

В.Д.Калугін, В.В.Лук'янченко, Н.С.Опалєва, О.В.Сидоренко, О.А.Бешенцева

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЯВУ ЕФЕКТУ ГІДРОДИНАМІЧНОГО ОБМЕЖЕННЯ ШВИДКОСТІ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА В РОЗЧИНАХ З РІЗНИМИ ВІДНОВЛЮВАЧАМИ

У розчинах AgNO_3 з окисно-відновною системою $\text{Co(II)} / \text{Co(III)}$ встановлено повномасштабний прояв ефекту гідродинамічного обмеження швидкості (ГДОШ-ефект) хімічного відновлення срібла ($V_{\text{Ag}}=0$) на активованій поверхні діелектрика Д (скло). Ефект впливу дисперсної фази в реакторі на характер залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ (ω — швидкість обертання Д-зразка) промодельовано шляхом введення в систему наноструктурних високодисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 . У присутності оксидів на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ спочатку формується плато, яке тільки при більш високих значеннях ω приводить до ситуації повного прояву ефекту ГДОШ ($V_{\text{Ag}}=0$).

ВСТУП. Вплив природи та концентрації відновника на індукційний період і швидкість хімічного відновлення субмікро- і наночарів срібла в стаціонарному і гідродинамічному режимах з лужно-аміачних розчинів викладено в роботах [1, 2]. Експериментально встановлено [2], що менш глибокий прояв ГДОШ-ефекту, тобто вихід системи на більш низьке плато (після максимуму на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$) спостерігається за умов $\tau_{\text{досл}} < \tau_{\text{інд}}$ ($\tau_{\text{досл}}$ — час дослід; $\tau_{\text{інд}}$ — індукційний період — час початку активного процесу колоїдоутворення в об'ємі розчину в умовах конвективного перенесення). Проте досягти повного прояву ГДОШ-ефекту хімічного осадження срібла ($V_{\text{Ag}}=0$) навіть у цих умовах не вдається, оскільки при $\omega > 0$ прискорюються процеси утворення в об'ємі реактора колоїдоподібних частинок, які візуально виявити важко. Між тим колоїдні структури, утворені в умовах гідродинамічного режиму хімічного осадження, можуть ефективно збільшувати концентрацію Ag^+ -іонів у міжфазному шарі, на межі каталітична поверхня/розчин, і таким чином підвищувати рівень плато на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ і навіть приводити до практичної відсутності ГДОШ-ефекту.

З урахуванням сказаного і беручи наше припущення про причини часткового прояву ГДОШ-ефекту в аміачно-лужних розчинах хімічного сріблення, для досягнення мети роботи реалізовані два напрями дослідження: 1) на основі літературного пошуку обґрунтовано вибір системи хімічного осадження срібла, в якій не відбуваються процеси колоїдоутворення [3]; 2) експериментально виконано моделювання умов

зниження рівня прояву ГДОШ-ефекту за рахунок введення в систему індиферентних по відношенню до компонентів розчину мікрочастинок різних оксидів металів, які функціонували б так само, як і колоїдні частинки, що містять Ag^+ .

Завданням дослідження був комплексний експериментальний опис різноманітних видів електродних розчинних систем хімічного осадження срібла (з різними відновниками), в яких спостерігаються або повністю відсутні процеси колоїдоутворення в об'ємі, на стінках реактора і діелектричних (неактивованих) зразках. У разі повної відсутності факторів, що викликають частковий прояв ГДОШ-ефекту, на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$ повинно спостерігатися (після $V_{\text{Ag}}^{\text{max}}$) закономірне зниження V_{Ag} до нуля. В цих умовах підтверджується наше припущення про причини часткового прояву ГДОШ-ефекту в системах сріблення з некаталітичним механізмом розряду Ag^+ -іонів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Кінетика хімічного осадження срібла на діелектричних (Д) зразках у стаціонарному і гідродинамічному режимах ($V_{\text{Ag}}-\omega$, $\delta_{\text{Ag}}-\omega$) розрахована за даними гравиметрії. Д-зразки (скляні пробірки) готували за методикою [1, 2]. Повноту реакції відновлення Ag^+ -іонів контролювали за методиками [2, 4]. Час хімічного осадження срібла становив 600 с. Відносна помилка при розрахунках V_{Ag} не перевищувала 1.0—1.5 %. Кваліфікація реактивів та ж, що і в роботах [1—3]. Розчини готували на бідистильованій воді.

Результати експериментального дослідження різних систем хімічного осадження срібла (з

різними відновниками) представлені комплексно в таблиці, де подано повний опис поведінки систем хімічного сріблення (склад, V_{Ag} , δ , $\tau_{інд}$, якість покриття, наявність колоїдної фази в розчині і характеристика $V_{Ag}-\omega$). Згідно з

отриманими експериментальними даними (таблиця) встановлена однозначна залежність між $\tau_{інд}$, наявністю осаду в об'ємі розчину та присутністю плато на залежності $V_{Ag}-\omega$. В умовах $\tau_{інд} < \tau_{досл}$ в усіх системах в об'ємі утворюється нова фаза

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

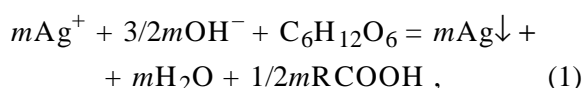
Номер розчину	Склад розчинів*	C, моль/л (мл/л)	V_{Ag} , мг/(см ² -год)	δ , мкм	$\tau_{інд}$, с	Якість Ag-покриття на Д-зразку	Осад **	Плато ***
1	AgNO ₃	0.088	0.64	0.10	2-3	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	Інвертований цукор	0.041						
2	AgNO ₃	0.088	0.58	0.09	3.0	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	C ₂ H ₅ OH	5.426						
3	AgNO ₃	0.088	0.34	0.050	13-15	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	Інвертований цукор	0.008						
4	AgNO ₃	0.029	0.31	0.050	8-10	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	Інвертований цукор	0.008						
5	AgNO ₃	0.029	0.08	0.050	900-1020	Блакитнувате, тонке, серпанкове, плямами	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(75)						
	NaOH	0.375						
	5 %-й спиртовий розчин йоду	(0.05)						
6	AgNO ₃	0.088	0.83	0.13	50-60	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(15)						
	NaOH	0.375						
	Глюкоза	0.028						
7	AgNO ₃	0.029	0.32	0.09	480-600	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(15)						
	NaOH	0.375						
	Глюкоза	0.028						
8	AgNO ₃	0.059	0.50	0.08	480-500	Світло-сіре, блискуче, суцільне	+	+
	NH ₄ OH (25 %)	(15)						
	NaOH	0.175						
	KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.04						

Продовження таблиці

Номер розчину	Склад розчинів*	C, моль/л (мл/л)	V_{Ag} , мг/(см ² ·год)	δ , мкм	$\tau_{інд}$, с	Якість Ag-покриття на Д-зразку	Осад **	Плато ***
9	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH Na ₂ S ₂ O ₃ KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.059 (15) 0.175 0.067 0.040	0	0	64800–68400	За 600 с дослідження покриття Ag немає	–	–
10	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, суцільне, тонке	+	+
11	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.029 (12) 0.125 0.028	0.20	0.03	1500	Світло-сіре, блискуче, суцільне, тонке	+	+
12	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.029 (12) 0.125 0.021	0.20	0.023	1500	Світло-сіре, блискуче, суцільне, тонке	+	+
13	AgNO ₃ NH ₄ OH (25 %) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0.023 (12) 0.100 0.007	0.10	0.01	>3600	Світло-сіре, суцільне, тонке, матове	+	+
14	AgNO ₃ NH ₃ NH ₄ HSO ₄ CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.029 2 0.50 0.15	0.50	0.078	>10800	Блискуче, суцільне, світло-сіре з коричневим відтінком	–	–

* У розчинах 1–5 відновник (розчин Б) — інвертований цукор, 6–7 — глюкоза, 8–13 — KNa-виннокислий, 14 — CoSO₄; співвідношення об'ємів розчинів А/Б: 1–5 — 2:1, 6–14 — 1:1; ** наявність осаду в об'ємі розчину та на стінках реактора (+), відсутність (–); *** наявність плато на залежностях V_{Ag} — ω у гідродинамічному режимі (+), відсутність (–).

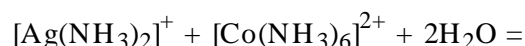
осаду з продуктів відновлення Ag⁺-іонів і окислення молекул відновника (розчини 1–13). У цих випадках обов'язково на залежностях V_{Ag} — ω спостерігається характерне плато. Деякі склади розчинів хімічного сріблення були вибрані з робіт [4, 5]. Згідно з уявленнями авторів [4, 5] про механізм в системах 1–7 (таблиця) процес відновлення реалізується за неавтокаталітичним механізмом відповідно до рівняння:

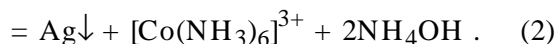


де $m = f([C_6H_{12}O_6] / [Ag^+])$ і може приймати значення від 2 до 12.

Аналогічно здійснюється процес відновлення срібла і в системах 8–13 (таблиця).

У разі розчину 14 (з системою [Co(NH₃)₆]²⁺/ [Co(NH₃)₆]³⁺ в якості відновника) виявляється термодинамічно можливою реакція відновлення Ag⁺, яка локалізується тільки на поверхні активованого Д і відбувається за автокаталітичним механізмом відповідно до рівняння:





Під час порівняння результатів систем 1–13 з 14, що характеризуються присутністю плато (1–13) і відсутністю його (14), слід припустити, що в разі розчинної системи 14 ГДОШ-ефект (після проходження $V_{\text{Ag}}^{\text{max}}$) повинен виявлятися повністю ($V_{\text{Ag}} = 0$). Справедливість цього затвердження показана нижче.

Виникнення плато на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$ у системах 1–13 може бути пов'язано з ефектом підвищення концентрації відновлених Ag^+ -частинок в об'ємі розчину. У цьому випадку частота зіткнень їх з поверхнею обертового Д-зразка збільшується, а, отже, зростає і концентрація як Ag^+ -іонів, так і молекул відновника в міжфазному реакційному шарі.

З урахуванням сказаного слід припустити, що зі збільшенням обсягу (діаметра) реактора концентрація Ag^0 -частинок в міжфазному шарі повинна зростати, а, отже, має спостерігатися і під-

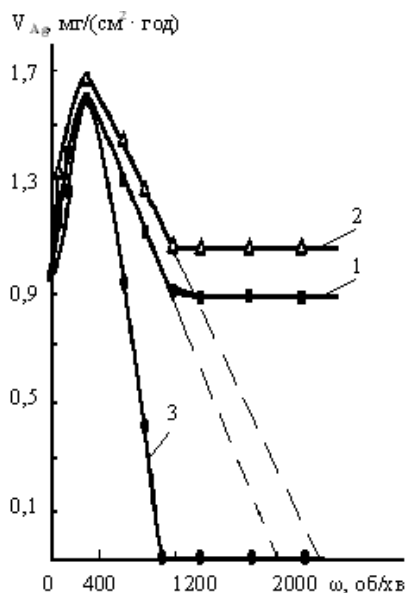


Рис. 1. Вплив об'єму розчину в реакторі на характер залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$. Склад розчинів активування, моль/л: а — сенсibiliзація: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0.09$; $\text{HCl} - 1.20$; б — активування: $\text{PdCl}_2 - 0.002$; $\text{HCl} - 0.04$. Склад розчину хімічного сріблення, моль/л: $\text{AgNO}_3 - 0.09$; $\text{NaOH} - 0.38$; $\text{NH}_4\text{OH} - 1.95$; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (інвертований цукор) — 0.042. Об'єм розчину реактора, л: 1, 3 — 0.10; 2 — 0.25. $\tau_{\text{до сл}} = 600$ с, $T = (286 \pm 3)$ К. Крива 3 — гіпотетична залежність за відсутності дисперсної фази в об'ємі реактора.

вищення плато. На рис. 1 представлені результати експериментальної перевірки даного підходу до вивчення природи плато на залежностях $V_{\text{Ag}}-\omega$. Виявилось, що зі збільшенням об'єму розчину в реакторі в 2.5 раза (діаметра — в 1.75 раза) плато на залежності $V_{\text{Ag}}-\omega$ підвищується з 0.85 до 1.05 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{год})$, тобто на 25 % по відношенню до меншого об'єму реактора, а перехід на плато спостерігається при більш високих значеннях ω , які визначені за точками перетину дотичних спадаючих ділянок залежностей $V_{\text{Ag}}-\omega$ після досягнення $V_{\text{Ag}}^{\text{max}}$. Для малого реактора $\omega_{\text{крит}} = 1800$ об/хв, для реактора більшого діаметра $\omega_{\text{крит}} = 2100$ об/хв. Між тим, вихід на плато для обох об'ємів реакторів спостерігається в одному і тому ж діапазоні ω (920—1000 об/хв).

Таким чином, на основі результатів прямого експерименту встановлено, що в реакторі більшого об'єму утворюється більша кількість нанодисперсних частинок срібла, які забезпечують більш високу концентрацію частинок типу Ag_2^+ ($\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+$) і $\text{Ag}^0 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ у реакційному шарі (при $\omega > \omega(V_{\text{Ag}}^{\text{max}})$), у результаті плато для реактора з великим об'ємом розчину буде вищим, ніж плато для реактора з меншим об'ємом розчину (за умов постійності поверхні осадження Ag на Д-зразку, тобто при завантаженні Д-зразка в розчин на постійну висоту).

У зв'язку з висловленими уявленнями про механізм підвищення плато зі збільшенням об'єму розчину в реакторі в системах хімічного сріблення діелектриків за неавтокаталітичним механізмом нами зроблена спроба промоделювати функціональні властивості нанодисперсій срібла в об'ємі реактора і вплив дисперсної фази на динаміку хімічного відновлення в активній реакційній зоні. Для цього в розчинну систему сріблення на основі Ох-Red-системи $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ вводили адекватні (отриманню срібла в об'ємі розчину системи 1 (таблиця)) кількості високодисперсних хімічно індиферентних оксидів Al (Al_2O_3) або Ta (Ta_2O_5). Результати цих досліджень ($V_{\text{Ag}}-\omega$ та $\delta_{\text{Ag}}-\omega$) представлені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, а (крива 1), в чистому розчині спостерігається повний прояв ГДОШ-ефекту (при $\omega = 500$ об/хв $V_{\text{Ag}} = 0$), при цьому так само змінюється характер покриттів (рис. 2, б, крива 1). Товщини осадів срібла в інтервалі

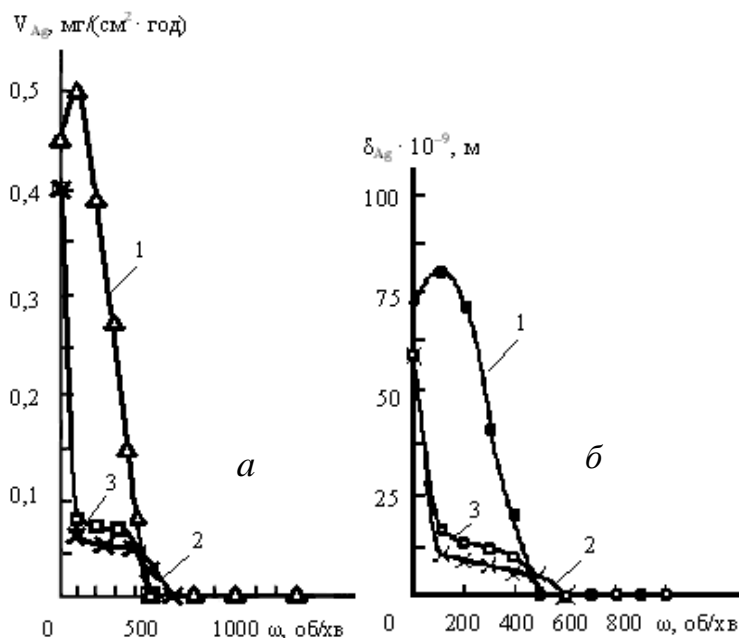


Рис. 2. Характер зміни залежностей V_{Ag} — ω (а) та δ_{Ag} — ω (б) у присутності в розчині дисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 . Склад розчинів, моль/л: 1 — $AgNO_3$ — 0.03; NH_4OH — 2.00; NH_4HSO_4 — 0.50; $CoSO_4$ — 0.15; 2 — розчин 1 + (Al_2O_3 — 0.032); 3 — розчин 1 + (Ta_2O_5 — 0.0072). $\tau_{досл} = 600$ с, $T = (298 \pm 3)$ К.

швидкості осадження змінюються в межах $(75 - 5) \cdot 10^{-9}$ м.

При введенні високодисперсної індиферентної фази Al_2O_3 або Ta_2O_5 у розчин сріблення спостерігається спад V_{Ag} з 0.4 до 0.050 і 0.075 $mg/(cm^2 \cdot год)$ відповідно (рис. 2, а, криві 2, 3), після чого для обох оксидів має місце плато в інтервалі $\omega = 100 - 400$ об/хв, а потім — спад V_{Ag} до нуля (аж до 800—1000 об/хв). Специфіка різкого спаду V_{Ag} (без ділянки конвективного підйому) з переходом на плато може бути пов'язана з миттєвим відновленням Ag^+ -іонів на поверхні дисперсних оксидів, залишкова концентрація їх у розчині в подальшому і визначає наявність плато, яке зникає при $\omega > 400$ об/хв у зв'язку з практичною відсутністю Ag^+ -іонів у розчині.

На основі цих експериментів приходимо до висновку про те, що наявність в реакторі дисперсної фази, частинки якої здатні адсорбувати спочатку атоми Ag^0 , а в подальшому частинки Ag^+_2 ($Ag^+ + Ag^0$), а вже потім ці утворення у вигляді $Me_xO_y \cdot Ag^+_{2адс}$ і $Me_xO_y \cdot Co^{2+}_{адс}$ за раху-

нок гідродинамічного перенесення в реакційну зону (на активовану поверхню Д) можуть підтримувати процес на рівні V_{Ag} , визначеному величиною плато, поки концентрація окислювача або відновника не виявиться рівною нулю. В результаті при $V_{Ag} = 0$ і спостерігається повномасштабний (хоча і через плато) прояв ГДОШ-ефекту. Цілком подібно залежностям V_{Ag} — ω змінюються товщини осадів срібла (δ_{Ag} — ω) (рис. 2, б, криві 2, 3).

ВИСНОВКИ. Експериментально встановлено, що в розчинних системах хімічного сріблення з використанням різних відновників (глюкоза, інвертований цукор, К-На-тарtrat) процес здійснюється з утворенням в об'ємі реактора дисперсного осаду срібла і продуктів окислення Red. Частинки дисперсного осаду здатні додатково транспортувати, за рахунок гідродинамічного переносу (при інтенсивному перемішуванні), в реакційну зону (на активовану поверхню Д) адсорбовані частинки Ag^+ і Red. Внаслідок цього на залежностях V_{Ag} — ω з'являються (після досягнення V_{Ag}^{max}) плато,

паралельні осі ω ($V_{Ag} = const$). Природу плато перевірено в системах сріблення Д, в яких процес здійснюється за автокаталітичним механізмом, тобто тільки на активованій поверхні, в розчинах, що містять в якості відновника Ox-Red-систему Co(II)/Co(III). Нами встановлено, що в цьому випадку процес відновлення Ag відбувається лише на поверхні активованого діелектрика, а в об'ємі реактора протягом усього часу досліду відсутня дисперсно-колоїдна фаза. Встановлено, що в цих розчинах на залежностях V_{Ag} — ω немає плато і спостерігається повномасштабний ГДОШ-ефект ($V_{Ag} = 0$ при $\omega \geq \omega_{крит}$; $\omega_{крит}$ спостерігається при V_{Ag}^{max}). Специфічність впливу дисперсної фази в реакторі на характер V_{Ag} — ω підтверджена шляхом моделювання утвореної фази — введенням в систему, в якій відсутній процес фазоутворення в об'ємі, наноструктурних, високодисперсних оксидів Al_2O_3 або Ta_2O_5 . Встановлено, що в присутності цих оксидів на залежностях V_{Ag} — ω після різкого спаду V_{Ag} формується залишкове плато, яке ті-

льки при більш високих ω приводить до ситуації повномасштабного прояву ГДОШ-ефекту ($V_{Ag}=0$). Результати досліджень у системі сріблення Д повністю підтверджують наші уявлення про механізм ГДОШ-ефекту на обертовому Д-зразку, який проявляється внаслідок динамічного відцентрового відштовхування однозарядних електроактивних частинок Ag^+ від поверхні Д, а не в результаті послідовного одноелектронного переходу, як це можна було б представити в разі хімічного відновлення Me^{n+} , де $n \geq 2$.

РЕЗЮМЕ. В растворах $AgNO_3$ с окислительно-восстановительной системой $Co(II)/Co(III)$ установлено полное проявление эффекта гидродинамического ограничения скорости (ГДОС-эффект) химического восстановления серебра ($V_{Ag}=0$) на активированной поверхности диэлектрика Д (стекло). Эффект влияния дисперсной фазы в реакторе на характер $V_{Ag}-\omega$ (ω – скорость вращения Д-образца) промоделирован путем введения в систему наноструктурных высокодисперсных оксидов Al_2O_3 или Ta_2O_5 . В присутствии оксидов на зависимости $V_{Ag}-\omega$ сначала формируется плато, которое только при более высоких значениях ω приводит к ситуации полного проявления эффекта ГДОС ($V_{Ag}=0$).

Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна

SUMMARY. In solutions of $AgNO_3$ with redox system $Co(II)/Co(III)$ set full manifestation of the effect of hydrodynamic speed limit (HDSL-effect) of the chemical recovery of silver ($V_{Ag}=0$) on activated dielectric surface D (glass). The effect of dispersed phase in the reactor to the nature $V_{Ag}-\omega$ (ω -speed D -type) simulated by the introduction of the system fine nanostructured oxides Al_2O_3 and Ta_2O_5 . In the presence of oxides depending on $V_{Ag}-\omega$ shaped plateau that only at higher values of ω leads to a situation of full manifestation of the effect HDSL ($V_{Ag}=0$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Калугин В.Д., Бешенцева О.А., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. // 36. наук. праць Міжнар. наук. конф. "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". -Харків: НФТЦ МОН і НАН України, 2009. -Т. 2. -С. 462—466.
2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. и др. // 36. наук. праць Міжнар. наук. конф. "Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур". -Харків: НФТЦ МОН і НАН України, 2010. -Т. 1. -С. 284—288.
3. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. и др. // XVIII Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доп. -Харків, 27.06.2011—01.07.2011 р., ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2011. -С. 245.
4. Свиридов В.В., Воробьева Н.Т., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В.Свиридова. - Минск: "Университетское", 1987.
5. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков: Справочник. -Минск: Беларусь, 1987.

Надійшла 06.07.2012