

УДК 544.41:544.344:544.43

ПРОЯВ ГДОШ-ЕФЕКТУ В ПРОЦЕСАХ ХІМІЧНОГО ВІДНОВЛЕННЯ СРІБЛА З ВОДНИХ АМІАЧНИХ РОЗЧИНІВ НА ДІЕЛЕКТРИКАХ

О. Бешенцева

*Харківський національний автомобільно-дорожній університет,
вул. Петровського, 25, 61002 Харків, Україна,
e-mail: beshentseva_o.a@mail.ru*

У розчинних системах хімічного посріблення діелектрика (скло) з використанням різноманітних відновників (інвертований цукор, К-На-тарtrat) експериментально виявлено, що процес відбувається з утворенням в об'ємі розчину дисперсного осаду срібла та продуктів окиснення відновника. У системі, що містить Ox-Red систему Co(II)/Co(III) як відновник, процес відбувається за автокаталітичним механізмом, без осадження металу в об'ємі розчину. У цій системі вперше доведено можливість повного прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості металізації активованого обертого зразка внаслідок відштовхування однозарядних частинок срібла від поверхні діелектрика, а не послідовного одноелектронного переходу.

Ключові слова: срібло, аміачні комплекси, хімічне відновлення, діелектрик, Co(II)/Co(III)-підсистема.

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

Особливе значення процеси хімічної металізації діелектриків мають у виробництві друкованих плат – основі електронних приладів та радіотехнічних виробів. Також відомо, що одним зі способів інтенсифікації хімічних процесів є перемішування в рідких середовищах (створюються ліпші умови для підведення реагентів у зону реакції) [1]. Тому ми вивчили фізико-хімічні закономірності процесів хімічного осадження металів на діелектриках за умов гідродинамічного масоперенесення.

Виявлений 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 ($\omega_{\text{крит}}$), за якої швидкість хімічної металізації починає дорівнювати нулю, отримав у нас подальший розвиток [3–5].

Ефект ГДОШ осадження металів уточнено та перевірено на системах хімічного відновлення олова з лужних станітних розчинів та міді з лужних тарtratних розчинів на діелектриках (Д) за реакціями, що відбуваються згідно з рівняннями:



Для систем хімічної металізації Д виявлено, що за умов 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 ($V_{\text{Me}}, \tau_{1/2}$), фізичних ($F_{\text{зв}}, F_{\text{ц}}, q$) та гідродинамічних (Re, Te) параметрів у системах хімічної металізації засвідчили, що найбільш вірогідним поясненням фізико-хімічної природи ефекту ГДОШ зі збільшенням кутової швидкості на обертальному циліндричному зразку є визначене співвідношення відцентрової сили та сили зв'язку, які діють на реакційно-активні частинки в міжфазовому шарі.

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

Водночас можливе інше пояснення ефекту ГДОШ. У разі двовалентних іонів металів можуть відбуватися процеси часткового відновлення згідно з реакцією $\text{Me}^{2+} + e = \text{Me}^+$. Іони Me^+ в розчині не утворюють металевого осаду і не фіксовані ні візуально, ні гравіметрично на Д-зразку.

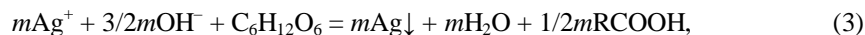
Для спростування таких уявлень ми провели подальше дослідження в системі хімічного відновлення аміачних комплексів однозарядних іонів срібла Ag^+ за наявності різних відновників (К-Na-тарtrat, інвертований цукор та ін.).

Об'єктами дослідження слугували циліндричні скляні пробірки (марка скла СТ-30) довжиною 0,08 м і діаметром 0,01 м. Поверхню Д-зразків готували за різними методиками [6, 7]. За методикою [6]: знежирені та очищені зразки зі скла на 5–10 хв занурювали в концентрований розчин HNO_3 ; потім промивали в проточній воді, протирали ватю з 20%-розчином NaOH ; на 3 хв опускали в розчин $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20 г/л) + HCl ($d = 1,1$; 40 мл/л); 2 хв промивали в дистильованій воді при 60 °С та 2 хв – у дистильованій воді при 20 °С; витримували на повітрі 0,5 хв; потім проводили процес сріблення. За методикою [7]: знежирені та очищені скляні зразки опускали в розчин HNO_3 ($d = 1,4$) на 5–10 хв; ополіскували в проточній воді; протирали ватю з 20 % розчином NaOH та знову промивали в проточній воді; на декілька секунд опускали в 0,1 % розчин $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; промивали в дистильованій воді та зберігали в ній до проведення сріблення.

Реакцію хімічного осадження срібла проводили в скляному реакторі зі сталем об'ємом (100 мл) розчинів різного складу хімічного сріблення. Температура процесу хімічного відновлення срібла становила 293 К. Час у всіх дослідах дорівнював 600 с. Маса осажденного срібла становила 0,002–0,005 г. Зважування проводили на терезах АДВ-200М 2 кл. з точністю 0,0001 г. За результатами гравіметрії зразків до та після досліду розраховували швидкість хімічного сріблення і товщини Ag -шару. За заданих параметрів дослідження проводили не менше п'яти разів (збіжність задовільна, відносна помилка – до 0,5 %). Розчини готували з реактивів кваліфікації “ч. д. а.” або “х. ч.” на дистильованій воді.

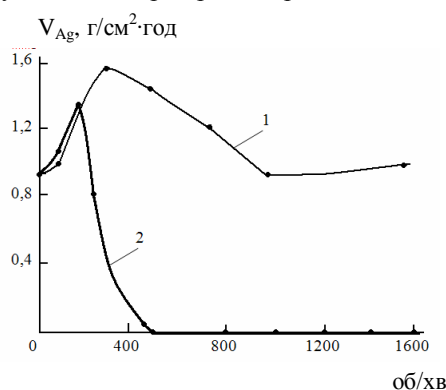
Результати виконаних експериментів показані на рисунку.

Склади розчинів хімічного сріблення для дослідження обрано з [1, 7]. Згідно з уявленнями авторів [1, 7], у системах розчинів сріблення 1 та 2 процес хімічного відновлення відбувається за неавтокаталітичним механізмом:



де $m = f([\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6] / [\text{Ag}^+])$ та може набувати значення від 2 до 12.

Аналіз отриманих даних засвідчив, що у разі хімічного відновлення Ag^+ -іонів виявлено класичну дифузійну ділянку залежностей $V_{\text{Ag}}-\omega$ (крива 1). Після досягнення максимуму на цих залежностях спостерігають зниження швидкості хімічної металізації, проте в інтервалі $\omega = 900-1000$ об/хвил простежується стабілізація швидкості металізації з виходом на плато. У цьому разі на обертовому зразку утворюються дуже тонкі шари срібла, практично наношари $(60-200) \cdot 10^{-9}$ м.



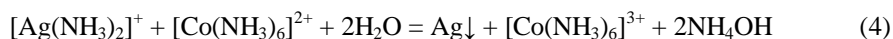
Вплив швидкості обертання зразка ω на швидкість осадження срібла V_{Ag} в різних розчинах хімічного сріблення: 1 – розчин 1: $\text{AgNO}_3 - 0,088$ моль/л, NH_4OH (25 %) – 75 мл/л, $\text{NaOH} - 0,375$ моль/л, інвертований цукор – 0,041 моль/л; 2 – розчин 2: $\text{AgNO}_3 - 0,029$ моль/л, $\text{NH}_3 - 2$ моль/л, $\text{NH}_4\text{HSO}_4 - 0,5$ моль/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,15$ моль/л.

З аналізу даних рисунка випливає, що ефект ГДОШ простежується в обмеженому інтервалі значень $\omega = 300-900$ об/хв. Зроблено припущення, що вирішальне значення для ефекту ГДОШ має підвищення концентрації електроактивних частинок у реакційному шарі завдяки утворенню дрібнодисперсного осаду срібла і дрібнодисперсних продуктів окиснення відновника як в об'ємі і зі стінками реактора, так і з осадом срібла на Д-зразку.

Також висловлено припущення, що ефект ГДОШ повністю виявиться, якщо $\tau_{\text{досл}} < \tau_{\text{інд}}$ ($\tau_{\text{досл}}$ – час дослідження, $\tau_{\text{інд}}$ – індукційний період – час початку активного процесу колоїдоутворення в об'ємі розчину за умови конвективного перенесення). Проте в умовах, коли $\tau_{\text{досл}} < \tau_{\text{інд}}$, виявити візуально колоїдоподібний стан системи хімічного сріблення неможливо, тому процеси утворення колоїдних частинок відбуваються на нанорівні, що не піддається візуальній фіксації. Такі процеси необхідно контролювати за допомогою спеціальних оптичних методів.

Подальші дослідження системи хімічного сріблення діелектриків були зумовлені прагненням домогтися, щоби в об'ємі розчину і на стінках реактора протягом усього дослідження не відбувалося процесів утворення продуктів відновлення. Зазначеним умовам відповідає система хімічного сріблення, що містить аміачні розчини Co(II) , тому що йони Co(II) (розчин 3) у цих розчинах утворюють

стійкі комплекси типу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, тому потенціал стандартної окисно-відновної системи $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$, який дорівнює $+1,84 \text{ В}$, різко зміщується в бік менших значень. У цьому випадку реакція відновлення срібла відбувається лише на поверхні активованого Д за автокаталітичним механізмом відповідно до рівняння:



Експериментальна перевірка стабільності цієї системи металізації засвідчила, що осадження срібла відбувається в перші 30 хв після зливання розчинів відновника та окисника, потім забарвлення розчину від малиново-червоного переходить до темно-коричневого, після чого швидкість відновлення різко зменшується та дорівнює нулю після 2 год стояння.

Зазначимо, що явища зміни кольору розчину та різкого зменшення швидкості осадження срібла абсолютно подібні за кількісними показниками під час проведення досліду з однієї порції розчину та для знову приготовлених порцій розчинів для кожного значення часу спостереження.

Отже, експериментально доведено, що в розчинних системах хімічного відновлення срібла з використанням різноманітних відновників (інвертований цукор, К-На-тарtrat) процес відбувається з утворенням в об'ємі розчину дисперсного осаду срібла та продуктів окиснення відновника. Унаслідок цього на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$ з'являються плато. У системі, яка містить окисно-відновну систему $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ як відновник, процес відбувається за автокаталітичним механізмом, без осадження металу в об'ємі розчину. У цій системі вперше виявлено можливість повного прояву ефекту ГДОШ металізації активованого Д.

Результати повністю підтверджують наші уявлення про механізм ефекту ГДОШ на обертовому Д-зразку внаслідок відштовхування однозарядних частинок срібла від поверхні Д, а не внаслідок 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 в ході розробки нових технологій хімічної металізації з метою інтенсифікації цих процесів; для впровадження нових конструктивно-технічних рішень з метою здешевлення виробництва апаратури, машин, предметів широкого вжитку; як інструмент моделювання процесів гідродинаміки на міжфазових межах метал/розчин.

1. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов / под 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 // Вісн. Харків. ун-ту. 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. 2009. Т. 75. №1. С. 33–37.

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 // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. Vol. 46. N 1. P. 16–20.
5. *Калугин В. Д., Опалева Н. С., Сидоренко О. В., Бешенцева О. А.* Эффект гидродинамического ограничения скорости химического серебрения диэлектриков в растворах с образованием дисперсий в объеме реактора // *Фізико-хімічні формування і модифікації мікро- та наноструктур: VI міжнар. наук. конф., 10-12 жовтня 2012 р.:* зб. статей. Харків: МОНМС та НАНУ, 2012. С. 9–14.
6. *Шалкаускас М., Вашкалис А.* Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. – 144 с.
7. *Ардамацкий А. Л.* Изготовление оптических деталей: учебное пособие / под ред. С. И. Фрейберга. М.: Гос. Изд-во оборонной промышленности, 1955. С. 465–477.

MANIFESTATION OF HDSL-EFFECTS IN THE CHEMICAL REDUCTION OF SILVER FROM AQUEOUS AMMONIA SOLUTIONS ON DIELECTRICS

O. Beshentseva

*Kharkov National Automobile and Highway University,
Petrovskogo Str., 25, 61002, Kharkov, Ukraine,
e-mail: beshentseva_o.a@mail.ru*

One of the important problems of modern physical chemistry and materials science is a chemical metal deposition on the surfaces of materials with different levels of conductivity. Solid dielectrics with a metal coating is widely used in the automobile production, in radio and other industries. Of particular importance to the process of chemical metallization of dielectrics are in the manufacture of printed circuit boards – based electronic devices and radio wares. Standing before the effect of hydrodynamic speed limit (HDSL) in the chemical tin deposition on dielectrics for disproportionation, the essence of which is to achieving critical velocity mixing a solution in which the rate of a chemical metallization begins to be zero in our study received further development. The analysis of the experimental and calculated kinetic dependencies (V_{Me} , $\tau_{1/2}$), physical (F_b , F_c , q) and hydrodynamic (Re , Te) parameters in systems of chemical metallization showed that the most likely explanation for the physical and chemical nature of the HDSL-effect with increasing rotational angular velocity in a cylindrical sample is determined by the ratio of the centrifugal force and the coupling acting on the reaction-active particles in the interfacial layer. Meanwhile, another possible explanation of the HDSL-effect. If divalent Me-ions can flow processes partial recovery. Me^+ ions in solution do not form a metallic precipitate and not fixed either visually or gravimetrically in the sample. Therefore, we conducted further research into the chemical recovery system ammonia complexes of singly charged silver ions Ag^+ in the presence of various reducing agents (K-Na-tartrate, inverted sugar). In solutions of $AgNO_3$ redox-system Co(II)/Co(III) for the first time the possibility of a full manifestation of the HDSL-effect metallization activated dielectric, which fully confirms our understanding of the mechanism of the HDSL-effect on a rotating sample due to repulsion uncharged silver particles on the surface of the dielectric, and not the result of consistent

single-electron aqueous transition. Based on the results of chemical silvering studied in the presence of a redox system Co(II)/Co(III) on activated dielectric by autocatalytic mechanism without metal deposition in the bulk solution. These new experimental results of a study of the kinetics of chemical deposition of silver on dielectrics can be used in the development of new technologies of chemical metalization in order to intensify these processes; to introduce new structural and technical solutions to reduce the cost of production equipment, machines, articles of wide consumption; as a tool for modeling hydrodynamic processes at interfaces within the metal / solution.

Key words: silver, ammonia complexes, chemical reduction, dielectric, Co(II)/Co(III)-subsystem.

Стаття надійшла до редколегії 10.02.2015

Прийнята до друку 30.03.2015