

О.А. Бешенцева\*, В.Д. Калугин, Н.С. Опалева

## ЭФФЕКТЫ СОСТАВА ЖИДКОЙ СРЕДЫ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА НА ДИЭЛЕКТРИК ПО РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

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

### Введение

Одной из важных проблем физической химии и физико-химического материаловедения является исследование процессов химической металлизации поверхностей диэлектриков (Д), металлов (Me). Химическое лужение Д недостаточно изучено [1–3], поэтому при исследовании кинетики этого процесса в условиях конвективной диффузии возможно установление новых фактов, которые могут быть использованы для интенсификации процесса металлизации и получения покрытий с необходимыми функциональными свойствами. Цель работы – исследование влияния состава растворов (концентрации реагентов, рН) и условий (температуры, катализа) проведения металлизации Д на особенности кинетики химического лужения Д, фазовый состав и электрофизические свойства Sn-слоев, сформированные в условиях конвективной диффузии.

Химическое восстановление Sn(II)-ионов на активированный диэлектрик по реакции диспропорционирования осуществляется фактически в режиме «внутреннего» электролиза, когда процесс реализуется в рамках замкнутой на каталитическую поверхность окислительно-восстановительной реакции, определяющей его электрохимическую природу в целом.

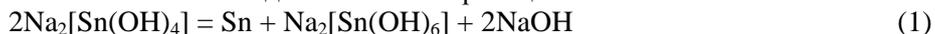
### Методики исследования

Исследование химического осаждения олова проводили в постоянных объемах раствора ( $v = 150$  мл) на стеклянных образцах–пробирках с  $l=0,08$  м,  $d=0,01$  м. Поверхность Д-образцов обезжировали и активировали по стандартным методикам [4]. По результатам взвешивания образцов до и после опыта рассчитывали скорость химического лужения. Время химического осаждения  $\tau$  во всех опытах составляло 50 минут. Электрическое сопротивление Me-осадков измеряли двухконтактным методом с помощью моста переменного тока R-5010. Рентгендифрактограммы Sn-покрытий снимали на дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении Cu  $K_{\alpha}$  (с Ni-фильтром) [5]. При заданных параметрах исследования проводили не менее пяти раз, при этом получали удовлетворительную сходимость значений  $V_{Sn}$  (относительная ошибка до 0,5%). Растворы готовили из реактивов квалификации “ч.д.а.” или “х.ч.” на бидистиллированной воде.

### Результаты и их обсуждение

В соответствии с нашими представлениями на каталитически активных центрах (КАЦ) из атомов палладия при условии отсутствия более сильного восстановителя в растворе проходит распределение Sn(II)-частиц по уровням энергии активации  $E_a$  на группы с более выраженными окислительными и восстановительными свойствами. Поэтому взаимодействие между частицами с разными уровнями  $E_a$  на КАЦ и приводит к актам восстановления и окисления Sn(II)-частиц до металла (по типу реакции диспропорционирования).

Поскольку процесс каталитического осаждения олова по реакции



довольно сложный и зависит от состава раствора и условий проведения процесса, исследовано влияние концентраций  $C_{(\text{SnCl}_2)}$  и  $C_{(\text{NaOH})}$ , где  $C_{(\text{SnCl}_2)}$  и  $C_{(\text{NaOH})}$  – концентрация хлорида олова и NaOH соответственно, а также температуры в условиях конвективной диффузии на скорость химического восстановления олова  $V_{Sn}$ , фазовый состав и электрическое сопротивление  $R$  осажденных Sn-слоев.

Влияние процессов комплексообразования Sn(II)-содержащих частиц в щелочных растворах на  $V_{Sn}$  изучено при  $C_{(SnCl_2)}=0-0,5$  моль/л на фоне постоянной  $C_{(NaOH)}=5$  моль/л. Скорость химической реакции восстановления олова при  $T = const$  прямо пропорциональна концентрации Sn(II)- и  $OH^-$ -частиц и зависит от потенциала восстановления  $[Sn(OH)_x]^{2-x}$ -комплексов. Чем больше концентрация  $OH^-$ -ионов в растворе, тем выше прочность Sn(II)-комплекса и выше поляризация разряда  $[Sn(OH)_x]^{2-x}$ , но ниже скорость химического осаждения [6].

Для установления природы комплексных частиц в растворе заданного состава, находящихся в межфазном слое раствор/КАЦ, проведен компьютерный расчет (с помощью программы CLINP) ионного состава раствора химического лужения, результаты которого приведены в таблице. Из таблицы видно, что олово в растворе химического лужения находится в виде комплексного иона  $Sn(OH)_3^-$ . Поэтому предложенная реакция диспропорционирования  $2Sn(II) = Sn(0) + Sn(IV)$  может происходить согласно уравнению:



Установлено, что комплексообразование в этих растворах характеризуется соотношением  $n = C_{(NaOH)}/C_{(SnCl_2)}$ . Поэтому на зависимостях  $V_{Sn}-C(SnCl_2)$  и  $V_{Sn}-C(NaOH)$  (рис. 1) показана двухуровневая абсцисса: по первому уровню –  $C(SnCl_2)$ , по второму –  $n$ . Установлено, что процесс химического восстановления эффективно реализуется в интервале  $n=11-14$ , при этом образуются компактные, с хорошей адгезией Sn-осадки, пригодные для технологического использования. Оценки качества покрытий, сцепления их с основой показывают, что оптимальным интервалом  $C_{(SnCl_2)}$  является 0,36–0,4 моль/л.

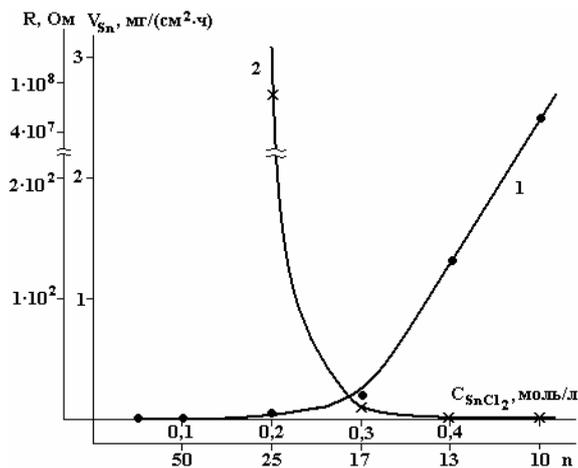


Рис. 1. Влияние концентрации  $SnCl_2$  на скорость химического лужения  $V_{Sn}$  и удельное электросопротивление слоев олова  $R$ . Состав раствора, моль/л:  $SnCl_2 \cdot 2H_2O-(0,0-0,5)$ ;  $NaOH-5,0$ . Условия:  $T, K = 333-358$ ;  $\tau, c = 3000$ . Обозначения: 1 –  $V_{Sn}$ , 2 –  $R$

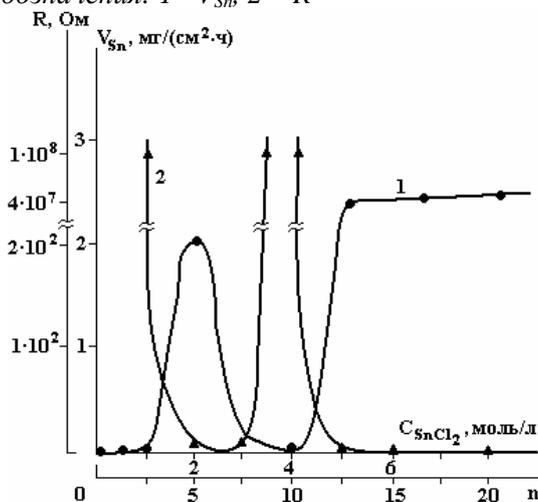


Рис. 2. Влияние концентрации  $NaOH$  на скорость химического лужения  $V_{Sn}$  и удельное электросопротивление слоев олова  $R$ . Состав раствора, моль/л:  $SnCl_2 \cdot 2H_2O-0,4$ ;  $NaOH-(0-8)$ . Условия:  $T, K = 333-358$ ;  $\tau, c = 3000$ ;  $\omega, об/хв. = 0$ . Обозначения: 1 –  $V_{Sn}$ , 2 –  $R$

Поскольку в пределах  $C_{(\text{SnCl}_2)} \geq 0,5$  моль/л наблюдалось химическое разрушение металлических слоев, вследствие чего существенно снижалась  $V_{\text{Sn}}$ , это явление исследовано путем изучения зависимости  $V_{\text{Sn}}-C_{(\text{NaOH})}$  при  $C_{(\text{SnCl}_2)} = 0,4$  моль/л (рис. 2). Как видно из рисунка, зависимости  $V_{\text{Sn}}-C_{(\text{NaOH})}$  и  $R-C_{(\text{NaOH})}$  имеют противоположный характер и стабилизируются (удовлетворительно совпадают с табличными данными) при  $C_{(\text{NaOH})} > 5$  моль/л. Установленный сложный характер хода зависимости  $V_{\text{Sn}} - C_{(\text{NaOH})}$ , вероятно, связан с трудностями восстановления комплексов Sn(II), содержащих малое количество  $\text{OH}^-$ -частиц и значительное количество  $\text{Cl}^-$ -ионов.

*Ионный состав раствора химического лужения*

$\text{Sn}^{2+}$	$\text{OH}^-$	$\text{Cl}^-$	Химическая формула частицы	$\lg K$	Концентрация частиц, моль/л
1	1	0	$\text{SnOH}^+$	9,95	$5,2 \cdot 10^{-17}$
1	2	0	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	20,03	$2,4 \cdot 10^{-6}$
1	3	0	$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	24,68	$4 \cdot 10^{-1}$
2	2	0	$\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$	22,62	$1,9 \cdot 10^{-22}$
4	3	0	$\text{Sn}_4(\text{OH})_3^{5+}$	47,75	$1,9 \cdot 10^{-22}$
4	4	0	$\text{Sn}_4(\text{OH})_4^{4+}$	28,22	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	1	$\text{SnCl}^+$	1,17	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	2	$\text{SnCl}_2$	1,72	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	3	$\text{SnCl}_3^-$	1,7	$1,9 \cdot 10^{-22}$
1	0	4	$\text{SnCl}_4^{2-}$	2,3	$1,9 \cdot 10^{-22}$
0	1	0	$\text{H}^+$	-14	$3,8 \cdot 10^{-14}$
1	0	0	$\text{Sn}^{2+}$	-	$1,9 \cdot 10^{-22}$

Для более глубокого понимания причин такого специфического хода кривой  $V_{\text{Sn}}-C_{(\text{NaOH})}$  некоторую информацию можно получить из анализа осадков. С этой целью выполнен рентгенофазовый анализ химически осажденных слоев из растворов с концентрацией щелочи 2 и 5 моль/л.

Осадки, полученные при  $C_{(\text{NaOH})} = 3,75$  моль/л, рентгенографировать не удается вследствие очень малого их количества.

Анализ дифрактограмм показал, что в осадке, полученном при  $C_{(\text{NaOH})} = 2$  моль/л, кроме основной  $\beta$ -Sn-фазы, присутствуют SnO-фаза и примесная фаза неизвестного состава (рис. 3). Осадок, полученный при  $C_{(\text{NaOH})} = 5$  моль/л, содержит только  $\beta$ -Sn-фазу (рис. 4).

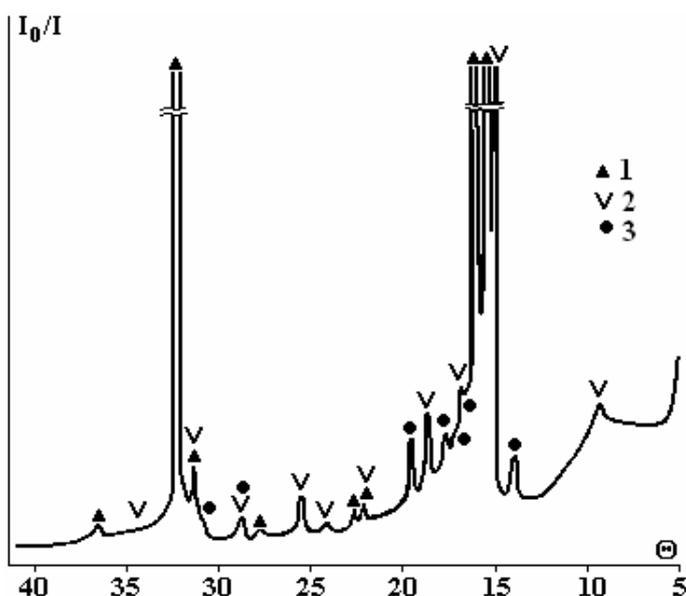


Рис. 3. Рентгендифрактограмма химически осажденного олова на диэлектрик (стекло). Состав раствора (моль/л):  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,4$ ,  $\text{NaOH} - 2,0$ . Обозначения: 1 –  $\beta$ -Sn; 2 – SnO; 3 – примесная фаза

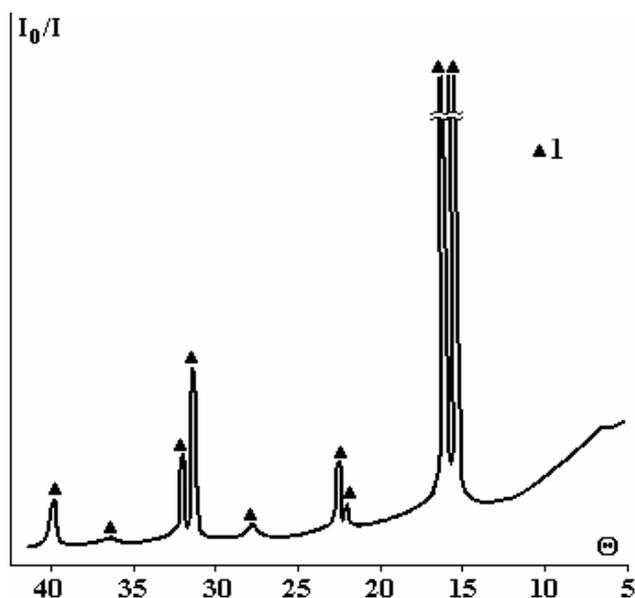


Рис. 4. Рентгендифрактограмма химически осажденного олова на диэлектрик (стекло). Состав раствора, моль/л:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –0,4,  $\text{NaOH}$  – 5,0. Обозначения: 1 –  $\beta\text{-Sn}$

Природу примесной фазы установить трудно. Возможно, это гидроксохлоридные соединения олова. Электропроводность такого покрытия ниже, чем чистого Sn-слоя, осажденного из раствора с  $C_{(\text{NaOH})} = 5$  моль/л и выше. Для практических целей целесообразно использовать растворы с  $C_{(\text{NaOH})} = 5\text{--}6,25$  моль/л, поскольку при  $C_{(\text{NaOH})} > 6,25$  моль/л начинается интенсивное химическое растворение Sn-осадка.

С учетом данных рентгеновской дифрактометрии о составе осадков олова (рис. 3, 4), результатов расчета ионного состава исходного раствора (см. таблицу) можно сделать заключение о природе частиц Sn(II), которые восстанавливаются на КАЦ в диапазоне  $C_{(\text{NaOH})} = 2,0\text{--}3,5$  моль/л (рис. 2), когда образование сильно закомплексованных Sn(II)-частиц еще не происходит. Поэтому в этой области концентраций щелочи образуются лишь коллоидные частицы  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , которые восстанавливаются и формируют осадок серо-сталистого цвета. Не исключено, что в осадок в процессе формирования входят также частицы  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ .

Учитывая, что процесс химического лужения в системе  $\text{SnCl}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$  возможно осуществить лишь при повышенных температурах, проведено исследование зависимости  $V_{\text{Sn}}\text{--}T$  (рис. 5). В результате исследований установлена линейная зависимость  $V_{\text{Sn}}\text{--}T$ . При этом в интервале температур  $60\text{--}85^\circ\text{C}$  наблюдается образование мелкокристаллических компактных осадков. При  $85\text{--}90^\circ\text{C}$  осадки рыхлые, пористые, растворяются в щелочи и через 23–30 минут сползают со стеклянной подложки. Согласно нашим расчетам зависимость  $V_{\text{Sn}}\text{--}T$  подчиняется закону Вант-Гоффа (температурный коэффициент скорости  $\gamma=2$ ). Оптимальной температурой процесса следует считать  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ , когда явления, которые ухудшают свойства осадка, не проявляются в значительной мере.

В результате проведенных исследований предложен следующий состав раствора для химического лужения Д, моль/л:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –0,4;  $\text{NaOH}$ –5,0. Температура раствора 343–353 К, время осаждения 3000 с. Покрытия на Д при таких условиях достигают толщины 3,5–4,0 мкм.

Ускорить доставку реакционно активных частичек металла к КАЦ возможно разными способами: в режиме роста скорости диффузии, путем принудительного гидродинамического транспорта ионов к активной поверхности Д и в результате использования эффектов физической адсорбции. Последний случай ускорения доставки электрохимически активных частиц изучен в растворах химического восстановления с добавками различных неорганических анионов (на уровне фоновых концентраций), которые имеют противоположные возможности адсорбироваться на КАЦ. Поэтому для исследования выбраны  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионы в интервале концентраций от нуля до величин, близких к значениям насыщенных растворов (рис. 6).

Предельно возможные концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  превышали концентрацию соли Sn в 1,25–2,0 раза соответственно. Как видно из рис. 6, в случае введения небольших количеств  $\text{NaCl}$  (кривая 1) скорость химического восстановления возрастает почти в 1,75 раза. С последующим ростом содержания  $\text{Cl}^-$ -ионов скорость процесса монотонно снижается, а в области  $C_{\text{ф}} = 0,75\text{--}1,5$  моль/л – не изменяет характера. В случае  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов (кривая 2) при малых концентрациях наблюдаются не-

значительное увеличение  $V_{Sn}$  (в 1,03 раза), потом некоторое снижение и дальнейшее монотонное увеличение  $V_{Sn}$  химического осаждения (почти до  $C(Na_2SO_4) = 1$  моль/л).

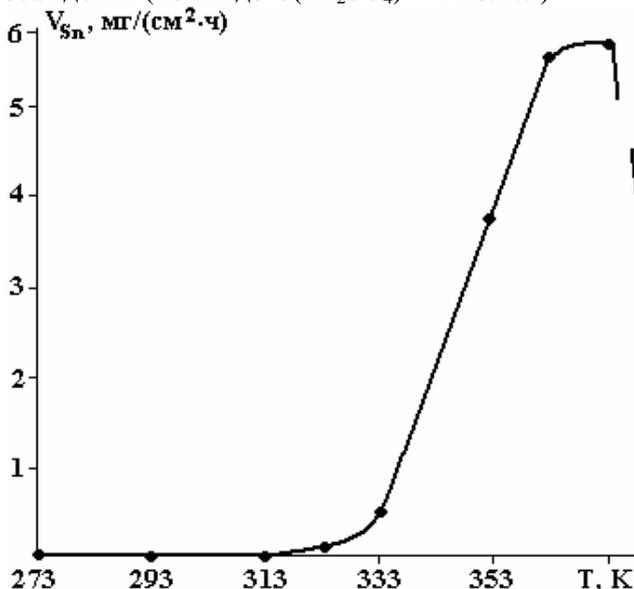


Рис. 5. Влияние температуры на скорость  $V_{Sn}$  химического восстановления олова. Состав раствора, моль/л:  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,4$ ;  $NaOH - 5,0$ . Условия:  $T, K = 333 - 358$ ;  $\tau, c = 3000$

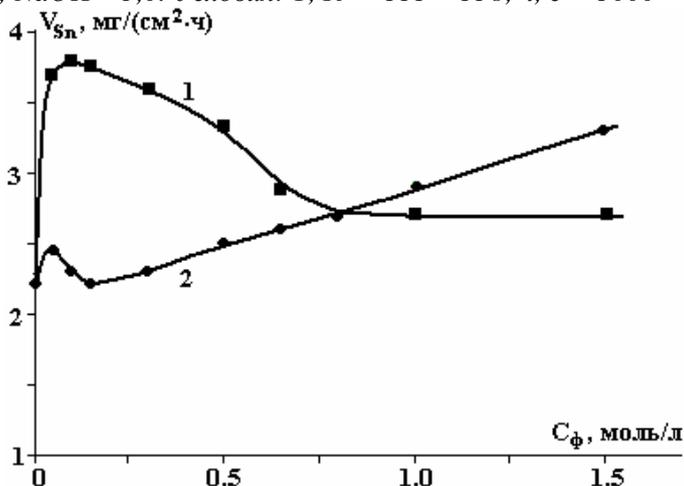


Рис. 6. Влияние концентраций фоновых электролитов на скорость химического осаждения олова. Состав раствора, моль/л:  $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0,4$ ;  $NaOH - 5,0$ . Условия:  $T, K = 333 - 358$ ;  $\tau, c = 3000$ . Анионы: 1 –  $Cl^-$ ; 2 –  $SO_4^{2-}$

На наш взгляд, объяснение хода зависимостей  $V-C_{фон}$  в растворах химического лужения, которые содержат  $Cl^-$  или  $SO_4^{2-}$ -анионы, связано со спецификой  $Sn(II)$ -содержащих частиц образовывать комплексы ( $SnCl_2(OH)_2^{2-}$ ,  $SnSO_4(OH)_2^{2-}$ ). Эти комплексы существенно различаются способностью адсорбироваться на КАЦ в результате электростатического взаимодействия активной анионной составляющей комплекса ( $Cl^-$  или  $SO_4^{2-}$ ) с КАЦ и таким образом ускоряют доставку частиц к активированной поверхности, вследствие чего и увеличивается скорость химического восстановления металла. Поскольку  $SO_4^{2-}$ -анионы, входящие в состав комплексного аниона, не имеют специфичной адсорбции на КАЦ, то эффект увеличения  $V_{Sn}$  в присутствии  $SO_4^{2-}$ -ионов в растворе незначительный (в сравнении со случаем  $Cl^-$ -ионов). При концентрациях фоновых солей 0,6–0,7 моль/л величина  $V_{Sn}$  для  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ -анионов принимает одни и те же значения. Это может свидетельствовать о том, что когда реакция химического восстановления протекает в режиме автокаталитического осаждения на свежесформированной поверхности Sn, поверхностные эффекты влияния концентрации анионов разной природы нивелируются.

Предыдущие исследования показали, что эффекты увеличения  $V_{Sn}$  при введении ПАВ ( $Cl^-$ ) также существенно влияют на свойства Me-осадков. Последние имеют светло-серый оттенок, мелкокристаллическую структуру, хорошее сцепление с Д-основой. Покрытия, полученные из растворов с

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионами, имеют темно-серый цвет, более рыхлую крупнокристаллическую структуру, возможно, вследствие включения компонентов раствора в структуру осадка.

#### **Выводы**

Установлены специфические эффекты состава растворов химической металлизации на скорость химического лужения, фазовый состав и электропроводность оловянных осадков от концентрации NaOH и индифферентных электролитов (NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Определены оптимальные значения концентраций компонентов раствора лужения (SnCl<sub>2</sub>, NaOH, NaCl) и температуры. Показано, что реакция диспропорционирования отвечает основным закономерностям гетерогенных окислительно-восстановительных реакций. Высказано предположение о возможности интенсификации процессов химической металлизации с повышением качества осаждаемого покрытия на базе установленных эффектов.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Калугин В.Д., Бешенцева О.А.* Закономерности процесса химического лужения диэлектриков по реакции диспропорционирования // Междунар. науч. конференция «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 54.
2. *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.
3. *Бешенцева О.А., Калугин В.Д.* Влияние состава раствора и температуры на скорость коррозионного разрушения химически осажденных слоев олова на диэлектрики и физико-механические характеристики покрытий // XII Всероссийское совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров, 2003. С. 17–18.
4. *Шалкаускас М., Ваишялис А.* Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.
5. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
6. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1980. 485 с.

*Поступила 11.11.08*

#### **Summary**

New experimental results of research of influencing of composition of solution, temperature and catalytic activity on kinetics of chemical reduction of tin from stannite-solutions on a dielectrics (D) on the reaction of disproportion in the conditions of convectional diffusion (without interdiffusion) are represented.

---