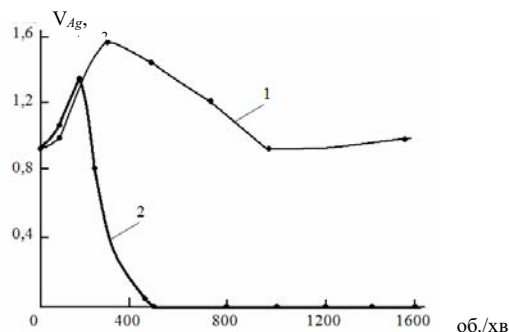


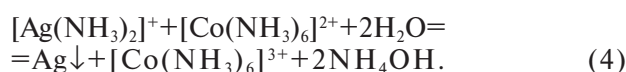
Рис. 2. Вплив швидкості обертання зразка (ω) на швидкість осадження срібла (V_{Ag}) в різних розчинах хімічного сріблення: 1 – розчин без $Co(II)/Co(III)$; 2 – розчин, який містить $Co(II)/Co(III)$

Аналіз отриманих даних показав, що у разі хімічного відновлення Ag^+ -іонів встановлена класична дифузійна ділянка залежностей $V_{Ag}-\omega$ (рис. 2, крива 1). Після досягнення максимуму на цих залежностях спостерігається зниження швидкості хімічної металізації, проте в межах $\omega=900-1000$ об./хв спостерігається стабілізація швидкості металізації з виходом на плато. При цьому на обертовому зразку утворюються дуже тонкі шари срібла, практично наночастиці ($60-200$) $\cdot 10^{-9}$ м.

З аналізу даних рис. 2 випливає, що ефект ГДОШ спостерігається в обмеженому інтервалі значень $\omega=300-900$ об./хв. Припущено, що вирішальне значення для ефекту ГДОШ має підвищення концентрації електроактивних частинок в реакційному шарі за рахунок утворення дрібнодисперсного осаду срібла і дрібнодисперсних продуктів окислення відновника як в об'ємі і зі стінками реактора, так і з осадом срібла на Д-зразку.

Подальші дослідження системи хімічного сріблення діелектриків стосувалися прагнення досягти повної відсутності процесів утворення продуктів відновлення в об'ємі розчину і на стінках реактора протягом усього дослідження.

У випадку розчину 7 є можливою реакція автокаталітичного відновлення срібла на активованій поверхні Д згідно з рівнянням (4):



В цій системі 7 стає можливим уникнути осадження срібла в об'ємі розчину та на стінках реактора.

Також необхідно відмітити, що під час вве-

Вплив складу розчину на швидкість осадження (V_{Ag}) на активованому Д-зразку, товщину покриття (δ_{Ag}), індукційний період (τ_{ind}), якість Ag-осаду та наявність осаду в розчині та на стінках реактора в різних системах хімічного сріблення

№ розчину	Склад розчинів	Концентрація, моль/л (мл/л)	V_{Ag} , мг/(см ² ·год)	δ , мкм	τ_{ind} , с	Якість Ag-покриття на Д-зразку	Наявність осаду в об'ємі та на стінках реактора	Наявність плато на $V_{Ag}-\omega$
1	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH инвертир. сахар	0,088 (75) 0,375 0,041	0,64	0,10	2–3	світло-сіре, блискуче, щільне	так	плато
2	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH инвертир. сахар	0,029 (75) 0,375 0,008	0,31	0,050	8–10	світло-сіре, блискуче, щільне	так	плато
3	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH глюкоза	0,088 (15) 0,375 0,028	0,83	0,13	50–60	світло-сіре, блискуче, щільне	так	плато
4	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH глюкоза	0,029 (15) 0,375 0,028	0,32	0,09	480–600	світло-сіре, блискуче, щільне	так	плато
5	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0,059 (15) 0,175 0,04	0,50	0,08	480–500	світло-сіре, блискуче, щільне	так	плато
6	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0,029 (12) 0,125 0,028	0,22	0,04	840	світло-сіре, блискуче, щільне, тонке	так	плато
7	AgNO ₃ NH ₃ NH ₄ HSO ₄ CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,029 2 0,5 0,15	0,50	0,078	>10800	блискуче, щільне, світло-сіре з коричневим відтінком	не має	не має

дення високодисперсної індиферентної фази Al₂O₃ або Ta₂O₅ в розчин хімічного сріблення на залежностях $V_{Ag}-\omega$ не має конвективної ділянки, а після характерного плато ($\omega=100-400$ об./хв) спостерігається зниження швидкості процесу до нуля. Це пов'язане з миттєвим відновленням Ag⁺-іонів на поверхні дисперсних оксидів, залишкова концентрація яких у розчині подалі визначає наявність плато, яке зникає при $\omega>400$ об./хв (практична відсутність Ag⁺-іонів в розчині).

Висновки

Таким чином, експериментально встановлено, що в розчинних системах хімічного відновлення срібла з використанням різноманітних відновників (глюкоза, інвертований цукор, К-На-тарtrat) процес відбувається з утворенням в об'ємі розчину дисперсного осаду срібла та продуктів окислення відновника. Внаслідок цього на залежностях $V_{Ag}-\omega$ з'являються плато.

Природу плато перевірено в різних системах

сріблення Д. Встановлено, що в системі, яка містить окиснювано-відновну систему Co(II)/Co(III) в якості відновника, процес відбувається за автокаталітичним механізмом. У даній системі вперше показана можливість повного прояву ефекту ГДОШ металізації активованого Д.

Специфіка впливу дисперсної фази в реакторі на характер $V_{Ag}-\omega$ підтверджено шляхом введення в систему наноструктурних, високодисперсних оксидів Al₂O₃ або Ta₂O₅. Встановлено, що при наявності цих оксидів на $V_{Ag}-\omega$ після різкого зниження V_{Ag} формується плато, яке лише при більш високих ω приводить до повномасштабного прояву ГДОШ-ефекту.

Результати повністю підтверджують наш уявлення про механізм ефекту ГДОШ на обертовому Д-зразку внаслідок відштовхування однозарядних частинок срібла від поверхні Д, а не в результаті послідовного одноелектронного переходу, як це можливо було б уявити в разі хімічного відновлення багатозарядних частинок.

Отримані нові експериментальні результати дослідження кінетики хімічного осадження срібла на діелектриках можна застосовувати при розробці нових технологій хімічної металізації з метою інтенсифікації цих процесів; для впровадження нових конструктивно-технічних рішень з метою здешевлення виробництва апаратури, машин, предметів широкого споживання; як інструмент моделювання процесів гідродинаміки на міжфазних межах метал/розчин.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Химическое осаждение металлов из водных растворов* / В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова / Ред. В.В. Свиридова. – Мн.: Изд-во Университетское, 1987. – 270 с.
2. *Бешенцева О.А., Калугин В.Д., Опалева Н.С.* Особенности кинетики химического восстановления металлов из растворов на диэлектриках в условиях критического гидродинамического режима // *Вісник Харківського нац. ун-ту. Сер. Хімія.* – 2005. – Вип. 12(35). – № 648. – С.127-130.
3. *Калугин В.Д., Бешенцева О.А.* Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме // *Укр. хим. журн.* – Киев. – 2009. – Т.75. – № 1. – С.33-37.
4. *The Peculiarities of the Kinetics of Silver Chemical Deposition on Dielectrics with Various Technologies of the Surface Activation* / O.A. Beshentseva, V.D. Kalugin, N.S. Opaleva, O.V. Sidorenko // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2010. – Vol.46. – № 1. – P.16-20.
5. *Эффект гидродинамического ограничения скорости химического серебрения диэлектриков в растворах с образованием дисперсий в объеме реактора* / В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, О.В. Сидоренко, О.А. Бешенцева // *Фізико-хімічні формування і модифікації мікро- та наноструктур: Мат-ли VI Міжнар. наук. конф.* – Харків: МОНМС та НАНУ. 2012. – С.9-14.
6. *Шалкаускас М., Вашкялис А.* Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
7. *Ардამатский А.Л.* Изготовление оптических деталей: Учебное пособие / Под ред. С.И. Фрейберга. – М.: Гос. Изд-во оборонной промышленности, 1955. – С.465-477.
8. *Мелащенко Н.Ф.* Гальванические покрытия диэлектриков: Справочник. – Мн.: Беларусь, 1987. – 312 с.

Надійшла до редакції 20.02.2014

INVESTIGATIONS OF KINETICS OF CHEMICAL REDUCTION OF SILVER FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON DIELECTRICS

O.A. Beshentseva

Kharkiv National Automobile and Highway University, Kharkiv, Ukraine

One of the important problems of modern physical chemistry and materials science is the chemical deposition of metals on the dielectric surface. Dielectrics with a metal coating are widely used in the automotive, electrical engineering and other industries. In our study, physical and chemical processes of Cu, Sn, and Ag chemical deposition on dielectrics are examined under conditions of hydrodynamic mass transfer in order to establish the possibility of demonstration of the effect which is called hydrodynamic speed limit (HDSL) of chemical metallization. The redox system Co(III)/Co(II) in AgNO₃ solutions shows full-scale manifestation of the effect of hydrodynamic speed limit for the chemical silver metallization on activated dielectric. This entirely confirms our theory on the mechanism of the effect of hydrodynamic speed limit on a rotating sample due to repulsion of charged silver particles from the surface of the dielectric, but not as a result of a successive one-electron charge transfer. The effect of the dispersed phase in a reactor on the character of «silver deposition rate vs. the rotation speed of the sample» dependence was simulated by introducing highly dispersed nanostructured oxides Al₂O₃ or Ta₂O₅ into the system under consideration. The new experimental results obtained can be used for the development of novel technologies of chemical metallization in order to intensify these processes.

Keywords: silver; ammonia complexes; chemical reduction; dielectric; Co(III)/Co(II) system.

REFERENCES

1. Svyrydov V.V., Vorob'eva T.N., Haevskaya T.V., Stepanova L.Y., *Khymicheskoye osazhdeniye metallov yz vodnykh ras-tvorov* [Chemical deposition of metals from aqueous solutions]. Izdatelstvo Universitetskoye, Minsk, 1987. 270 p. (in Russian).
2. Beshentseva O.A., Kaluhyn V.D., Opaleva N.S. Oso-bennosty kinetiki khimicheskogo vosstanovleniia metallov iz ras-tvorov na dielektrikakh v usloviakh kriticheskogo hidrodinamicheskogo rezhyma [The peculiarities of kinetics of metal chemical reduction from solutions on dielectrics under conditions of critical hydrodynamic regime]. *Visnyk Kharkivsk'oho Natsionalnogo Universytetu: Khimiya*, 2005, vol. 12, no. 648, pp. 127-130. (in Russian).
3. Kaluhyn V.D., Beshentseva O.A. Analiz kineticheskikh i energeticheskikh faktorov pri vosstanovlenii metallov v hidrodinamicheskomykh rezhymakh [Analysis of kinetic and energy factors at metal reduction under hydrodynamic regime]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2009, vol. 75, no. 1, pp. 33-37. (in Russian).
4. Beshentseva O.A., Kalugin V.D., Opaleva N.S., Sidorenko O.V. The peculiarities of the kinetics of silver chemical deposition on dielectrics with various technologies of the surface activation. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 1, pp. 16-20.
5. Kaluhyn V.D., Opaleva N.S., Sidorenko O.V., Beshentseva O.A., Effekt hidrodinamicheskogo ogranicheniia skorosti khimicheskogo serebreniia dielektrikov v rastvorakh s obrazovani-em dispersii v objeme reaktora [The phenomenon of hydrodynamic rate limitation of chemical silver deposition on dielectrics in solutions with the formation of dispersion in the bulk of reactor]. *Proceedings of VI International Conference «Fizyko-khimichni formuvannya i modyfikatsiyi mikro- ta nanostruktur»*. Ukraine, Kharkiv, 2012, pp. 9-14. (in Russian).
6. Shalkauskas M., Vashkylis A., *Khimicheskaiya metallizatsiya plastmass* [Chemical metallization of plastics]. Khimiya, Leningrad, 1985. 144 p. (in Russian).
7. Ardamatskiy A.L., *Izgotovleniye opticheskikh detaley* [Preparation of optical details]. Ed. Freyberha S.Y. Gos. Izdatel'stvo obronnoy promyshlennosty, Moscow, 1955. pp. 465-477. (in Russian).
8. Melashchenko N.F., *Gal'vanicheskie pokrytiya dielektrikov: Spravochnik* [Electrodeposits on dielectrics: reference book]. Belarus', Minsk, 1987. (in Russian).