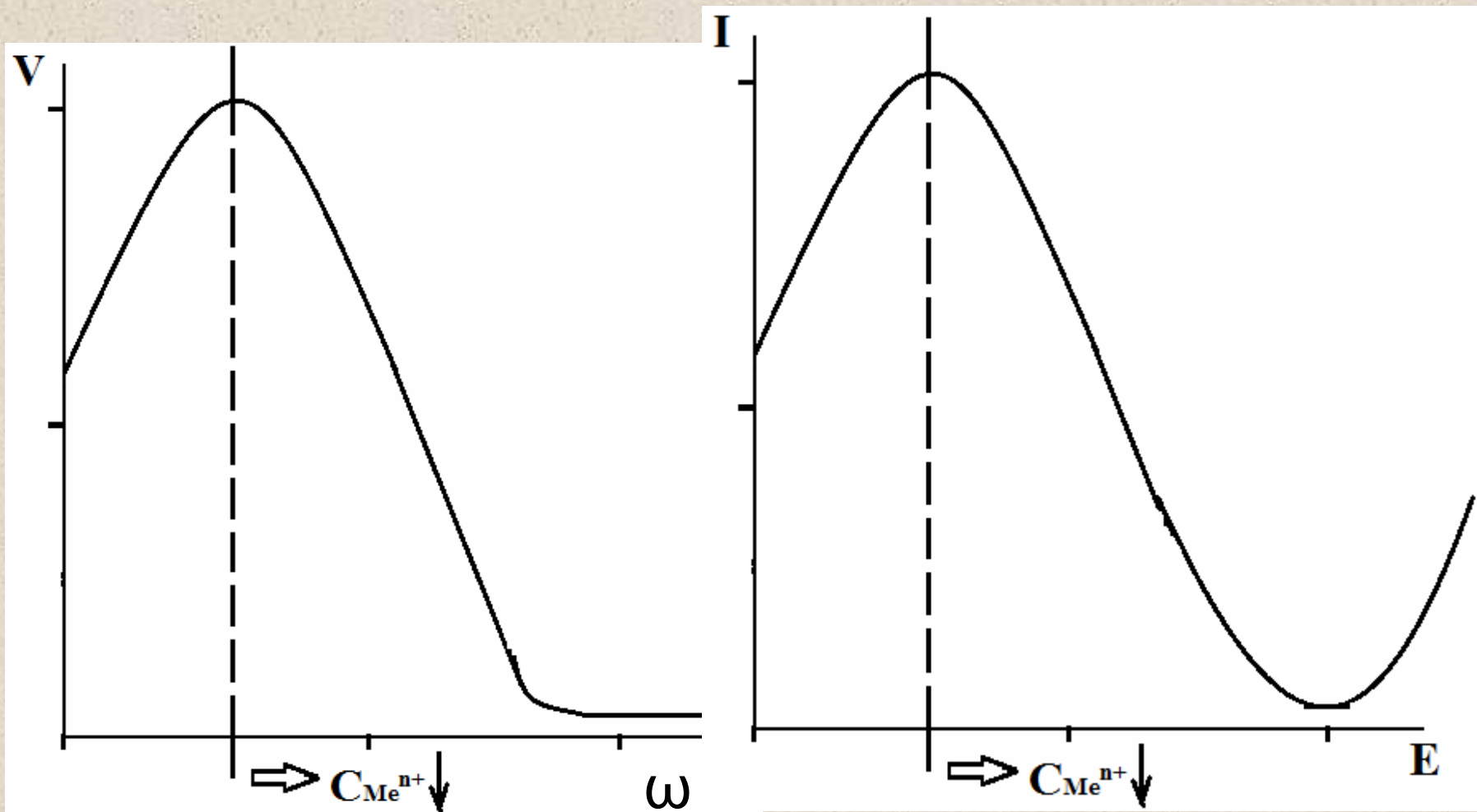


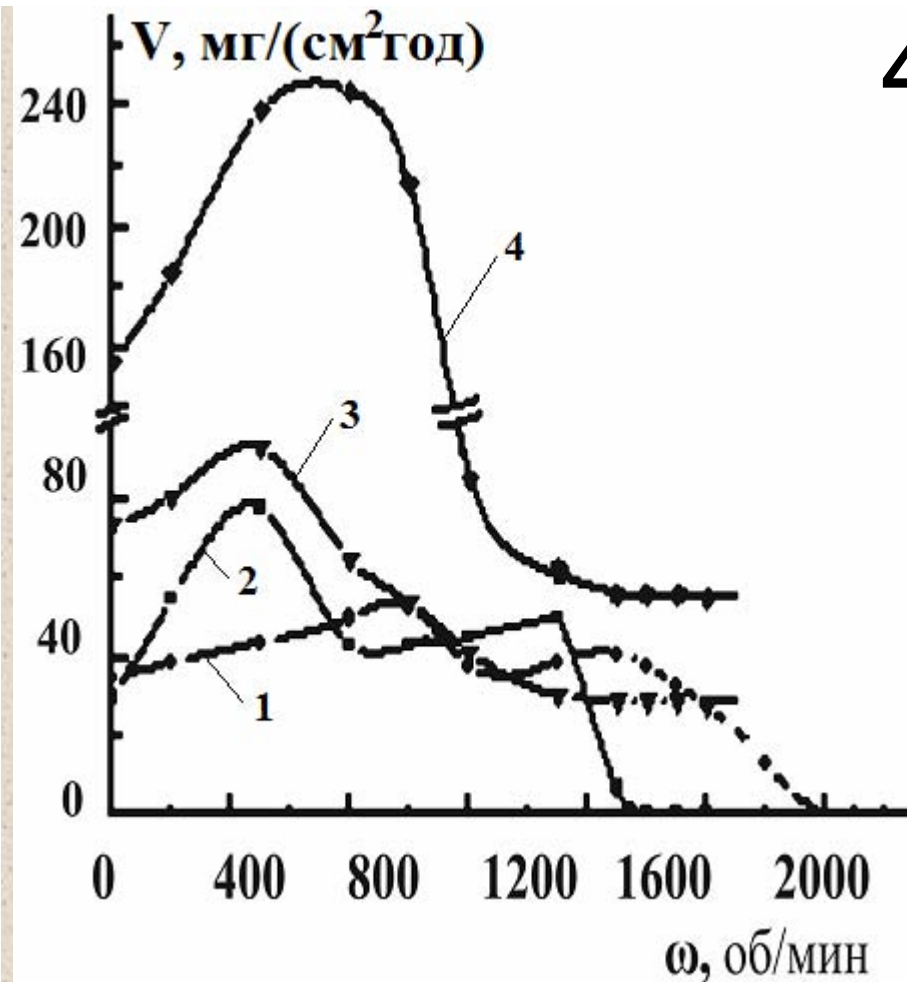
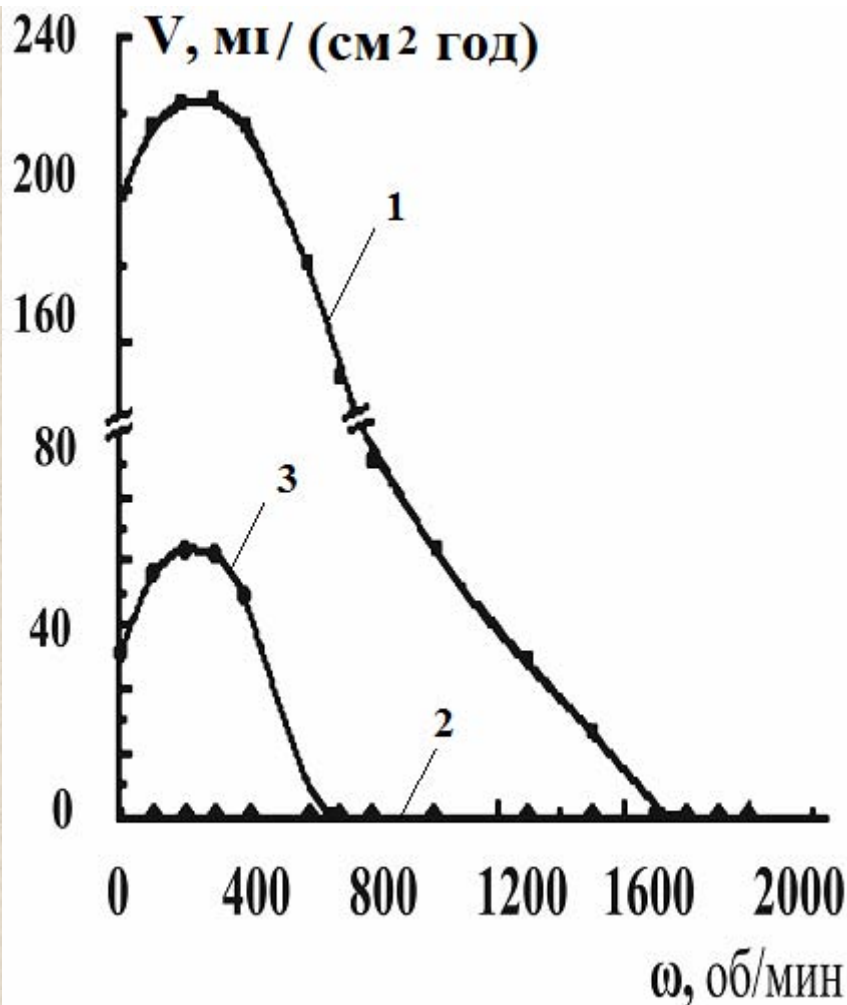
Гідродинамічний ефект на міжфазних межах у розчинах електролітів

Калугін В.Д., д.х.н., проф.
Каф. спеціальної хімії та хімічної
технології НУЦЗУ,
НДІ Хімії при ХНУ ім. В.Н. Каразіна



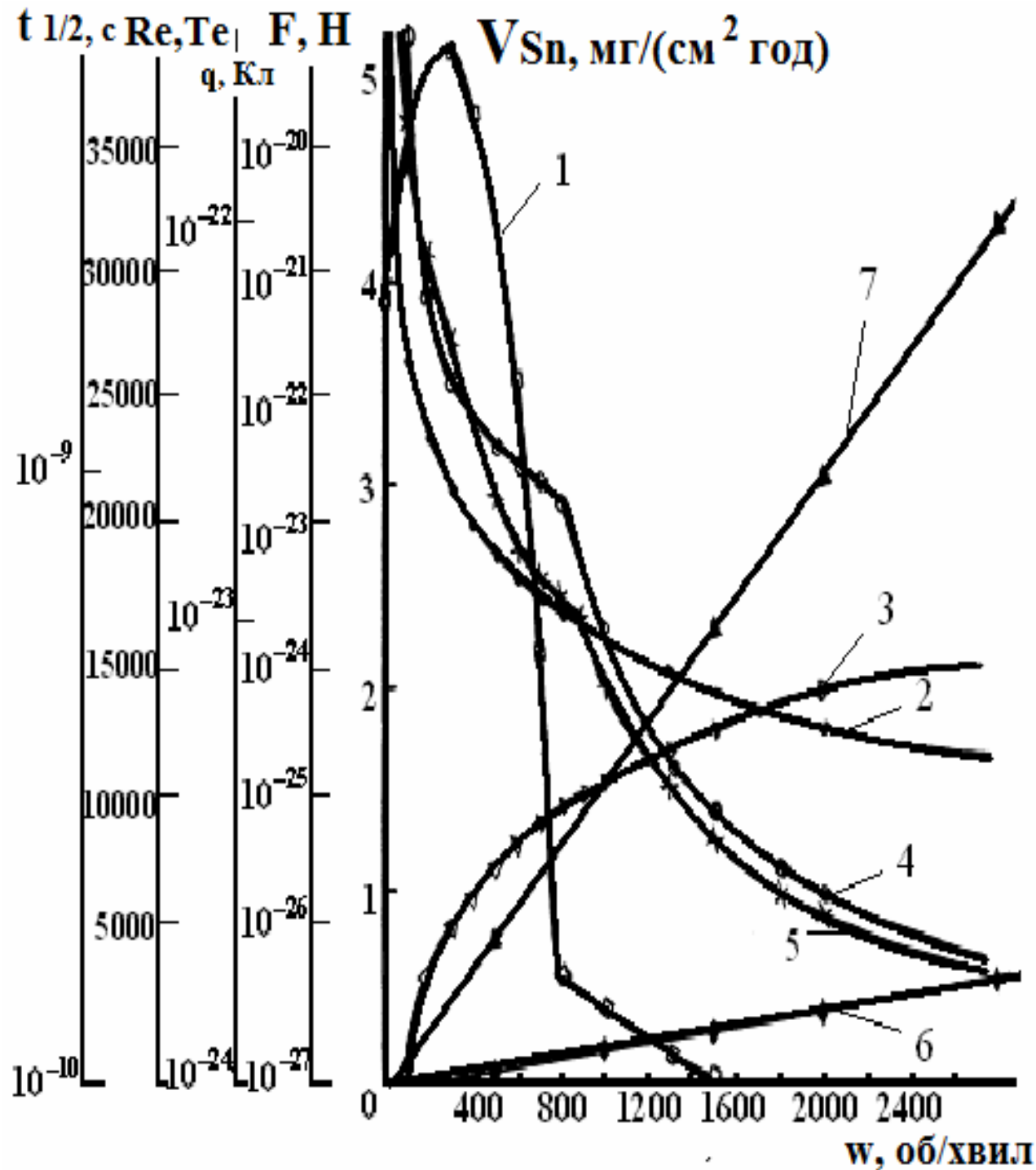
Вплив режимів на V осадження Sn та Cu 3

Умови хімічного лудження: ω (об/хвил); τ (увил)	1) $\omega=1700$ $\tau = 50$	1) $\omega = 0$ $\tau = 50$	1) $\omega=1800$ $\tau = 50$ 2) нова порція розчину $\omega = 0$ $\tau = 50$	1) $\omega=1800$ $\tau = 50$; 2) той же самий розчин $\omega = 0$ $\tau = 50$
V_{Sn} , мг/(см ² · год)	0.000	3.967	3.945	3.951
Умови хімічного міднення: ω (об/хвил); τ (увил)	1) $\omega = 600$ $\tau = 60$	1) $\omega = 0$ $\tau = 60$	1) $\omega=1200$ $\tau = 60$ 2) нова порція розчину $\omega = 0$ $\tau = 60$	1) $\omega=1200$ $\tau = 60$ 2) той же самий розчин $\omega = 0$ $\tau = 60$
V_{Cu} , мг/(см ² · год)	0.000	0.238	0.243	0.241



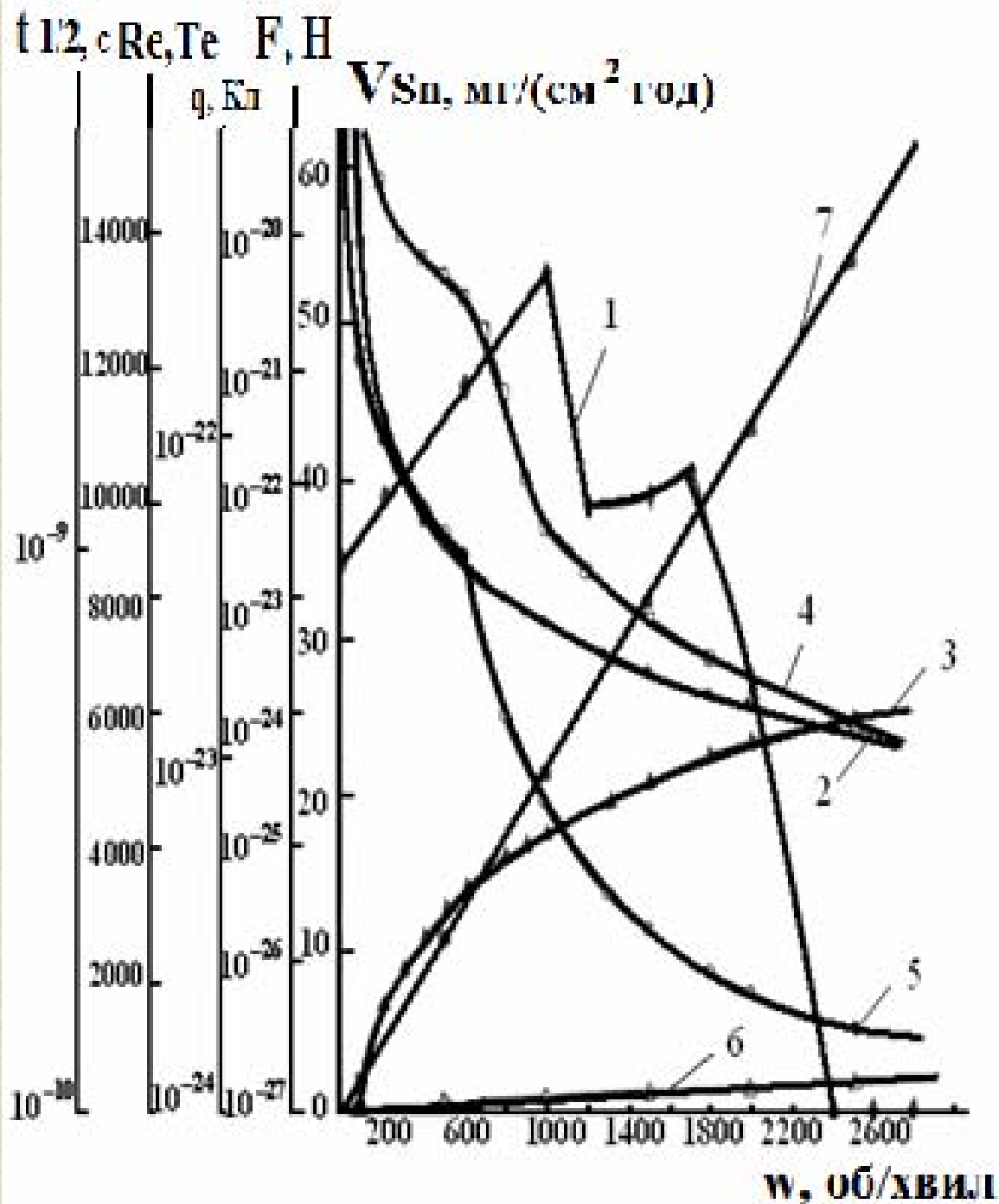
А) Вплив швидкості обертання діалектричного зразка та домішків ПАР на швидкість хімічного відновлення металу (V): 1 – олово без домішків ПАР; 2 – олово з домішками ПАР; 3 – мідь без домішків ПАР. ПАР: ОП-7, ізо-С5Н11ОН, желатин, клей столярний.

Б) Вплив швидкості обертання металевого зразка та домішків ПАР на швидкість контактного обміну: 1- $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Al}$; 2– $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Cu}$ (без домішків ПАР); 3 – $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Cu}$ з домішками ОП – 7; 4– $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Cu}$ з домішками желатину та клею столярного.



5

Комплексна залежність кінетичних (V_{Me} , $t_{1/2}$, Re , Te) та енергетичних ($F_{ц}$, F_{sv} , q_2) факторів для системи хімічного відновлення олова на діелектриках в умовах гідродинамічного режиму. Позначки: 1 – V , 2 – F_{sv} , 3 – $F_{ц}$, 4 – $t_{1/2}$, 5 – q , 6 – Re , 7 – Te .



Комплексна залежність кінетичних ($V_{\text{Me}}, t_{1/2}, R_e, T_e$) та енергетичних ($F_{\text{ц}}, F_{\text{св}}, q_2$) факторів для системи контактного обміну свинцю на алюмінії в умовах гідродинамічного режиму. Позначки: 1 – V , 2 – $F_{\text{св}}$, 3 – $F_{\text{ц}}$, 4 – $t_{1/2}$, 5 – q , 6 – R_e , 7 – T_e .

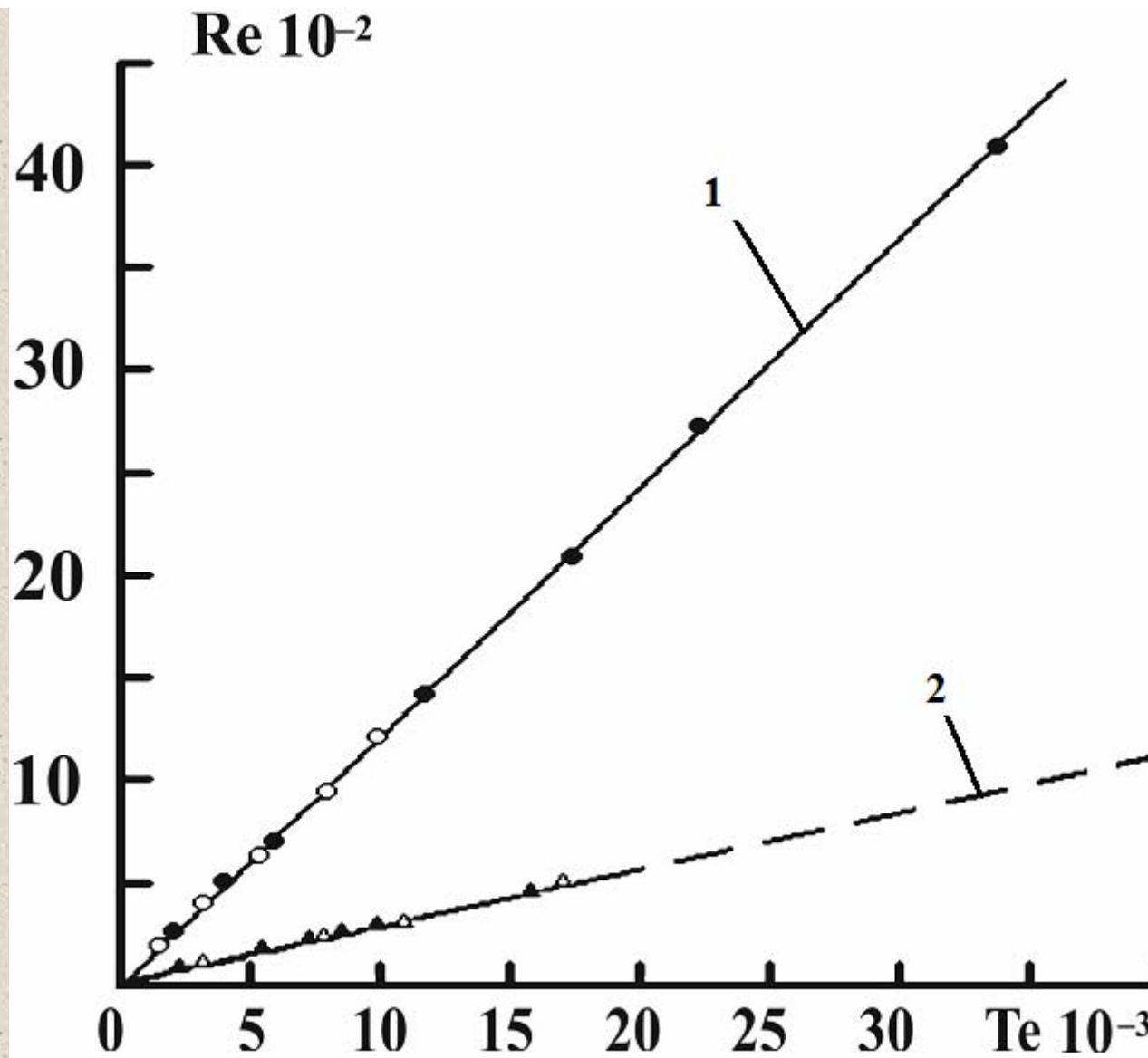
Значення V_s в режимі конвективної дифузії

7

Процес	$V_{Me}^{експ.},$ $\frac{часток}{м^2 \cdot с}$	$V_s,$ $\frac{часток}{м^2 \cdot с}$ (за М.М. Еману-елем)	$\Delta x,$ %	$V_s,$ $\frac{часток}{м^2 \cdot с}$ (за І.Л. Кну-нянцем)	$\Delta x,$ %	$V_s,$ $\frac{часток}{м^2 \cdot с}$ (за О.Я. Розов-ським)	$\Delta x,$ %
Sn(II) → К(Д)	$5.635 \cdot 10^{19}$	$6.854 \cdot 10^{19}$	18	$6.649 \cdot 10^{19}$	15	$1.349 \cdot 10^{20}$	58
Cu(II) → К(Д)	$6.477 \cdot 10^{18}$	$8.756 \cdot 10^{18}$	26	$7.640 \cdot 10^{18}$	15	$6.469 \cdot 10^{19}$	89
Pb(II) → Al	$2.825 \cdot 10^{20}$	$3.391 \cdot 10^{20}$	17	$3.757 \cdot 10^{20}$	25	$1.529 \cdot 10^{21}$	82
Pb(II) → Cu	$2.421 \cdot 10^{20}$	$2.757 \cdot 10^{20}$	12	$3.041 \cdot 10^{20}$	20	$2.825 \cdot 10^{20}$	14

Гідродинамічні критерії подібності (Re, Te) для
ламінарного та турбулентного режимів для
систем хімічного відновлення та контактного
обміну

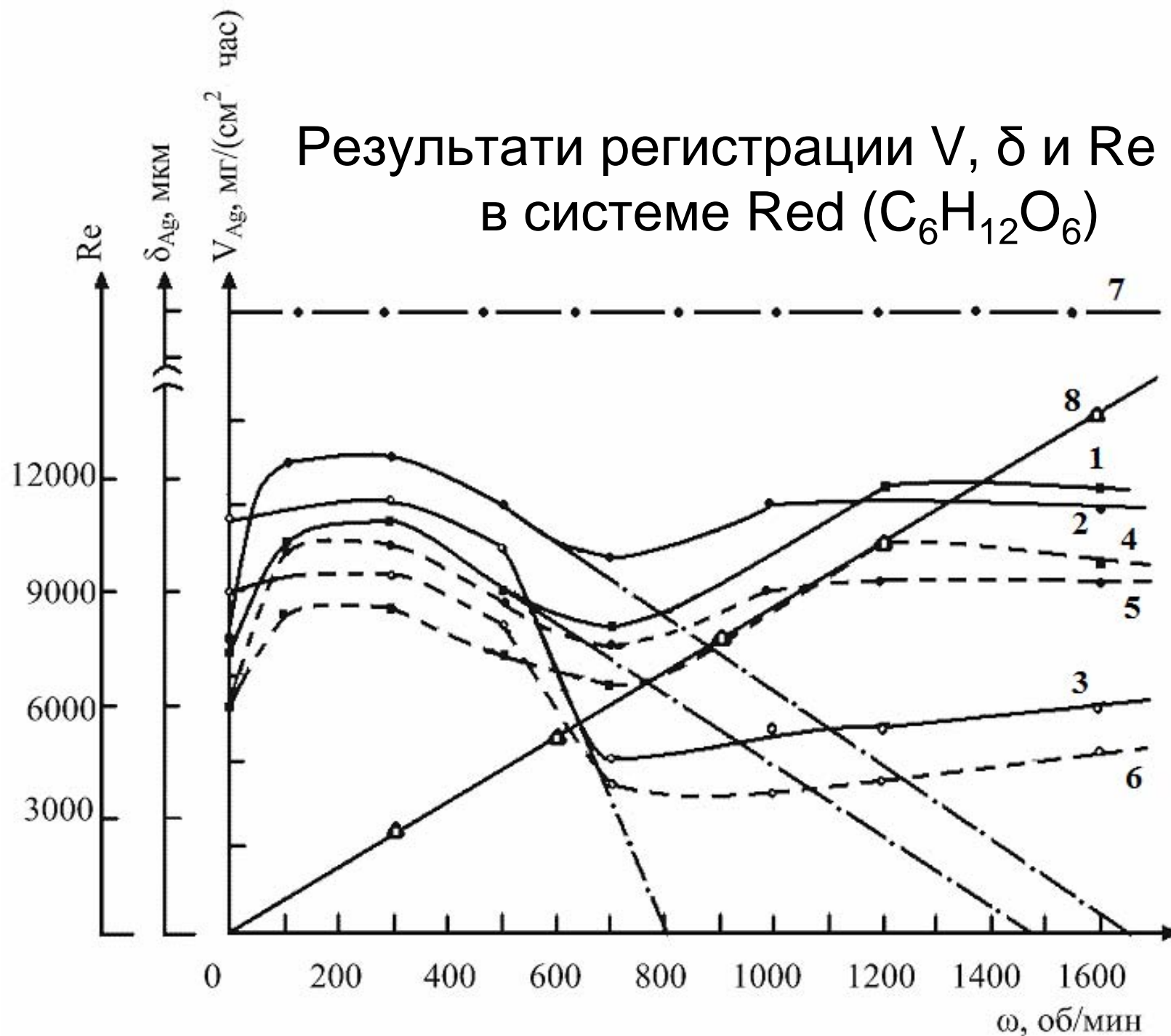
Системи	$C_{Me}^{вих.},$ М О Л Ї / л	ω (V_{Me}^{max}), об/с	Re	Te	ω ($V_{Me}=0$), об/с	Re	Te
Sn(II)→K(Д)	0.399	5	428	3415	28.33	2425	19350
Cu(II)→K(Д)	0.029	5	133	1060	10	266	2120
Pb(II)→Al	0.524	16.67	151	5201	40	361	12480
Pb(II)→Cu	0.093	8.33	78	2707	30	282	9750



Взаємозв'язок $Re - Te$ у вивченому діапазоні величин ω : 1 – системи хімічного відновлення на каталітичній поверхні; 2 – системи контактного обміну. Позначки: ● – $Sn(II) \rightarrow K(D)$; ○ – $Cu(II) \rightarrow K(D)$; ▲ – $Pb(II) \rightarrow Al$; △ – $Pb(II) \rightarrow Cu$.

Не исключено, что Me^{2+} - ион в условиях их гидродинамического переноса могут восстанавливаться частично $Me^{2+} + e \rightarrow Me^{1+}$, поэтому проверку этого сделали на примере: $Ag^+ + e \rightarrow Ag^0 \downarrow$. Установлено образование дисперсной фазы в объеме реактора, наличие которой приводит к неполному проявлению ГДОС-эффекта.

Результати регистрации V , δ и Re от ω
в системе Red ($C_6H_{12}O_6$)



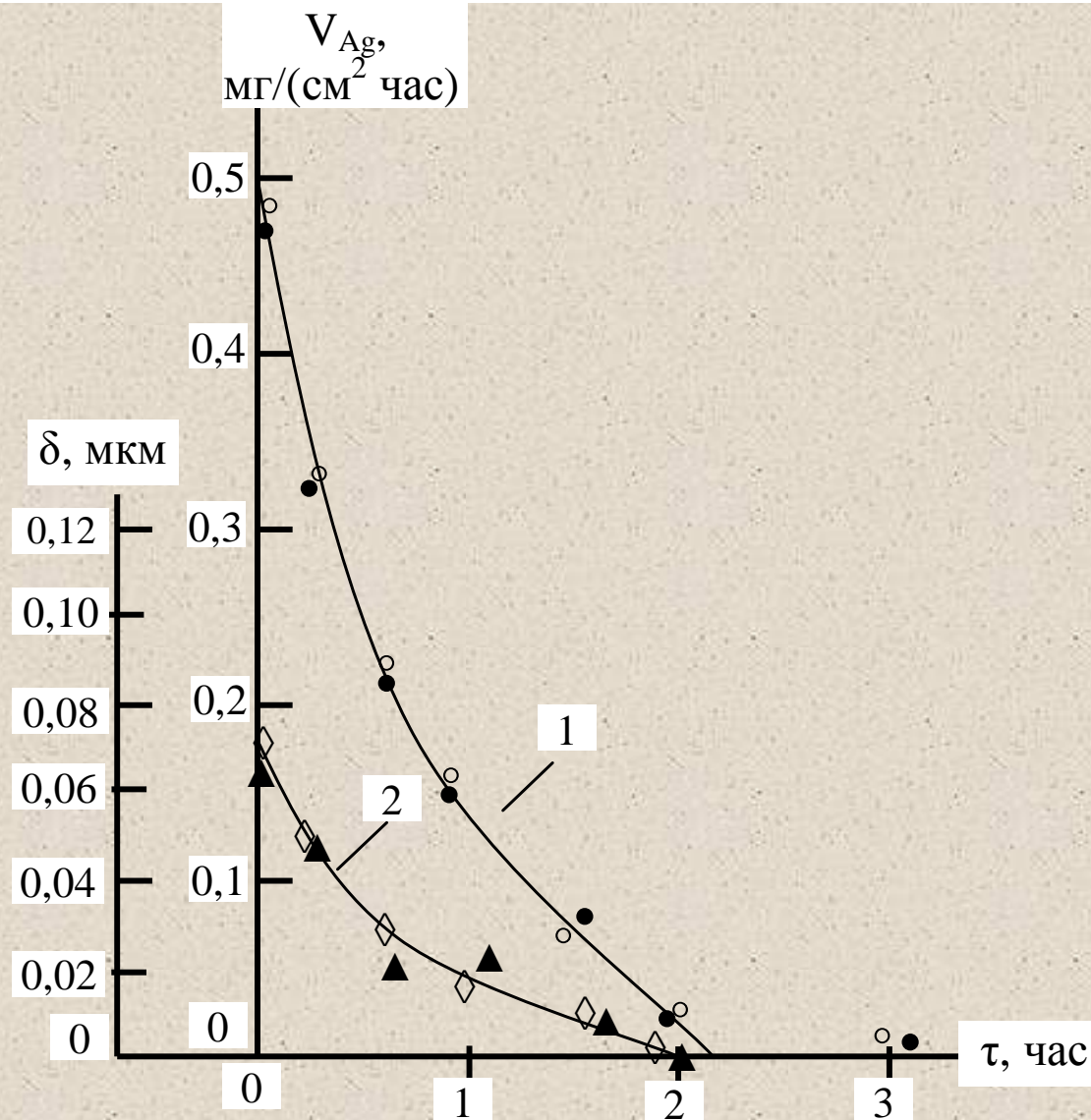
Зависимость скорости химического восстановления серебра V_{Ag} , толщины серебряных слоев δ_{Ag} и гидродинамического критерия подобия Re от скорости вращения Д-образца ω для несенсибилизированной и сенсибилизированной поверхности диэлектрика. Состав 1 раствора сенсибилизации (моль/л): $SnCl_2 \cdot 2H_2O - 0.004$; состав 2 раствора сенсибилизации (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 сенсибилизации Д из 1 раствора, 2 – V_{Ag} при сенсибилизации Д из 2 раствора, 3 – V_{Ag} без сенсибилизационной обработки Д, 4 – δ_{Ag} слоев при сенсибилизации Д из 1 раствора, 5 – δ_{Ag} слоев при сенсибилизации Д из 2 раствора, 6 – δ_{Ag} слоев в отсутствие сенсибилизационной обработки Д; 7 – $\delta_{Ag}^{теор.}$ при условии, что Ag осаждается только на Д-образце, 8 – гидродинамический критерий подобия Re .

Хим. осаждение Ag из различных растворных систем

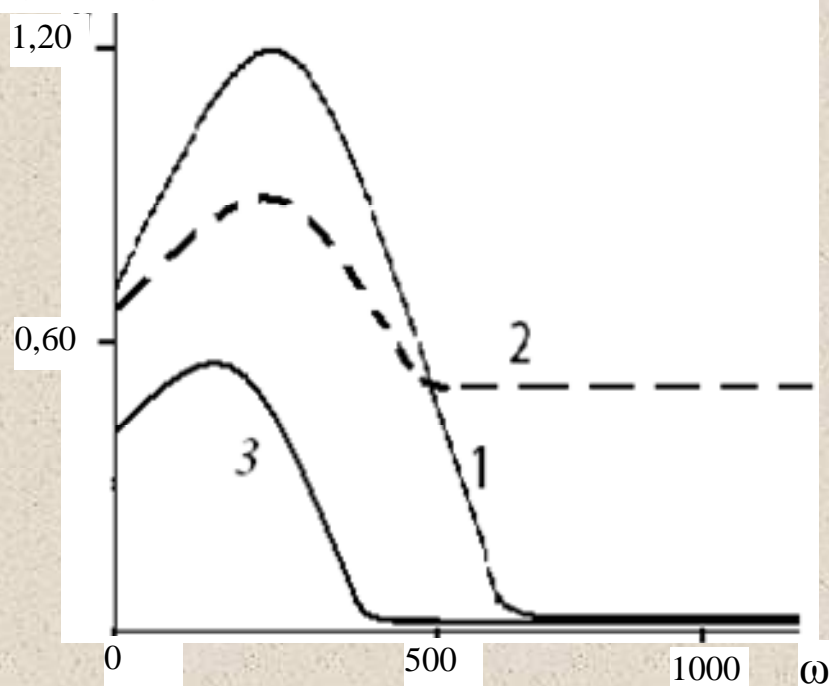
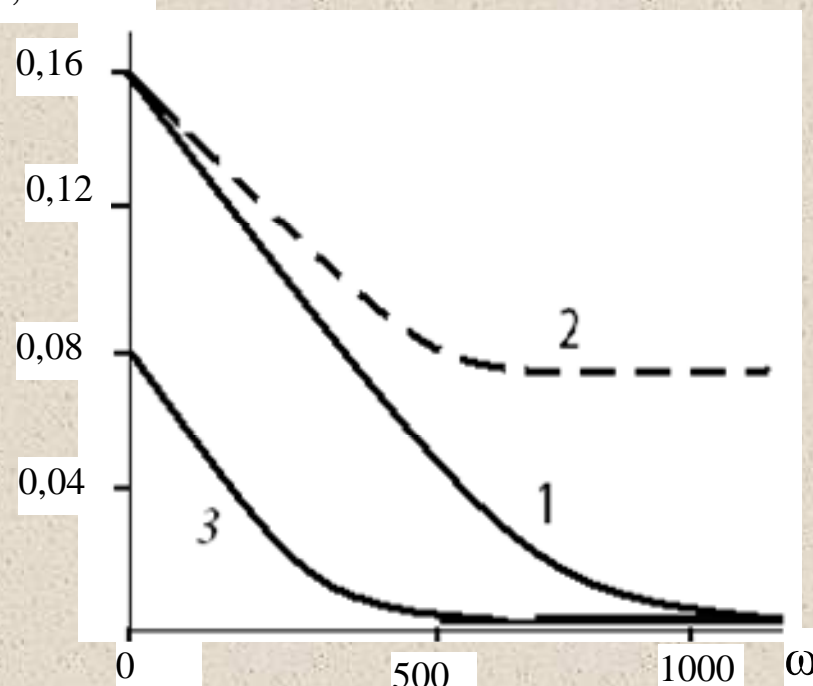
13

№ р-ра	Состав растворов))	Концентрация, моль/л (мл/л)	V_{Ag} , мг/(см ² ·час)	δ , мкм	$\tau_{инд}$, с	Качество Ag-покрытия на Д-образце	Наличие осадка в объеме раствора и на стенках реактора	Наличие плато на $V_{Ag} - \omega$ (в гидродинамическом режиме)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH инвертированный сахар	0,088 (75) 0,375 0,041	0,64	0,10	2-3	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато
2	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH C ₂ H ₅ OH инвертированный сахар	0,088 (75) 0,375 5,426 0,041	0,58	0,09	3,0	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато
3	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH инвертированный сахар	0,088 (75) 0,375 0,008	0,34	0,050	13-15	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато
4	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH инвертированный сахар	0,029 (75) 0,375 0,008	0,31	0,050	8-10	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато
5	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH 5%-спиртовый раствор йода инвертированный сахар	0,029 (75) 0,375 (0,05) 0,041	0,08	0,050	900- 1 0 2 0	голубоватое, тонкое, просвечивающееся, пятнами	да	плато
6	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH глюкоза	0,088 (15) 0,375 0,028	0,83	0,13	50-60	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато
7	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH глюкоза	0,029 (15) 0,375 0,028	0,32	0,09	480-600	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато

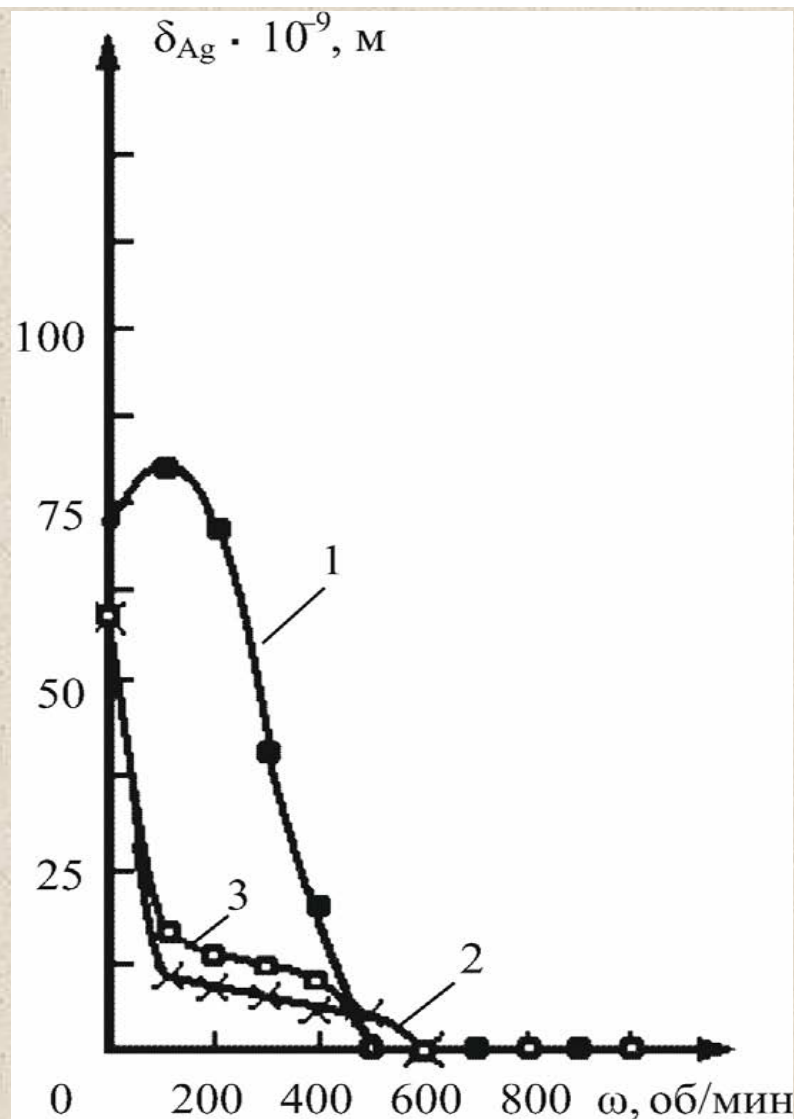
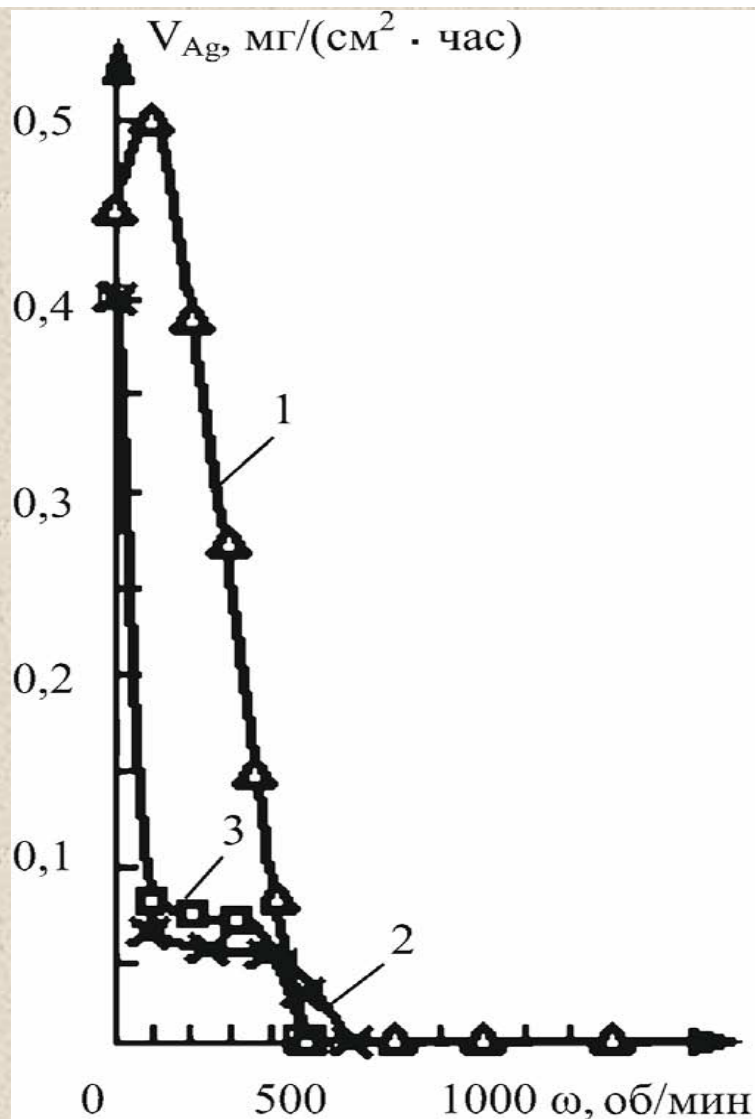
8	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	0,059 (15) 0,175 0,04	0,50	0,08	480- 500	светло-серое, блестящее, сплошное	да	плато
9	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH Na ₂ S ₂ O ₃ KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	0,059 (15) 0,175 0,067 0,040	0	0	64800 - 68400	за 600 с опыта покрытия Ag нет	нет	—
10	AgNO ₃ NH ₄ OH (25%) NaOH KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	0,029 (12) 0,125 0,028	0,22	0,04	840	светло-серое, блестящее, сплошное, тонкое	да	плато
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	светло-серое, блестящее, сплошное, тонкое	да	плато
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	светло-серое, блестящее, сплошное, тонкое	да	плато
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	светло-серое, сплошное, тонкое, матовое	да	плато
14	AgNO ₃ NH ₃ NH ₄ HSO ₄ CoSO ₄ · 7H ₂ O	0,029 2 0,5 0,15	0,50	0,078	>1080 0	блестящее, сплошное, светло-серое с коричневым отливом	нет	нет



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

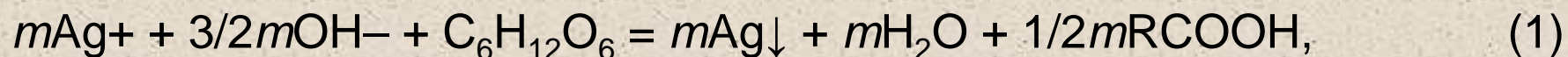
V_{Ag} ,
 мг/(см² час)

 δ , мкм


Зависимость $V_{Ag} - \omega$ и $\delta_{Ag} - \omega$ для различных систем химической металлизации. Состав растворов (моль/л): 1 – 0,40 SnSO_4 , 5,00 NaOH ; 2 – 0,09 AgNO_3 , 0,38 NaOH , 1,95 NH_4OH , 0,042 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (инверт. сахар); 3 – 0,03 AgNO_3 , 2,00 NaOH , 0,50 NH_4HSO_4 , 0,15 CoSO_4 . $\tau_{\text{осажд}}$ – 10 мин. T – 288 К.



Характер изменения ($V_{Ag} - \omega$) – а) и ($\delta_{Ag} - \omega$) – б) – зависимостей в присутствии в растворе дисперсных оксидов Al_2O_3 или Ta_2O_5 . Состав растворов (моль/л): 1 – $AgNO_3 - 0,03$; $NH_4OH - 2,00$; $NH_4HSO_4 - 0,50$; $CoSO_4 - 0,15$; 2 – (раствор 1) + ($Al_2O_3 - 0,032$); 3 – (раствор 1) + ($Ta_2O_5 - 0,0072$). $\tau_{он.} = 600$ с. $T = (298 \pm 3)$ К.

Механизм процесса восстановления в системах 1 – 13 реализуется по неавтокаталитическому механизму согласно уравнению:



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

В случае раствора 14 (с системой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в качестве восстановителя) оказывается термодинамически возможной реакция восстановления ионов серебра Ag^+ , которая локализуется на поверхности активированного Д и протекает по автокаталитическому механизму в соответствии с уравнением:



Выводы:

1. Установлен эффект ГДОС химического осаждения металлов, которые имеют полную ($V_{Me^{+n}} = 0$) или частичную реализацию ($V_{Me^{+n}} > 0$).
2. Показано влияние дисперсной среды на полноту проявления ГДОС- эффекта.
3. Установлено, что, ГДОС- эффект проявляется в результате гидродинамического выталкивания электроактивных частиц из межфазной зоны.