

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И МИКРОДИСПЕРСНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОБЪЁМЕ РЕАКТОРА НА ЭФФЕКТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА

В.Д. Калугин^{1,2}, Н.С. Опалева¹, О.В. Сидоренко³, М.В. Кустов², А.О. Бородкина¹

¹Научно-исследовательский институт химии

Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина

Украина

²Национальный университет гражданской защиты Украины

³Харьковский национальный педагогический университет им. Г.С. Сковороды

Украина

Поступило в редакцию 25.09.2012

Получены новые результаты исследования влияния состава растворов и процесса образования микродисперсной металлической фазы в объёме реактора на эффект полного ($V_{Ag} = 0$) или частичного ($V_{Ag} > 0$) гидродинамического ограничения скорости (ГДОС-эффект) химического осаждения серебра в условиях интенсивного перемешивания. Установлено, что полномасштабное проявление ГДОС-эффекта ($V_{Ag} = 0$) наблюдается только при отсутствии в растворной системе дисперсных носителей (наночастиц Ag), способных в режиме гидродинамического переноса дополнительно доставлять электроактивные частицы (Ag_2^+ и $Ag \cdot C_6H_{12}O_6$) в зону окислительно-восстановительного процесса.

Ключевые слова: химическое серебрение, диэлектрик, составы растворов, кинетика, дисперсная фаза, гидродинамика, ГДОС-эффект.

Отримано нові результати дослідження впливу складу розчинів і процесу утворення мікродисперсної металевої фази в об'ємі реактора на ефект повного ($V_{Ag} = 0$) або часткового ($V_{Ag} > 0$) гідродинамічного обмеження швидкості (ГДОШ-ефект) хімічного осадження срібла в умовах інтенсивного перемішування. Встановлено, що повномасштабний прояв ГДОШ-ефекту ($V_{Ag} = 0$) спостерігається тільки при відсутності в розчинній системі дисперсних носіїв (наночастиць Ag), здатних у режимі гідродинамічного переносу додатково доставляти електроактивні частки (Ag_2^+ та $Ag \cdot C_6H_{12}O_6$) у зону окислювально-відновного процесу.

Ключові слова: хімічне сріблення, диелектрик, складу розчинів, кінетика, дисперсна фаза, гідродинаміка, ГДОШ-ефект.

The new results of research of solutions structure and process of a microdisperse metal phase formation in reactor volume on effect full ($V_{Ag} = 0$) or partial ($V_{Ag} > 0$) hydrodynamic restriction speeds (HDRS-Effect) of chemical sedimentation of silver in the conditions of intensive hashing are received. It is established that full-scale display of HDRS-Effect ($V_{Ag} = 0$) is observed only at absence in solutions system of disperse carriers (nanoparticle Ag), capable in modes of hydrodynamic transfer additionally to deliver electroactive particles (Ag_2^+ and $Ag \cdot C_6H_{12}O_6$) in a zone of oxidation-reduction process.

Keywords: chemical silvering, dielectric, composition of solutions, kinetics, disperse phase, hydrodynamics, HDRS-Effect.

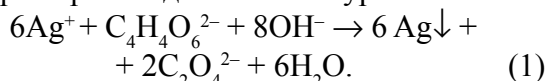
ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами установлено [1] явление частичного проявления эффекта ГДОС при разряде Ag^+ -ионов в щелочно-аммиачных растворах химического серебрения. Предположено, что он (эффект ГДОС) полностью проявится при условии, когда $\tau_{оп.} < \tau_{инд.}$ ($\tau_{оп.}$ – время опыта, $\tau_{инд.}$ – индукционный период – время начала активного процесса коллоидообразования в

объёме раствора). В связи с этим возникла необходимость исследования (задача 1) систем химического серебрения диэлектриков (Д) с позиций установления для них величины индукционного периода (в условиях однотипной активационной обработки поверхности Д) в зависимости от концентрации восстановителя ([Red]) и скорости вращения образца (ω). При решении этой задачи путём изучения влияния

природы и концентрации восстановителя на индукционный период и скорость химического восстановления субмикро- и нанослоев серебра в стационарном и гидродинамическом режимах из щелочно-аммиачных растворов, оказалось [2], что выход системы на более низкое плато (после максимума $V_{Ag} - \omega$) наблюдается при условии $\tau_{оп.} < \tau_{инд.}$, однако полного проявления эффекта ГДОС даже в этих условиях не наблюдается, по-видимому, вследствие того, что в условиях эксперимента, когда $\tau_{оп.} < \tau_{инд.}$, обнаружить визуально быстро формирующееся в объёме реактора коллоидоподобное состояние системы химического серебрения невозможно, так как процессы образования коллоидоподобных частиц осуществляются на наноуровне, и поэтому в условиях гидродинамического режима на границе каталитическая поверхность/раствор могут эффективно увеличивать концентрацию Ag^+ -ионов и таким образом повышать уровень плато на зависимости $V_{Ag} - \omega$, а, следовательно, приводить к практическому отсутствию эффекта ГДОС. Поэтому другой целью (задача 2) данной работы явилось исследование такой системы химического серебрения диэлектриков (Д), в которой полностью отсутствуют процессы образования продуктов восстановления в объёме раствора и на поверхности реактора в течение всего времени опыта. Таким отвечают системы, в которых процесс осуществляется по автокаталитическому механизму, но скорость осаждения Ag на Д мала, а следовательно, малы и толщины пленок $Ag(\delta)$.

Давно известно [3], что процессы восстановления серебра из аммиачных комплексов глюкозой (или инвертированным сахаром) и тартратом сходны между собой, хотя более изучено восстановление серебра тартратом, которое происходит согласно уравнению:



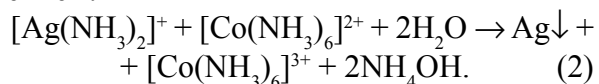
Более современные представления об осаждении серебра из аммиачных комплексов изложены в [1] на основе рассмотрения материалов [4].

При восстановлении Ag^+ -ионов как глюкозой, так и тартратом, процесс протекает не только на активированной поверхности, а

также и в объёме раствора. Серебро легко осаждается путём коагуляции коллоидных частиц серебра на подложке, поэтому осаждение, как нами установлено в [5], возможно даже на неактивированных поверхностях диэлектриков. Между тем, часть серебра осаждается и по автокаталитическому механизму, что подтверждается различием в значениях $\tau_{инд.}$ на активированных и неактивированных образцах. В результате осаждения дисперсного металла в объёме раствора (по неавтокаталитическому механизму реакции) малы скорость осаждения металла (0,2 – 1,0 мкм/час) и предельная толщина плёнок на активированном образце (не более 1,5 – 2 мкм), о чём сообщают авторы [3].

Вполне логично допустить, что этот существенный недостаток системы серебрения в решающей мере сказывается на характере изменения зависимости $V_{Ag} - \omega$, вызывая, после достижения диффузионного максимума V_{Ag} , снижение V_{Ag} с переходом на плато (при дальнейшем увеличении ω). Учитывая, что индукционный период – $\tau_{инд.}$ характеризуется временем начала активной коагуляции, которое, в свою очередь, зависит от концентрации восстановителя, он должен зависеть от условий гидродинамического режима (величины ω). Результаты изучения влияния этих параметров на величину $\tau_{инд.}$ и характер зависимостей $V_{Ag} - \omega$ представлены в работе.

В [3] представлена растворная система серебрения, в которой исключены процессы осаждения серебра в объёме. Данная система серебрения содержит аммиачные растворы $Co(II)$. Ионы $Co(II)$ в этих растворах образуют устойчивые комплексы типа $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ [3] и поэтому потенциал стандартной окислительно-восстановительной (Ох/Red) системы $Co(II)/Co(III)$, равный +1,84 В, резко смещается в область менее положительных значений. В этом случае оказывается термодинамически возможной реакция восстановления Ag^+ -ионов, которая локализуется только на поверхности активированного Д и далее (в диапазоне pH 8 – 12) протекает по автокаталитическому механизму в соответствии с уравнением:



Экспериментально установлено, что Ох/Red-система не дает продуктов, которые могут привести к образованию коллоидных частиц в объеме реактора, а металлическое серебро осаждается только на активированной поверхности Д. Поэтому в данной системе отсутствуют процессы коллоидообразования, частицы которых могут оказаться носителями Ag^+ -ионов в зону электрохимической реакции при работе системы в гидродинамическом режиме.

С учетом сказанного третьей задачей явилось потенциометрическое исследование системы для подтверждения возможности практической реализации реакции (2), а также кинетические исследования: $V_{\text{Ag}} - \tau$ и $V_{\text{Ag}} - \omega$, $\delta_{\text{Ag}} - \tau$ и $\delta_{\text{Ag}} - \omega$, по результатам которых может быть установлена пригодность выбранной Ох/Red-системы для полномасштабного подтверждения эффекта ГДОС на примере химического восстановления однозарядных ионов металла – Ag^+ .

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Диэлектрические образцы (стеклянные пробирки) готовили для экспериментов по методикам, указанным в [1].

Кинетика химического осаждения серебра на Д-образцах ($V_{\text{Ag}} - \omega$) и толщины слоёв серебра ($\delta_{\text{Ag}} - \omega$) рассчитаны по данным гравиметрии серебряных осадков, сформированных в режимах конвекции ($\omega = 0$) и гидродинамического переноса ($\omega > 0$) к цилиндрическим образцам.

Полноту реакции восстановления Ag^+ -ионов контролировали по методикам, описанным в [1]. Время химического осаждения (τ) составляло 10 мин. Относительная ошибка при расчётах V_{Ag} не превышала 1,0 – 1,5% (использовали концентрации компонентов значительно меньшие, чем в опытах, описанных в [1]). Квалификация реактивов та же, что и в [1], растворы готовили на бидистиллированной воде.

Хронопотенциометрические исследования проведены на Pt-электроде в растворах компонентов состава системы химического серебрения с помощью высокоомного вольтметра потенциостата П-5827. Обработку Pt-электрода проводили по стандартной методике.

ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

А. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОСЛОЕВ СЕРЕБРА В СТАЦИОНАРНОМ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ.

Образование в объеме реактора (неперемешиваемые растворы) коллоидных частиц серебра (независимо от природы Red) в процессе самопроизвольного химического восстановления прямо пропорционально связано с концентрациями: а) соли серебра (AgNO_3), б) щёлочи (NaOH), в) восстановителя (глюкозы, К-Na-виннокислого и других Red), г) температуры, и обратно пропорционально – с концентрацией лиганда (NH_3 и др.) [3]. В последнем случае существует определённый концентрационный интервал NH_3 ($(1 - 2) \cdot 10^{-1}$ моль/л), выше которого скорость восстановления серебра остаётся практически постоянной. С учётом изложенного, мы предполагаем, что с увеличением степени закомплексованности Ag^+ -ионов (в присутствии лиганда – $(L) - \text{NH}_3$) с образованием комплексов типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$, где n – максимальное координационное число, стабильность растворов должна возрастать (образование коллоидных частиц в объеме раствора снижается). Процесс комплексообразования характеризуется увеличением $\tau_{\text{инд}}$ и скорости процесса химического восстановления серебра ($\tau_{\text{инд}} \approx 20$ мин) [3]. Проведённые нами исследования подтвердили экспериментальные данные, изложенные в [3].

Влияние концентрации Red на $\tau_{\text{инд}}$ и скорость химического восстановления Ag (V_{Ag}) в условиях $\omega = 0$ представлено на рис. 1. Предварительная активационная обработка Д-образцов проведена в растворе 0,1% масс. SnCl_4 , $\tau_{\text{обр}} = 3$ мин.

Визуально установлено, что с увеличением содержания $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ $\tau_{\text{инд}}$ снижается от 60 мин. ($[\text{Red}] = 0,0035$ моль/л) до 10 мин ($[\text{Red}] = 0,0210$ моль/л) (кр. 1). Следовательно, мы установили второй фактор увеличения $\tau_{\text{инд}}$; при малых концентрациях Red образование коллоидной системы сильно заторма-

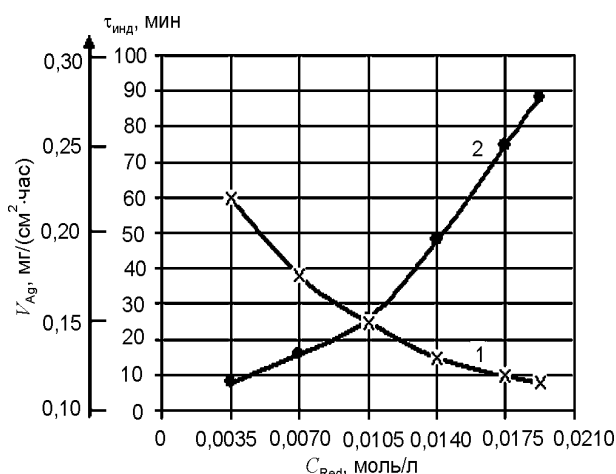


Рис. 1. Влияние концентрации Red на V_{Ag} и $\tau_{инд}$. Состав растворов (моль/л): $AgNO_3 - 0,0074$; $NaOH - 0,0310$; $NH_4OH - 0,0648$, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O - 0,0017 \div 0,0210$.

живается, хотя Ag осаждается со скоростью $0,12 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$. Естественно, что с увеличением $[Red]$ скорость восстановления увеличивается как на Д-образце, так и в объёме: при $[Red] = 0,0210$ моль/л V_{Ag} увеличивается до $0,27 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$ (кр. 2).

Полученные результаты по влиянию $[NH_3]$ и $[KNaC_4H_4O_6]$ на V_{Ag} и $\omega_{инд}$ целиком относятся к перемешиваемым растворам, поэтому естественно, что они по характеру находятся в соответствии с результатами, полученными ранее авторами [3]. Между тем, в условиях химического осаждения на вращающемся цилиндрическом Д-образце вероятность контакта и последующей реакции частиц Ox и Red (с увеличением ω) должна возрастать, поэтому вполне можно ожидать явления увеличения как скорости химического восстановления серебра, так и увеличения скорости образования в объёме коллоидного состояния раствора (уменьшение $\tau_{инд}$), особенно, с увеличением концентрации Red и использования более сильных восстановителей, чем тартраты, например, инвертированного сахара.

Проведенные эксперименты по установлению характера изменения $\tau_{инд}$ от ω (рис. 2) показали, что при малой концентрации тартрата ($0,0035$ моль/л) на неактивированном Д-образце зависимость $\tau_{инд} - \omega$ имеет линейный характер в интервале значений $\omega = 0 - 1500$ об/мин и $\tau_{инд}$ остаётся на уровне 15 мин (кр. 1). В случае сенсактивационной обработки Д-образцов (последовательно в раст-

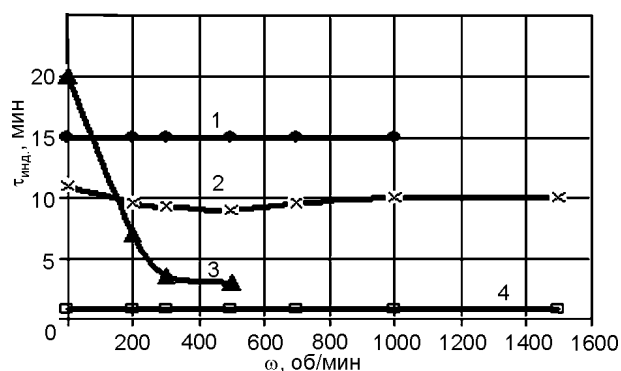


Рис. 2. Влияние вида обработки Д-образца, концентрации Red и природы Red на $\tau_{инд}$ в зависимости от ω . Состав раствора по $AgNO_3, NaOH, NH_4OH$ аналогичен составу рис. 1, по Red (моль/л): 1, 2 – $0,0035$; 3 – $0,0123$ $KNaC_4H_4O_6$; 4 – $0,0014$ – инвертированный сахар; по виду предварительной обработки Д: 1 – без сенсактивационной обработки, 2,3,4 – сенсактивационная обработка.

ворах: 1) $SnCl_2 + HCl$ и 2) $PdCl_2 + HCl$) характер $\tau_{инд} - \omega$ практически остаётся прежним и мало зависит от концентрации Red : при той же концентрации $Red = 0,0035$ моль/л $\tau_{инд}$ имеет значение (в интервале $\omega = 0 - 1500$ об/мин) – $9 - 10$ мин. (кр. 2), а в случае повышения концентрации Red до $0,0123$ моль/л величина $\tau_{инд}$ снижается уже в интервале $\omega = 0 - 300$ об/мин с 20 до $3,8 - 4,0$ мин. (кр. 3), и оказывается значительно меньше времени опыта ($\tau_{оп}$) химического осаждения Ag . В случае использования более сильного восстановителя, например, инвертированного сахара ($[Red] = 0,0014$ моль/л), массовое коллоидообразование Ag -атомов в системе в интервале $\omega = 0 - 1500$ об/мин наступает вообще через $7 - 10$ сек. (кр. 4).

Таким образом, на вращающемся образце, а точнее – в сильно перемешиваемых растворах, с достаточно высокоактивными восстановителями или в случае высоких концентраций их, $\tau_{инд}$ резко снижается уже в области сравнительно невысоких значений ω , критерий Рейнольдса находится при этом на уровне $200 - 300$. Выпадение в объёме реактора коллоидных частиц серебра будет приводить к переходу зависимости $V_{Ag} - \omega$, после достижения максимума V_{Ag} , к последующему снижению и выходу на плато в интервале $\omega = 1000 - 1500$ об/мин. Проверка влияния условий массового “коллоидирования” объёма раствора химического серебрения выполнена путём снятия зависимости $V_{Ag} - \omega$ для

двух концентраций Red ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), для которых в предыдущем цикле опытов установлены условия: а) $\tau_{\text{инд}}$ (15 мин.) $>$ $\tau_{\text{оп}}$ (10 мин.), б) $\tau_{\text{инд}}$ (4 мин.) $<$ $\tau_{\text{оп}}$ (10 мин.) (рис. 3). Зависимости $V_{\text{Ag}} - \omega$ имеют форму, установленную ранее авторами [5], однако площадки плато у них расположены пропорционально увеличению концентраций Red (0,0035 и 0,0123 моль/л). Касательные (пунктир) к ниспадающим участкам этих зависимостей пересекаются с осью абсцисс (ω) с разницей в 200 об/мин.

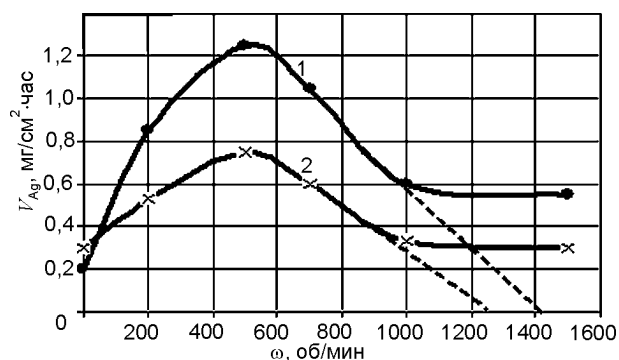


Рис. 3. Влияние концентрации Red ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) на характер $V_{\text{Ag}} - \omega$ зависимостей и величину плато. Состав раствора по основным компонентам аналогичен рис. 1. [$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$] (моль/л): 1 – 0,0035; 2 – 0,0123. Полная сенсактивационная обработка Д-образцов.

Наличие плато на $V_{\text{Ag}} - \omega$ даже в случае исходных условий $\tau_{\text{оп}} < \tau_{\text{инд}}$ свидетельствует о возможном протекании процесса образования коллоидного состояния в системе на наноуровне, который ускоряется при увеличении ω . При этом на образце осаждаются покрытия серебра толщиной 60 – 120 нм. Становится очевидным тот факт, что для исключения специфической зависимости процесса химического осаждения Ag от ω (переход на плато), необходимо полностью подавить процесс образования нанокolloидных частиц серебра в объеме раствора, на поверхности Д-образца, на стенках реактора и т.п. В этом случае процесс перехода раствора в коллоидоподобное состояние необходимо контролировать не визуальным, а с помощью оптических методов. Из этого следует, что идеальную зависимость $V_{\text{Ag}} - \omega$, характеризующую в полной мере наличие ГДОС-эффекта, можно получить только при реализации процесса химического восстановления Ag^+ -ионов по авто-

каталитическому механизму на сенсактивированной поверхности Д.

Б. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОСЛОЕВ МЕТАЛЛА НА АКТИВИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА

Ранее отмечено, что Ох/Red-система Co(II)/Co(III) не дает продуктов, которые могут привести к образованию коллоидных частиц в объеме реактора, а металлическое серебро осаждается только на активированной поверхности Д. При отсутствии коллоидообразования в объеме реактора подавляются процессы дополнительного переноса Ag^+ -ионов в зону электрохимической реакции при работе системы в гидродинамическом режиме, а, следовательно, должны отсутствовать плато на зависимостях $V_{\text{Ag}} - \omega$.

С учетом сказанного выполнено потенциометрическое исследование в растворах компонентов данной системы на Pt-электроде для подтверждения возможности практической реализации реакции (2), а также кинетические исследования $V_{\text{Ag}} - \tau$ и $V_{\text{Ag}} - \omega$, а также $\delta_{\text{Ag}} - \tau$ и $\delta_{\text{Ag}} - \omega$, по результатам которых может быть окончательно установлена пригодность выбранной Ох/Red-системы (Co(II)/Co(III)) для полномасштабного подтверждения эффекта ГДОС на примере восстановления Ag^+ -ионов.

По данным хронопотенциометрии возможно составить представления о кинетике и механизме Ох/Red-процесса в сложной растворной системе, в которой лиганды могут определенным образом перераспределяться между катионами Ох и Red в реакции и поэтому – определять характер и кинетику процесса химического восстановления. С этой целью выполнены хронопотенциометрические исследования на Pt-электроде в растворах металлизации и компонент состава серебрения.

Хронопотенциометрия Pt-электрода проведена в следующих водных растворах (моль/л): 1 – 0,15 М CoSO_4 (pH = 4) – раствор Б; 2 – 0,15 М CoSO_4 , 0,50 М NH_4HSO_4 (pH = 1 – 2); 3 – 0,15 М CoSO_4 , 0,50 М NH_4HSO_4 , 2,0

М NH_4OH (pH = 10 – 11); 4 – 0,03 М AgNO_3 (pH = 4 – 5); 5 – 0,03 М AgNO_3 , 2,0 М NH_4OH (pH = 12); 6 – 0,03 М AgNO_3 , 2,0 М NH_4OH , 0,50 М NH_4HSO_4 (pH=12) – раствор А; 7 – раствор А: раствор Б = 1:1 (pH = 9 – 10). При сливании растворов А и Б (7 состав) в соотношении 1:1 в начальный момент времени потенциал Pt-электрода равен +0,250 В, т.е. оказывается менее положительным потенциалом Pt в растворе № 6, потенциал которого составляет 0,270 В. В течении 10 – 15 мин. потенциалы в растворах 6 и 7 уравниваются на значении 0,260 В. В течении последующего выдерживания потенциал Pt в растворе 7 оказывается положительнее E_{Pt} в растворе 6, т.е. в растворе закомплексованного серебра. Поскольку в растворе закомплексованного Co(II) – раствор 3, потенциал Pt имеет значительно более низкие значения ($\approx 0,125$ В), то создается впечатление, что по мере окисления Co(II) в растворе 7 происходит перекомплексование Co(III), отдача лигандов (L- NH_3) серебру, т.е. лиганды образуют менее прочные комплексы с Ag^+ -ионами, и поэтому скорость восстановления Ag^+ -ионов (точнее $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – частиц) в соответствии с (2) должна во времени снижаться. Временная зона пересечения значений E_{Pt} для 6 и 7 растворов определяет время наступления снижения скорости восстановления Ag^+ -ионов.

Для проверки высказанного представления о взаимосвязи явления перекомплексования в процессе химического серебрения и уменьшения скорости этого процесса проведены специальные гравиметрические исследования масс серебряных покрытий на диэлектрических образцах в зависимости от времени выдерживания сенсактивированных образцов в растворах состава 7 в течение 3-х часов (рис. 4). Причем опыты по осаждению Ag проведены в течении контрольного времени выдерживания после смешения компонент А и Б как из одной и той же порции раствора, так и из вновь приготовленных порций раствора, при одних и тех же временах (τ) выдерживания составов. В этих же экспериментах по данным гравиметрии осадков Ag рассчитаны толщины покрытий. Установлено, что при выдержке растворов (после сме-

шения растворов А и Б) до 30 – 40 мин. V_{Ag} снижается более чем вдвое (0,22 мг/см²·час), а затем (при $\tau = 2$ час) $V_{\text{Ag}} = 0,025$ мг/см²·час. При дальнейшем выдерживании растворов $V_{\text{Ag}} = 0$. Эти результаты подтверждаются данными хронопотенциометрии, когда наблюдается эффект обращения потенциалов Pt в растворах 6 и 7 (в результате перекомплексования ионов Ag^+ и Co^{3+}).

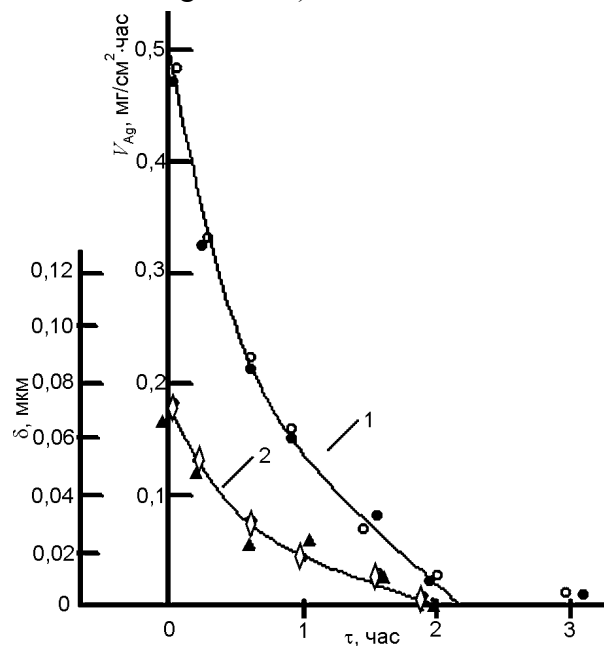


Рис. 4. Влияние времени выдерживания растворов (τ) перед осаждением Ag на активированном Д на скорость осаждения – V_{Ag} (1) и толщину покрытия д (2). Состав раствора (моль/л): AgNO_3 – 0,03; NH_4OH – 2,0; NH_4HSO_4 – 0,50; CoSO_4 – 0,15. $\tau_{\text{осажд}}$ – 10 мин. T – 288 К. Осаждение из одной порции раствора – о, \diamond ; осаждение из новых порций – •, \blacklozenge .

Подобным образом снижается δ_{Ag} покрытий, в интервале величин от 80 до 5 нм (при $\tau = 2$ час). Полученные результаты в изученной системе на основе Co(II)/Co(III) проверены на вероятность образования в объеме реактора какой-либо новой фазы. Было установлено, что химическое осаждение Ag происходит только на активированной поверхности Д-образцов (при временах выдержки смеси А + Б до 2-х часов), а в объеме раствора, даже при $\tau > 2$ часов, новая фаза полностью отсутствует.

Таким образом, наши исследования показали, что в системе химического серебрения на основе Ох/Red системы – Co(II)/Co(III) в интервале времен не более 1 часа процесс

восстановления реализуется на уровне экспериментально доступного определения V_{Ag} , а в объеме растворной системы полностью отсутствуют какие-либо процессы коллоидообразования, в результате чего в гидродинамическом режиме процесса химического осаждения коллоидные частицы могли бы дополнительно переносить электроактивные частицы в зону электрохимической реакции, и таким образом искажать кинетику процесса (образование плато после V_{Ag}^{max} на $V_{Ag} - \omega$), характеризуемую частичным проявлением ГДОС-эффекта.

На основе результатов рис. 1 – 4 проведены исследования с целью установления характера зависимостей $V_{Ag} - \omega$ и $\delta_{Ag} - \omega$ в различных растворах, в том числе и растворной

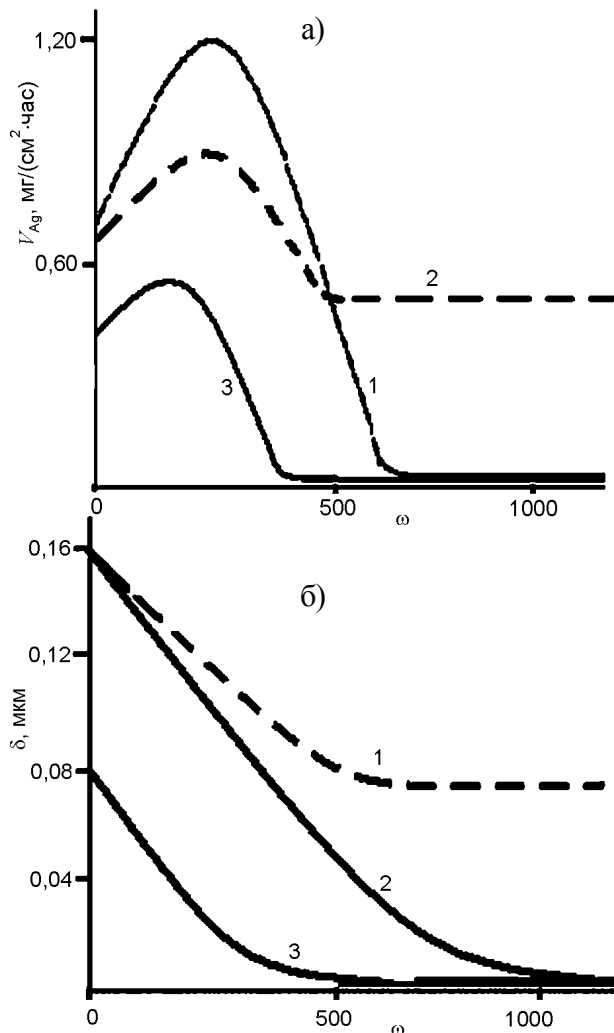


Рис. 5. Зависимость $V_{Ag} - \omega$ и $\delta_{Ag} - \omega$ для различных систем химической металлизации. Состав растворов (моль/л): 1 – 0,40 SnSO₄, 5,00 NaOH; 2 – 0,09 AgNO₃, 0,38 NaOH, 1,95 NH₄OH, 0,042 C₆H₁₂O₆ (инверт. сахар); 3 – 0,03 AgNO₃, 2,00 NaOH, 0,50 NH₄HSO₄, 0,15 CoSO₄. $\tau_{осажд}$ – 10 мин. T – 288 К.

системе $A + B = 1:1$, при временах опытов химосаждения – $\tau = 10$ мин (рис. 5). Сравнительные эксперименты показали, что характер зависимости $V_{Ag} - \omega$ в растворах $A + B = 1:1$ (кривая 3) полностью подчиняется описанию механизма восстановления с полным проявлением ГДОС-эффекта: в ламинарном режиме перемешивания V_{Ag} возрастает до V_{Ag}^{max} , а при переходе к турбулентному – V_{Ag} снижается и при $\omega = 500$ об/мин принимает значения $V_{Ag} = 0$. При дальнейшем увеличении значений ω до 800 – 1000 об/мин V_{Ag} стабильно равна нулю и на поверхности Д-образца осадок Ag отсутствует. Толщины Ag-покрытий (пленок) в интервале $\omega = 0 - 450$ об/мин имеют значения от 80 до 8 нм.

На основе обсуждения новых экспериментальных результатов необходимо отметить очень низкую эффективность процесса химического восстановления Ag независимо от содержания серебра в растворе, типа восстановителя или видов предварительной активационной обработки Д-образцов. Тем не менее, известно, что при малой скорости химического восстановления образуются, как правило, более плотные, более компактные металлические слои (пленки).

Полученные результаты сравнительных экспериментов в растворах химического серебрения различного состава позволяют однозначно описать условия полномасштабного проявления ГДОС-эффекта, которые в полной мере определяются отсутствием в растворной системе нанодисперсных носителей, способных в режиме гидродинамического переноса (интенсивного перемешивания) дополнительно доставлять электроактивные частицы в активную зону окислительно-восстановительного процесса (химического восстановления на активированной поверхности Д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые экспериментально установлено влияние природы и концентрации восстановителя (Red) на величину индукционного периода, т.е. время начала процесса коллоидообразования в системе химического восстановления серебра в условиях гидродинамического режима на границе раствор/Д-образец. Установлена независимость $\tau_{инд.}$ от ве-

личины ω для малых концентраций Red и резкое снижение $\tau_{\text{инд}}$ уже при малых ω – при повышенных концентрациях Red или в присутствии в системе малых концентраций очень химически активных восстановителей.

2. При одном и том же значении [Red] по характеру зависимостей $V_{\text{Ag}} - \omega$, снятых в условиях: а) $\tau_{\text{оп.}} < \tau_{\text{инд.}}$ и б) $\tau_{\text{оп.}} > \tau_{\text{инд.}}$, установлено, что выход системы на более высокое плато (после максимума V_{Ag} на $V_{\text{Ag}} - \omega$) реализуется в случае б), и поэтому гипотетические касательные к спадающим участкам $V_{\text{Ag}} - \omega$ пересекают абсциссу (ω) с разницей $\Delta\omega$, равной 200 об/мин.

3. Сделано заключение, что в условиях, когда $\tau_{\text{оп.}} < \tau_{\text{инд.}}$, обнаружить визуально коллоидоподобное состояние системы химического серебрения невозможно, т.к. процессы образования коллоидных частиц осуществляются на наноуровне, что не поддается визуальной фиксации. Такие процессы необходимо контролировать с помощью специальных оптических методов. Из этого сделан вывод, что “чистота” растворной системы химического осаждения серебра, определяемая количеством образованных коллоидных микроили наночастиц, может оцениваться по отсутствию плато на ($V_{\text{Ag}} - \omega$)-зависимостях; в этих условиях должен полностью проявляться эффект ГДОС.

4. В растворах химического серебрения с участием Oх/Red-системы Co(II)/Co(III), впервые показана возможность полного проявления эффекта гидродинамического ограничения скорости металлизации ($V_{\text{Ag}} = 0$) активированного диэлектрика. Установлено, что в этой системе полностью отсутствуют процессы образования новой фазы (коллоидообразование) как в объеме раствора, так и на стенках реактора. Подтверждается, что процесс металлизации локализуется только на активированной поверхности Д, т.е. имеет сугубо автокаталитический характер.

5. На основе данных системной хронопотенциометрии Pt-электрода и результатов кинетических исследований в растворах серебрения и компонент состава в присутствии Oх/Red-системы Co(II)/Co(III) установлены причины ограничения времени эффективной

металлизации в системе, связанные с возможным перекомплексованием (отдачей лигандов) ионами Co(II) катионам Ag(I).

6. Результаты исследования в системе по п. 4 полностью подтверждают наши представления о механизме процесса ГДОС на вращающемся Д-образце, который проявляется вследствие центробежного отталкивания однозарядных электроактивных частиц Ag^+ от поверхности Д, а не в результате последовательного одноэлектронного перехода, как это можно было бы представить в случае химического восстановления Me^{+n} , где $n \geq 2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калугин В.Д., Бешенцева О.А., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. Влияние условий формирования каталитической поверхности диэлектрика на химическое осаждение нанослоев серебра в гидродинамическом режиме//Зб. наук. праць міжнар. наук. конф. “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур”. – 2009. – Т. 2. – С. 462-466.
2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Бешенцева О.А., Бородкина А.А., Кустов М.В. Влияние концентрации восстановителя на индукционный период и скорость химического восстановления субмикро- и нанослоев серебра в стационарном и гидродинамическом режимах//Зб. наук. праць Міжнар. наук. конф. “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”. – 2010. – Т. 1. – С. 284-288.
3. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Мн.: из-во “Университетское”, 1987. – 272 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. испр. и доп. – М.: Изд во МГУ, 2007. – 336 с.
5. Бешенцева О.А., Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В. Особенности кинетики химического осаждения серебра на диэлектриках с различной технологией активации поверхности//Электронная обработка материалов. – 2010. – № 1 (261). – С. 19-23.

LITERATURA

1. Kalugin V.D., Beshenceva O.A., Opaleva N.S., Sidorenko O.V. Vliyanie uslovij formirovaniya kataliticheskoy poverhnosti dielektrika na himicheskoe osazhdenie nanosloev serebra v gidrodinamicheskom rezhime//Zb. nauk. prac mizhnar.

- nauk. konf. "Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- i nanostruktur". – 2009. – T. 2. – S. 462-466.
2. Kalugin V.D., Opaleva N.S., Sidorenko O.V., Beshenceva O.A., Borodkina A.A., Kustov M.V. Vliyanie koncentracii vosstanovitelya na indukcionnyj period i skorost himicheskogo vosstanovleniya submikro- i nanosloev serebra v stacionarnom i gidrodinamicheskom rezhimah//Zb. nauk. prac Mizhnar. nauk. konf. "Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- ta nanostruktur". – 2010. – T. 1. – S. 284-288.
 3. Sviridov V.V., Vorob'eva T.N., Gaevskaya T.V., Stepanova L.I. Himicheskoe osazhdenie metallov iz vodnyh rastvorov. – Mn.: iz-vo "Universitetskoe", 1987. – 272 s.
 4. Sergeev G.B. Nanohimiya. 2-e izd. ispr. i dop. – M.: Izd-vo MGU, 2007. – 336 s.
 5. Beshenceva O.A., Kalugin V.D., Opaleva N.S., Sidorenko O.V. Osobennosti kinetiki himicheskogo osazhdeniya serebra na dielektrikah s razlichnoj tehnologiej aktivacii poverhnosti//Elektronnaya obrabotka materialov. – 2010. – № 1 (261). – S. 19-23.