

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА НА ДИЭЛЕКТРИКЕ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

\*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,  
ул. Петровского, 25, г. Харьков, 61022, Украина  
Научно-исследовательский институт химии ХНУ им. В.Н. Каразина,  
пл. Свободы, 5, г. Харьков, 61077, Украина, [kalugin.v.d@mail.ru](mailto:kalugin.v.d@mail.ru)

### Введение

Ранее для реакций разряда двухвалентных ионов металлов Sn(II) и Cu(II) эффект гидродинамического ограничения скорости (ГДОС) осаждения [1, 2] металла на диэлектрике (Д) наблюдался при определенном значении ( $\omega \geq \omega_{\text{крит}}$ ) вплоть до наступления условия  $V_{\text{ме}} = 0$ . С целью выяснения правильности наших представлений о природе эффекта ГДОС химического осаждения металлов работы продолжены на примере разряда одновалентных  $\text{Ag}^+$ -ионов.

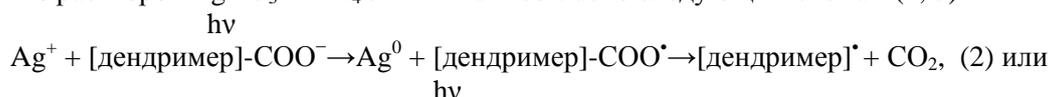
К настоящему времени развиты различные представления о процессе химического восстановления  $\text{Ag}^+$ -ионов в растворах углеводов (сахароза, инвертированный сахар и др.).

Согласно [3] реакция серебряного зеркала протекает до глюконовой кислоты по уравнению



где  $m = f([\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]/[\text{Ag}^+])$  и может принимать значения от 2 до 12.

Альтернативой вышесказанному являются современные представления [4] о восстановлении  $\text{Ag}^+$ -ионов из растворов  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaOH}$  согласно следующим схемам (2, 3):



В уравнениях (2) и (3) под дендимерами понимают молекулы углеводов, предварительно окисленные до кислоты или аминопроизводных за счет присутствия в растворе восстановления серебра азотсодержащих соединений различной степени окисления ( $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NH}_4^+$ ).

### Методика исследования

Объектами исследования служили диэлектрические образцы (Д-образцы) – цилиндрические стеклянные пробирки длиной  $l = 0,08$  м и диаметром  $d = 0,01$  м (марка стекла СТ-30). Торцевую часть Д-образца не изолировали. Поверхность Д-образцов обезжировали, сенсибилизировали или активировали по различным методикам [3, 5, 6]. Реакцию химического осаждения серебра проводили в постоянных объемах ( $v = 100$  мл) растворов следующего состава (моль/л):  $\text{AgNO}_3 - 0,09; 0,03; \text{NH}_4\text{OH} - 1,95; \text{NaOH} - 0,38$ . Температура раствора была  $(293 \pm 1)^\circ\text{K}$ . Время химического осаждения  $\tau$  во всех опытах – 600 с. Температуру раствора контролировали путем измерения ее до и после проведения исследования (разница температур не превышала  $0,5^\circ\text{C}$  в интервале  $\omega = 0 - 1800$  об/мин). Полноту реакции восстановления  $\text{Ag}^+$ -ионов в растворе после опыта контролировали (после фильтрования от желеобразного осадка из продуктов окисления углеводов) путем добавления  $\text{NaCl}$  или с помощью индикаторной бумаги на  $\text{Ag}^+$ -ионы. По результатам гравиметрии образцов до и после опыта рассчитывали скорость химического серебрения. Расчет толщины металлического слоя производили также по данным гравиметрии.

При заданных параметрах исследования опыты проводили не менее 5 раз, при этом получали удовлетворительную сходимости значений  $V_{\text{Ag}}$  (относительная ошибка до 0,5%). Растворы готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.» или «х.ч.» на бидистиллированной воде.

### Результаты и их обсуждение

Для экспрессного решения поставленной цели исследования эксперименты проведены в следующей методической последовательности:

1. Изучена зависимость  $V_{Ag} - \omega$  при  $C(AgNO_3) = const$  и  $C(C_6H_{12}O_6) = 0,08$  моль/л и 0,42 моль/л. Предварительная подготовка Д-образцов выполнена по схеме «сенсбилизация + активация», поэтому полученные результаты экспериментов можно сравнивать с данными по восстановлению  $Me^{2+}$ -ионов [1, 2].

2. Установлена зависимость  $V_{Ag} - \omega$  для различных методик сенсбилизации Д-образцов в растворах с  $C(AgNO_3) = 0,09$  моль/л и  $C(NH_4OH) = 1,95$  моль/л. В этих исследованиях установлено, что  $Ag^+$ -ионы восстанавливаются даже на поверхности несенсбилизированного Д во всем диапазоне значений  $\omega$ .

3. Обнаружен противоположный данным первой группы опытов исследования характер зависимостей  $V_{Ag} - \omega$  при пониженных концентрациях  $C(AgNO_3) = 0,03$  моль/л и различных видах активационной обработки.

Результаты выполненных экспериментов представлены на рис. 1–3. Анализ показал, что в случае химического восстановления  $Ag^+$ -ионов установлена классическая диффузионная (восходящая) ветвь зависимости  $V_{Ag} - \omega$  для всех случаев сенсбилизации (2 варианта) и сенсактивации (1 вариант) при двух концентрациях  $AgNO_3$  (0,03 моль/л и 0,09 моль/л) при постоянной концентрации других ингредиентов раствора серебрения. Подобная закономерность была установлена ранее [1, 2] при исследовании процессов химического восстановления ионов  $Me^{2+}$  ( $Sn^{2+}, Cu^{2+}$ ).

После достижения максимума на зависимостях  $V_{Ag} - \omega$  для растворов активирования, включающих сенсбилизацию и активацию (рис. 1, кривые 1, 2), наблюдается снижение скорости химической металлизации, которое более ярко выражено для случая более высокой концентрации восстановителя (сахарозы). Однако в области  $\omega = 900-1000$  об/мин наблюдается стабилизация скорости металлизации с выходом на плато, а в случае более низкой концентрации сахарозы – после минимума  $V_{Ag}$  – наблюдается даже некоторый рост  $V_{Ag}$ . Как показывают данные (кривые 4–6), на вращающемся образце образуются очень тонкие слои серебра  $(0,06-0,2) \cdot 10^{-6}$  м, то есть практически нанослои восстановленного металла  $(60-200) \cdot 10^{-9}$  м.

Так как было исследовано влияние гидродинамического режима течения раствора на скорость химического серебрения, то для исследуемой модели вращения цилиндра внутри неподвижной емкости (химического реактора) значения гидродинамического критерия Рейнольдса рассчитывали [7]:

$$Re = \frac{2V_e S \rho}{\mu},$$

где  $V_e$  – эффективная линейная скорость движения жидкости, м/с;  $S$  – толщина слоя жидкости в зазоре между цилиндрами, м;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  – динамическая вязкость раствора, Па·с.

Зависимости  $Re - \omega$  представлены на рис. 1–3. Известно [8], что для перехода к турбулентному режиму гидродинамический критерий  $Re$  жидкости вдоль трубы составляет 200. В наших исследованиях, как видно из рис. 1–3, переход к турбулентному режиму происходит при  $\omega \geq 100$  об/мин. Это связано, скорее всего, с ранней турбулизацией в замкнутом объеме раствора (в ячейке).

Из анализа данных рис. 1 следует, что эффект ГДОС наблюдается в ограниченном интервале значений  $\omega$  (300–900 об/мин). Поэтому предположено, что решающее значение для достижения условия  $V_{Ag} = 0$  имеют не процессы сенсбилизации или сенсактивации, а повышение концентрации разрыхляющихся  $Ag^+$ -частиц в реакционном слое за счет увеличения количества контактов мелкодисперсного металлического осадка серебра и мелкодисперсных продуктов окисления восстановителя – сахарозы как в объеме и со стенками реактора, так и с осадком серебра на Д-образце.

На вероятность повторного роста  $V_{Ag}$  (после прохождения  $V_{Ag}^{max}$ ) за счет роста числа столкновений возможно повлиять путем изменения вида предварительной обработки Д (неактивированная и сенсбилизированная поверхности вращающегося Д-образца).

Оказалось (рис. 2), что при  $\omega = 0$  на несенсбилизированном образце скорость серебрения много больше скорости серебрения в случае сенсбилизации (2 варианта), но сразу же с увеличением скорости вращения образца наблюдается плато, а затем резкий спад скорости серебрения с последующей стабилизацией  $V_{Ag}$ . При этом во всем объеме реактора выделяется осадок серебра в смеси с продуктами окисления инвертированного сахара. Видно, что на активированной поверхности спад  $V_{Ag}$  меньше, поскольку серебро быстрее переходит в металлическую некомпактную форму. Для случаев осаждения с различными видами сенсбилизации также наблюдается сначала спонтанный рост  $V_{Ag}$  (рис. 2, кривые 2, 3), затем – плато, после чего – снижение, а потом – последующее увеличение  $V_{Ag}$  с выходом на 2-е плато.

Толщины осадков (рис. 2, кривые 4–6) оказываются в диапазоне наноразмеров пленок серебра –  $(0,069-0,15) \cdot 10^{-6}$  м или  $(69-150) \cdot 10^{-9}$  м.

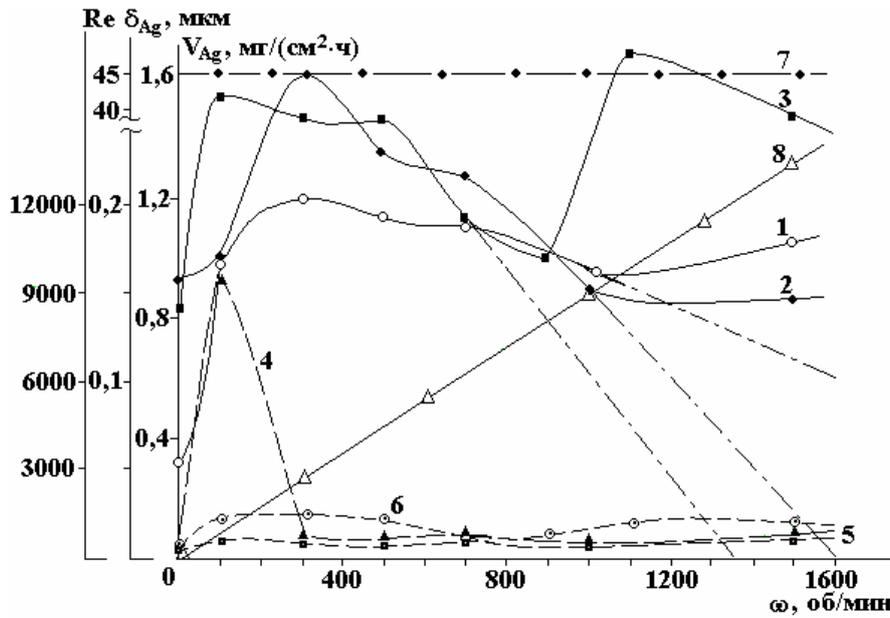


Рис. 1. Зависимости скорости химического восстановления серебра  $V_{Ag}$ , толщины серебряных слоев  $\delta_{Ag}$  и гидродинамического критерия подобия  $Re$  от скорости вращения Д-образца  $\omega$  при различной концентрации сахарозы. Состав раствора сенсibilизации (моль/л):  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,09$ ,  $HCl - 1,1$ ; состав раствора активации (моль/л):  $PdCl_2 - 0,002$ ,  $HCl - 0,04$ ; состав раствора химического серебрения (моль/л):  $AgNO_3 - 0,09$ ,  $NaOH - 0,38$ ,  $NH_4OH - 1,95$ ,  $C_6H_{12}O_6 - 0,08$  и  $0,42$ . Условия:  $T(K) = 293$ ,  $\tau(c) = 600$ . Обозначения: 1 –  $V_{Ag}$  с содержанием сахарозы  $0,08$ ; 2 –  $V_{Ag}$  с содержанием сахарозы  $0,42$ ; 3 –  $V_{Ag}$  с содержанием глюкозы  $0,03$ ; 4 –  $\delta_{Ag}$  слоев по зависимости 1; 5 –  $\delta_{Ag}$  слоев по зависимости 2; 6 –  $\delta_{Ag}$  слоев по зависимости 3; 7 –  $\delta_{Ag}^{теор}$  при условии, что  $Ag$  осаждается только на Д-образце, 8 – гидродинамический критерий подобия  $Re$

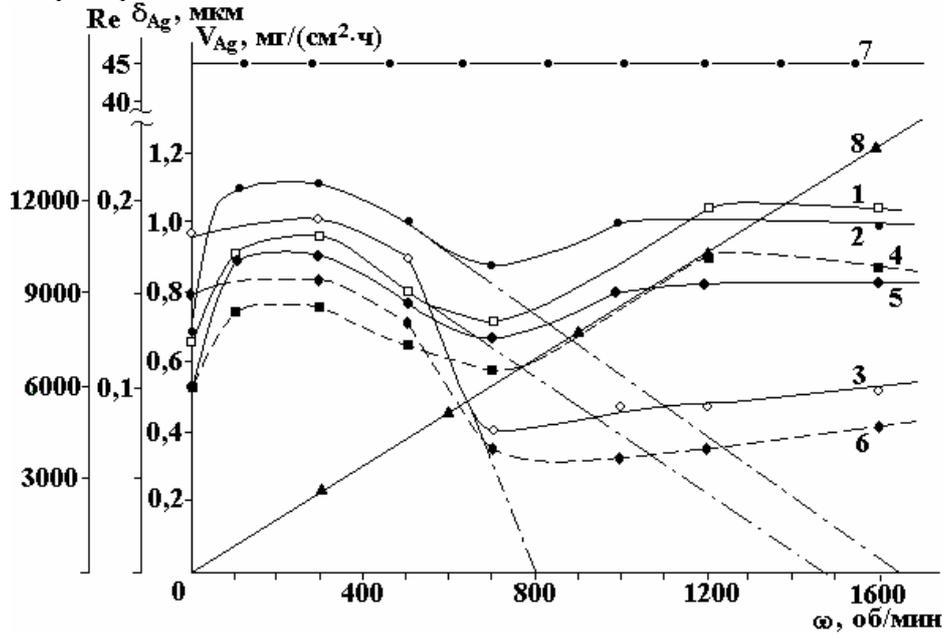


Рис. 2. Зависимость скорости химического восстановления серебра  $V_{Ag}$ , толщины серебряных слоев  $\delta_{Ag}$  и гидродинамического критерия подобия  $Re$  от скорости вращения Д-образца  $\omega$  для несенсибилизированной и сенсibilизированной поверхности диэлектрика. Состав 1-го раствора сенсibilизации (моль/л):  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,004$ ; состав 2-го раствора сенсibilизации (моль/л):  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,09$ ,  $HCl - 1,1$ ; состав раствора химического серебрения (моль/л):  $AgNO_3 - 0,09$ ,  $NaOH - 0,38$ ,  $NH_4OH - 1,95$ ,  $C_6H_{12}O_6 - 0,42$ . Условия:  $T(K) = 293$ ,  $\tau(c) = 600$ . Обозначения: 1 –  $V_{Ag}$  при сенсibilизации Д из 1-го раствора; 2 –  $V_{Ag}$  при сенсibilизации Д из 2-го раствора; 3 –  $V_{Ag}$  без сенсibilизационной обработки Д, 4 –  $\delta_{Ag}$  слоев при сенсibilизации Д из 1-го раствора; 5 –  $\delta_{Ag}$  слоев при сенсibilизации Д из 2-го раствора; 6 –  $\delta_{Ag}$  слоев в отсутствие сенсibilизационной обработки Д; 7 –  $\delta_{Ag}^{теор}$  при условии, что  $Ag$  осаждается только на Д-образце; 8 - гидродинамический критерий подобия  $Re$

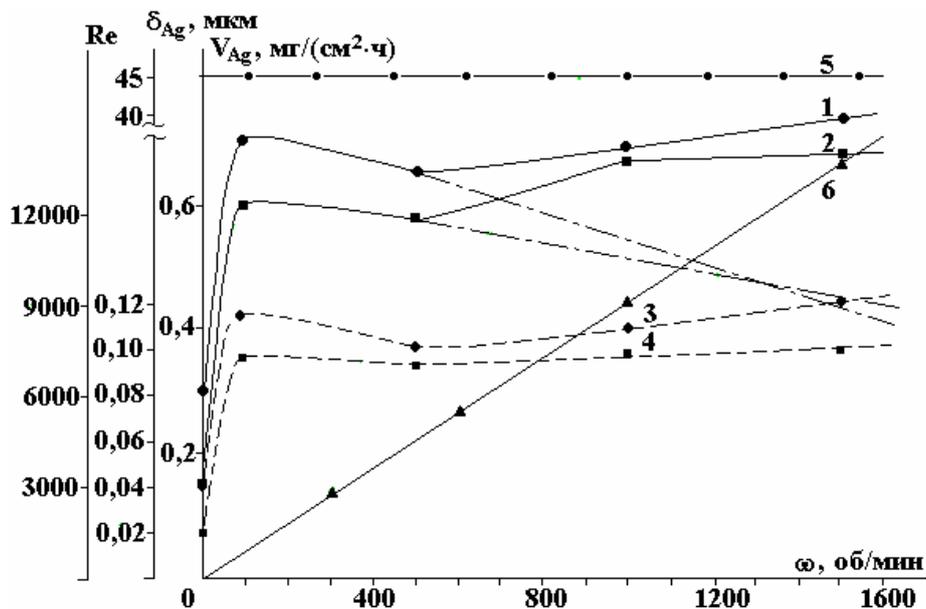


Рис. 3. Зависимость скорости химического восстановления серебра  $V_{Ag}$ , толщины серебряных слоев  $\delta_{Ag}$  и гидродинамического критерия подобия  $Re$  от скорости вращения Д-образца  $\omega$  для различных видов активационной обработки Д при пониженном содержании  $AgNO_3$  в растворе химического серебрения. Состав 1-го раствора сенсibilизации (моль/л):  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,004$ ; состав 2-го раствора сенсibilизации (моль/л):  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,09$ ,  $HCl - 1,1$ ; состав раствора активации (моль/л):  $PdCl_2 - 0,002$ ,  $HCl - 0,04$ ; состав раствора химического серебрения (моль/л):  $AgNO_3 - 0,03$ ,  $NaOH - 0,38$ ,  $NH_4OH - 1,95$ ,  $C_6H_{12}O_6 - 0,42$ . Условия:  $T(K) = 293$ ,  $\tau(c) = 600$ . Обозначения: 1 –  $V_{Ag}$  при сенсibilизации Д из 1-го раствора, 2 –  $V_{Ag}$  при сенсibilизации Д из 2-го раствора, 3 –  $\delta_{Ag}$  слоев при сенсibilизации Д из 1-го раствора, 4 –  $\delta_{Ag}$  слоев при сенсibilизации Д из 2-го раствора; 5 –  $\delta_{Ag}^{теор}$  при условии, что  $Ag$  осаждается только на Д-образце, 6 – гидродинамический критерий подобия  $Re$

На основании экспериментов рис. 1 и 2 получено представление о решающей роли увеличения количества контактов дисперсной фазы серебра с поверхностью растущего компактного слоя осадка (в условиях предельной диффузии  $Ag^+$ -ионов к каталитической поверхности Д) на характер изменения  $V_{Ag}$  с увеличением  $\omega$  (после достижения  $V_{Ag}^{max}$ ). Хорошо известно [9], что степень дисперсности образующегося металлического осадка зависит от концентрации соли серебра в растворе, и чем она выше, тем больше контактов дисперсной фазы с компактным осадком, тем менее выраженным будет минимум  $V_{Ag}$  после прохождения диффузионного максимума скорости осаждения  $V_{Ag}^{max}$ . Данное представление проверено нами при концентрации  $AgNO_3$  0,03 моль/л (рис. 3) против 0,09 моль/л (рис. 2, 3) и различных методиках предварительной обработки Д (согласно данным [5] и [3]) (рис. 3) в интервале  $\omega = 0-1600$  об/мин. Как видно из рисунка, после достижения  $V_{Ag}^{max}$  при  $\omega = 100$  об/мин и более сначала имеет место незначительное снижение  $V_{Ag}$ , а затем – фактическое плато для обоих видов предварительной обработки Д-образцов. Из этого следует подтверждение справедливости нашего представления о природе явлений, наличие которых не позволяет проявляться эффекту ГДОС в полной мере ( $V_{Ag}=0$ ). По данным рис. 3, толщины слоев  $Ag$  на вращающемся Д-образце в изученном интервале  $\omega$  составляют  $(0,02-0,12) \cdot 10^{-6}$  м, или  $(20-120) \cdot 10^{-9}$  м.

С учетом опыта предшествующих исследований на рис. 1–3 предположительно штрихпунктиром проведены окончания  $V_{Ag} - \omega$ -зависимостей процесса осаждения серебра при  $\omega > 900$  об/мин до пересечения с осью  $\omega$ . Можно уверенно говорить о том, что в случае отсутствия нежелательных эффектов увеличения концентраций  $Ag^+$ -ионов и  $Red$ -молекул в реакционном слое после прохождения диффузионного максимума  $V_{Ag}^{max}$  и последующего снижения  $V_{Ag}$  на плато оказалось бы возможным экспериментально реализовать условие, когда при  $\omega > \omega_{крит}$ ,  $V_{Ag} = 0$ . Эта ситуация может быть вполне реальной (в диапазоне  $\omega$  до 1800 об/мин), по крайней мере для кривой 1 на рис. 1 и кривых 1, 2, 3 на рис. 2.

В заключение обсуждения экспериментальных данных необходимо отметить очень низкую эффективность процесса химического восстановления  $Ag$  независимо от содержания серебра в растворе и видов предварительной активационной обработки Д-образцов. На рис. 1–3 пунктирная линия, параллельная оси абсцисс, показывает толщину  $Ag$ -слоя при условии, что все серебро должно выде-

литься на активированном образце. Однако реальные результаты рис. 1–3 показывают, что фактические осадки Ag на образцах составляют только ничтожную долю от массы серебра в растворе (в %): 0,29; 0,24 и 0,47 соответственно. Остальное серебро очень быстро осаждается на стенках реактора и в массе гелеобразных продуктов окисления инвертированного сахара.

#### Выводы

1. Изучена кинетика процесса химического осаждения серебра на вращающемся цилиндрическом D-образце из аммиачных растворов и показана возможность частичного проявления эффекта гидродинамического ограничения скорости осаждения серебра до наступления явления перехода зависимости  $V_{Ag} - \omega$  на плато.

2. Получено представление о причине выхода на плато зависимости  $V_{Ag} - \omega$  (при  $\omega > 900$  об/мин), которое основано на эффекте увеличения количества столкновений частиц дисперсного осадка, растущего в объеме, с поверхностью компактного слоя серебра на образце. Высказанное представление подтверждено экспериментально в растворах с пониженной концентрацией соли серебра для различных видов активационной обработки диэлектриков.

3. Исследования в системе с однозарядными ионами ( $Ag^+$ ) подтверждают наши представления о механизме процесса на вращающемся D-образце, которые включают явление отталкивания однозарядных электроактивных частиц от поверхности активированного диэлектрика, а не связаны со ступенчатым последовательным одноэлектронным переходом, как это можно было бы представить в случае химического восстановления ионов  $Me^{n+}$ , где  $n \geq 2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Хімія. 2005. Вип. 12(35). № 648. С. 127–130.
2. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75. № 1. С. 33–37.
3. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд., испр. и доп. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.
5. Ардамацкий А.Л. Изготовление оптических деталей: Учебн. пособие / Под ред. С.И. Фрейберга. М.: Гос. Изд-во оборонной промышл., 1955. С. 465–477.
6. Бешенцева О.А., Калугин В.Д. Кінетичні закономірності процесу хімічного відновлення олова на діелектриках за реакцією диспропорціонування / Вестник Львовского университета. Серия химическая. Вып. 42. Ч.2. Львов, 2002. С. 233–236.
7. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
8. Дорфман Л.А. Гидродинамическое сопротивление и теплоотдача вращающихся тел. М.: Физматгиз, 1960. 260 с.
9. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: Монографія. – Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. 208 с.

Поступила 13.07.09

После переработки 10.11.09

#### Summary

Chemical reduction of one-charging ions of metal ( $Ag^+$ ) in the conditions of the hydrodynamic mode on the revolved cylindrical dielectric pattern is studied. The partial revealing of effect of hydrodynamic limitation of speed (GDLS) of besieging of silver is set. It is set that the flow line of process of increase of concentration of electro-active particles in a reactionary area due to the increase of amount of collisions of reactor of noncompact sediment of silver and products of oxidization of reducer - inverted sugar with surface of compact Ag-layer on D-pattern growing in a volume hinders to the complete revealing of the GDLS ( $V_{Ag} = 0$ ) effect. The results of these researches confirm the conceptions about mechanism of the GDLS phenomenon – due to the extrusion of electro-active particles of silver from a reactionary layer at high speeds of rotation.