

На правах рукописи



МАЛЬЦЕВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

РОЛЬ ПОЛИЯДЕРНЫХ, ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ, ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ В ПРОЦЕССАХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2004

Работа выполнена в Казанском государственном техническом университете им. А.Н. Туполева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Глебов Александр Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Улахович Николай Алексеевич
доктор химических наук, профессор
Евгеньев Михаил Иванович

Ведущая организация: Институт органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова Казанского
научного центра РАН

Защита состоится **21 декабря 2004 года в 14 часов** на заседании
диссертационного совета Д 212.080.03 в Казанском государственном
технологическом университете по адресу:

420015 Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казан-
ского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «18» ноября 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Третьякова А.Я.

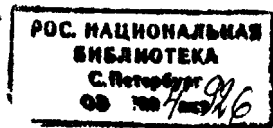
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Окислительно-восстановительные процессы представляют собой сложные многоэлектронные многостадийные гомо- и гетерогенные реакции, включающие промежуточные стадии — восстановление катиона в форме комплексных соединений, реализацию ионов в неустойчивых состояниях окисления, диспропорционирование, образование полиядерных комплексов, кластеров, и зависят от целого ряда факторов, определяющих протекание реакций в растворах и на поверхности электродов. До начала работы над диссертацией в литературе преобладали сведения о восстановлении металлов из ионов и простых координационных соединений. По результатам исследований разных авторов за последние годы появились сведения об образовании более сложных комплексов: полиядерных, гетероядерных (ГЯК), гетеровалентных (ГВК), образование которых в растворах, по природе, составу, концентрации, адекватных технологическим условиям, привели к, необходимости их учета, выявления их роли в механизме процессов металлизации.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (грант № 01-03-42051), в рамках хоздоговора № НЧ 306001(1001)/1737 (2003-2004 г.) с КАПО им. С. П. Горбунова «Утилизация отходов производства деталей из полимерно-композиционных материалов и твердых отходов гальванических производств», а также гранта № 09-9.7-176/2003(Ф) АН РТ «Утилизация и регенерация растворов электролитов электрохимических производств».

Цель работы — выявление закономерностей в экспериментальных данных, полученных систематическими исследованиями по реализации наряду с гомоядерными — полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексных соединений в модельных растворах, соответствующих технологическим условиям процессов металлизации и применение выявленных закономерностей для объяснения работоспособности технологических растворов металлизации.

Соруководителем диссертационной работы по вопросам математического моделирования процессов комплексообразования и кинетики является кандидат химических наук, доцент Буданов Андрей Робертович.



Научная новизна. Проведенные исследования могут служить методологической основой в изучении реакций комплексообразования, переноса электрона в многокомпонентных системах. Технологические растворы в процессе металлизации рассматриваются с учетом реализации полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексных соединений. Предлагается новый подход к описанию механизма химической металлизации и оксидирования алюминиевых сплавов с позиции реализации ГВК, ГЯК и полиядерных комплексных частиц.

Практическая значимость. Выявление реализующихся в подобных системах ГВК, ГЯК и полиядерных комплексов позволяет детально описать свойства растворов и механизмы протекающих реакций в процессах металлизации, предложить к реализации совмещенные растворы активирования и анодного оксидирования, и использовать результаты исследования в разработке безотходных техпроцессов и жидкофазных систем с заданными свойствами, утилизации и регенерации отработанных жидких и твердых отходов гальванических производств, что важно в инженерной экологии.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Анализ экспериментальных данных образования наряду с гомоядерными - полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексов в водных растворах, содержащих центральные ионы Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и лиганды Cl^- , H_4Citr (лимонная кислота), H_4T (винная кислота), H_4Y (этилендиаминтетрауксусная кислота).
2. Термодинамические и кинетические закономерности в описании окислительно-восстановительных реакций образования ГВК и ГЯК металлов для описания механизма химической металлизации.
3. Разработка новых технологических растворов совмещенного активирования, основанная на образовании в рабочих растворах гетероядерных палладий-оловянных и медь-оловянных гидроксокомплексов с различными лигандами и разработка новых технологических растворов совмещенного анодирования с учетом реализации ГЯК, позволяющая сократить количество технологических стадий и уменьшить образование отходов.
4. Инженерно-экологические способы утилизации твердых гальванических отходов в производстве керамо- и стеклоизделий.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на конференции молодых ученых (Москва, МГУ, 1988 г.), на V Всесоюзном совещании «Спектроскопия координационных соединений» (Краснодар, 1988 г.), на республиканской научно-технической конференции «Молодые ученые Татарии - производству» (Казань, 1988 г.), на II Всесоюзной конференции «Химия и применение неводных растворов» (Харьков, 1989 г.), на научно-технической конференции «Состояние и перспективы основных направлений развития радиотехнологии и спецмашиностроения» (Казань, 1989 г.), на научно-практической конференции «Энергосбережение в химической технологии» (Казань, 2000 г.), на десятой международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» (Казань, 2001 г.), на Юбилейной научно-технической конференции, посвященной 50-летию факультета автоматики и электронного приборостроения КГТУ им. А.Н. Туполева (Казань, 2001 г.), на XX международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов, 2001 г.), на II (Чистополь, 2002 г.), на III (Чебоксары, 2003 г.), на IV (Наб.Челны, 2004 г.) конференциях-школах «Химия и инженерная экология».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, в том числе в профильном издании «Журнал прикладной химии», 10 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3-5), приложения, выводов и списка использованной литературы из 199 наименования. Материал изложен на 153 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность представляемой работы, цель, научная новизна, практическая значимость.

В главе 1 (литературном обзоре) оцениваются современное состояние химической и электрохимической технологии металлизации и роль координационных соединений в процессах переноса электрона, пути регулирова-

ния процессов металлизации. Анализ литературных данных подводит к задачам исследования.

Глава 2 содержит постановку задачи и описание методики экспериментальных работ. При исследовании процессов комплексообразования использовались методы ЯМрелаксации, рН-метрического титрования, ЯГР-спектроскопии, ЭПР, магнетохимии, спектрофотометрии.

В методе ЯМрелаксации измерение времен релаксации T_2 и T_1 проводилось на импульсном релаксметре «Миниспинэхо» с рабочей частотой 5 МГц с погрешностью менее 5 отн.%. Спектры ЭПР снимались на ЭПР-спектрометре РЭ-1306 с частотой 9.385 ГГц при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных скоростей при 85-88К. Магнетохимические измерения проводились на спектрометре «Тесла-BS-467». Расчеты магнитной восприимчивости комплексов, $\mu_{эфф}$, обменного интеграла $2J$ для димерных частиц проводились по программе «MAGIC».

Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре СФ-18 и фотоколориметре КФК-3 с точностью ± 1 нм в видимой части спектра. Кинетические измерения быстрых реакций ($\sim 10^{-3}$ - 20 с) проводились методом остановленной струи на спектрофотометре «Hitachi-557». Математическое моделирование экспериментальных данных реализовано по программе в рамках нелинейного метода наименьших квадратов.

Глава 3. До начала работы над диссертацией в литературе превалировали сведения о восстановлении металлов из ионов и простых координационных соединений, что демонстрируется на примере химического меднения на рис. 1. По результатам исследований в данном направлении разных авторов, в том числе и исследований с непосредственным участием диссертанта, за последние годы появились сведения об образовании не только гомо-, но и полиядерных комплексов, ГВК, ГЯК. В главе приведены экспериментальные результаты исследования процессов образования наряду с гомо-, ГВК, ГЯК и полиядерных комплексных частиц Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , Ni^{2+} в водных растворах лимонной, винной, ЭДТА кислот в условиях, аналогичных технологическим условиям электролитов металлизации.

При рассмотрении схемы и объяснении механизма металлизации важно

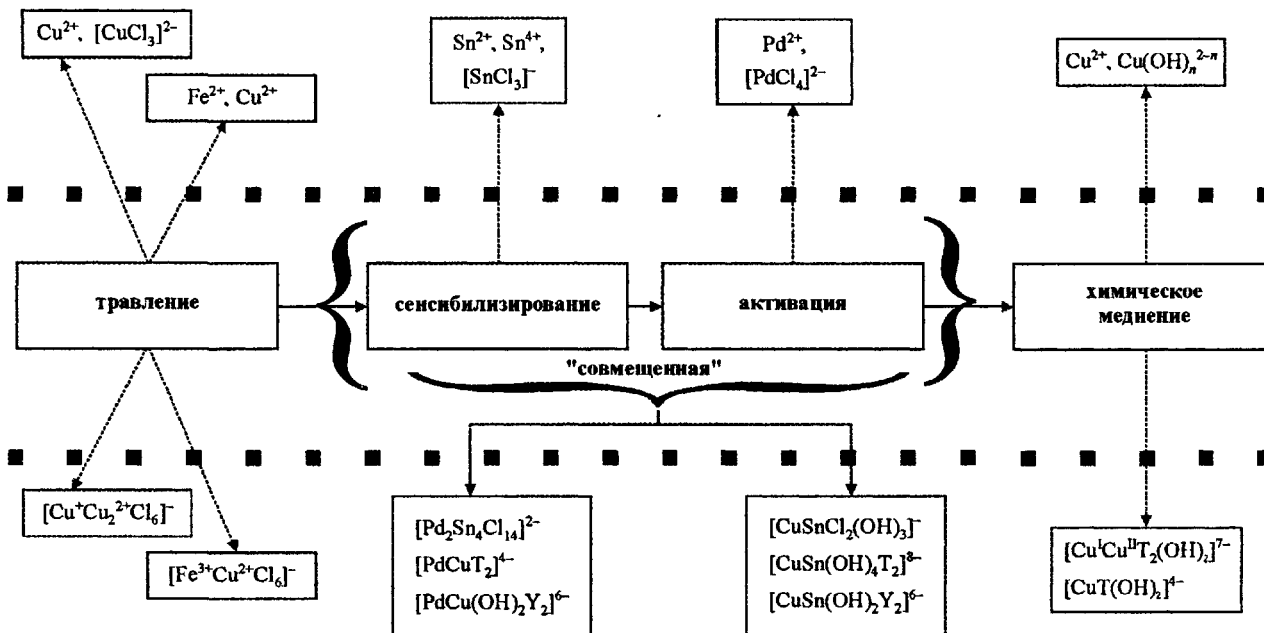


Рис. 1. Роль полиядерных, гетероядерных, гетеровалентных комплексов в процессах металлизации

учитывать образование в модельных растворах, соответствующих технологическим условиям процессов металлизации, смешанных гидроксокомплексных соединений состава $[\text{Cu}_x(\text{OH})_n\text{L}_m]^{z-}$, где x -ядерность частицы, z -заряд. Образование гидроксокомплексных, гетероядерных соединений с различными лигандами подтверждает данные по реализации наряду с гомоядерными полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексных частиц Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} полученных систематическими исследованиями с применением различных физико-химических методов. Диаграммы распределения комплексных соединений в модельных растворах представлены на рис. 2-5, параметры комплексообразования - в табл. 1.

В главе 4 технологические растворы в процессе металлизации (в химическом меднении основными стадиями являются подготовка поверхности, травление, сенсibiliзирование, активация, меднение) рассматриваются с учетом реализации полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексных соединений.

Схема и механизм химической металлизации. В основе химической металлизации диэлектриков лежит процесс автокаталитического образования металлической фазы из растворов, содержащих ионы восстанавливаемого металла и соответствующий восстановитель. Одно из направлений в объяснении механизма автокаталитического восстановления металлов базируется на утверждении того, что ионы металла восстанавливаются атомарным водородом, образующимся в результате взаимодействия восстановителя с металлом катализатором. Второе направление объединяет многочисленные гипотезы, которые связаны с использованием электрохимических подходов при изучении этих процессов и объяснении экспериментальных данных. Предлагаемый механизм предполагает реализацию внутримолекулярного окисления-восстановления комплексного соединения восстанавливаемого металла с восстановителем. Процесс автокаталитического восстановления металлов в общем случае правильнее рассматривать как совокупность взаимозависимых химических и электрохимических процессов, а систему металл - восстановитель - ионы металла как автокаталитическую.

Концентрация Cu^+ в растворах химического меднения составляет порядка 10^{-4} моль/л, это обеспечивает невысокую скорость протекания реакций акти-

Таблица 1.

Параметры комплексообразования и магнитные свойства полиядерных, ГЯК, ГВК, гидросоединений Cu(II), Pd(II), Sn(II), в воднохлоридных растворах, растворах винной, ЭДТА кислот.

№	схема равновесия	$\lg K_p^*$	$\lg \beta^*$	$K_{Э1}^{**}$ $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	$\chi_M \cdot 10^{-6***}$ $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\mu_{\text{эфф}}$ МБ
1.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuPdT}_2^{4-} + 8\text{H}^+$	-12.93	65.13	241	1275	1.74
2.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuPd}(\text{OH})_4\text{T}_2^{8-} + 12\text{H}^+$	-46.95	87.11	105	1050	1.58
3.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{OH})_2\text{Y}_2^{6-} + 6\text{H}^+$	-6.5	52.04		2450	2.40
4.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Y}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuPd}(\text{OH})_2\text{Y}_2^{6-} + 6\text{H}^+$	-8.09	50.45		2364	2.37
5.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuSnCl}_3^+$	-8.78	8.78	1808		
6.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuSnCl}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	42.10	-0.10	1357		
7.	$\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuSnCl}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	64.53	-8.53	161		
8.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{H}_3\text{T})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	6.00	11.16	1950		
9.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{H}_2\text{T})_2 + 4\text{H}^+$	1.79	19.85	1920		
10.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{H}_2\text{T})\text{T}^{2-} + 6\text{H}^+$	-0.60	31.46	1751		
11.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSnT}_2^{4-} + 8\text{H}^+$	-5.62	72.44	2286		
12.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{OH})_2\text{T}_2^{6-} + 10\text{H}^+$	-11.93	94.13	1475		
13.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{OH})_4\text{T}_2^{8-} + 12\text{H}^+$	-23.09	110.97	679		
14.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_4\text{T} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{OH})_6\text{T}_2^{10-} + 14\text{H}^+$	-41.96	120.1	554		
15.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{H}_2\text{T})_4^{4-} + 8\text{H}^+$	4.56	40.68	1195		
16.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{H}_2\text{T})_3\text{T}^{6-} + 10\text{H}^+$	0.95	67.07	1649		
17.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{H}_2\text{T})_2\text{T}_2^{8-} + 12\text{H}^+$	-2.75	93.37	1439		
18.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_4\text{T} \rightleftharpoons \text{CuSnT}_4^{12-} + 16\text{H}^+$	-21.05	135.07	5		
19.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_4\text{T} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSn}(\text{OH})_4\text{T}_4^{16-} + 20\text{H}^+$	-41.57	170.55	8		
20.	$\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} + 6\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdSn}_2\text{Cl}_6^{2-}$	-14.88	14.88	22		
21.	$2\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} + 8\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdSn}_2\text{Cl}_8^{2-}$	-23.19	23.19	51	7125	4.07
22.	$4\text{Sn}^{2+} + 2\text{Pd}^{2+} + 14\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Sn}_4\text{Cl}_{14}^{2-}$	-42.14	42.14	30		
23.	$\text{Sn}^{2+} + 6\text{Pd}^{2+} + 15\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pd}_6\text{SnCl}_{15}^-$	-76.52	76.52	0		

* ошибка не превышает 5 отн.%. **предел ошибки в соответствии с долей накопления комплексов от ± 0.03 до ± 0.20 .

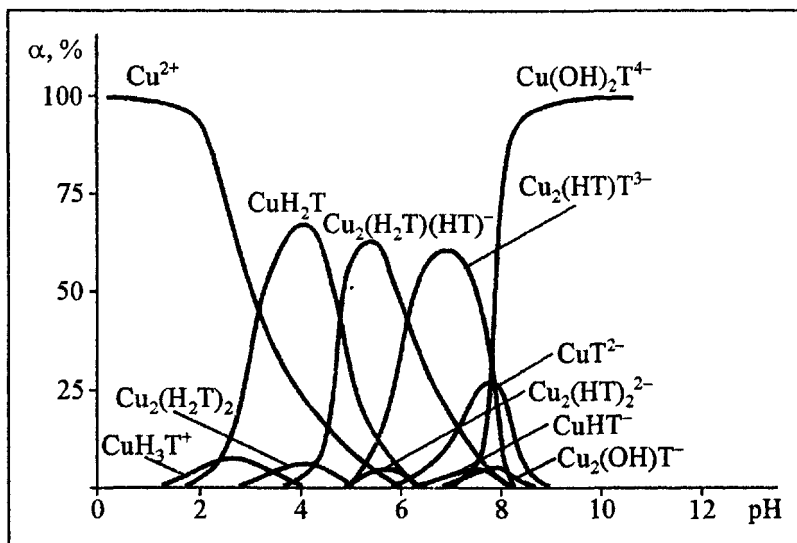


Рис. 2. Диаграмма распределения d-тарtratных комплексов Cu(II) в зависимости от pH растворов: $C_{Cu^{2+}} = C_{dHT} = 0.005$ моль/л.

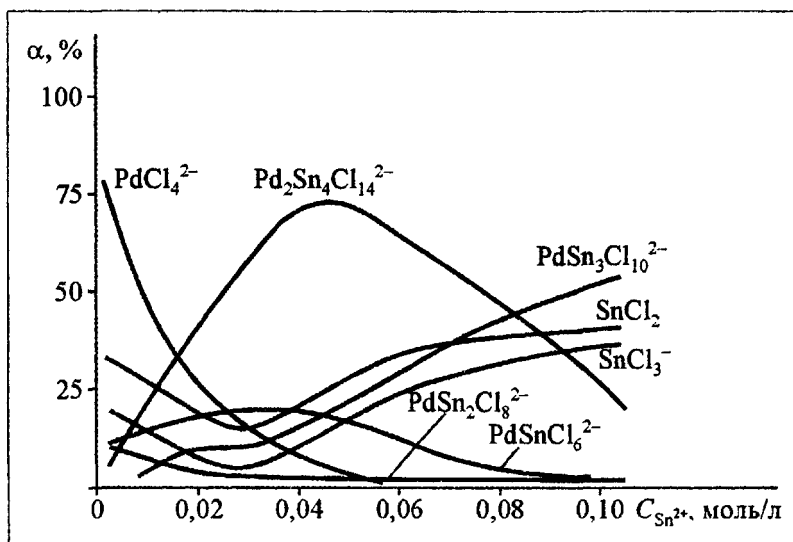


Рис 3. Диаграмма распределения гомо- и гетероядерных комплексов Pd^{2+} и Sn^{2+} в зависимости от концентрации Sn^{2+} в растворе соляной кислоты: $C_{Pd^{2+}} = 0.01$ моль/л, $[HCl] = 0.823$ моль/л

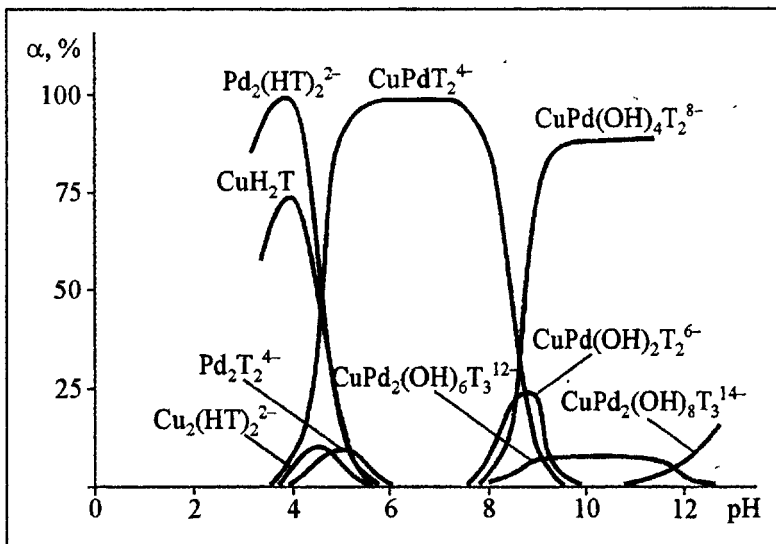


Рис. 4. Диаграмма распределения d-тарtratных комплексов Cu(II) и Pd(II) в зависимости от pH растворов:
 $C_{Pd^{2+}}=C_{Cu^{2+}}=0.005$ моль/л., $C_{dH_4T}=0.010$ моль/л.

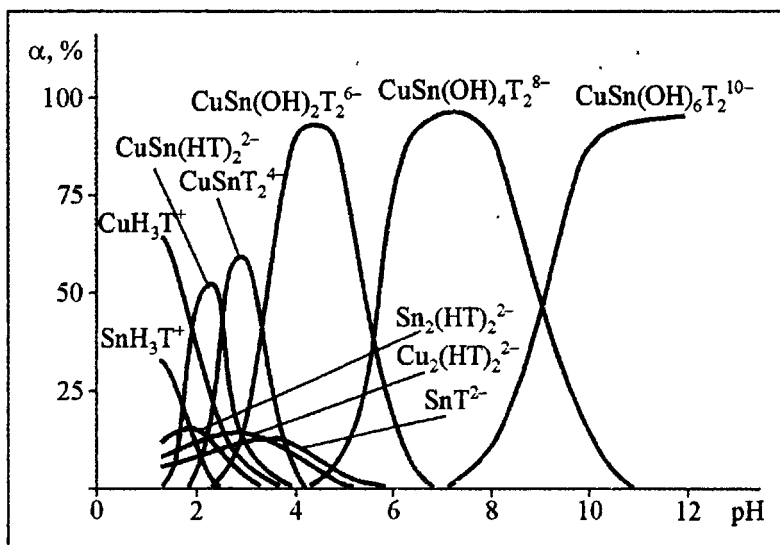
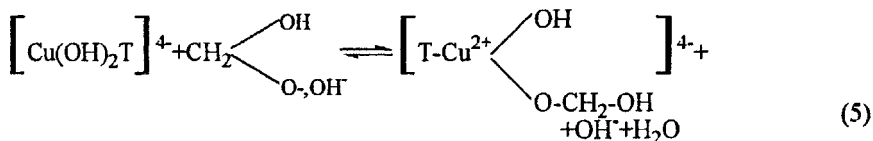
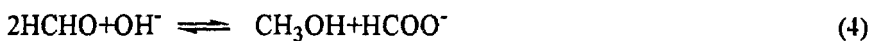
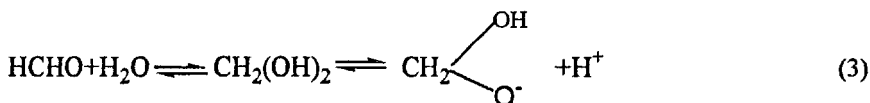
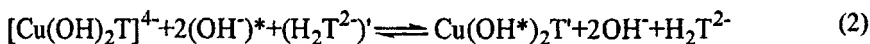
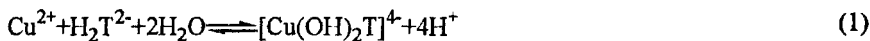


Рис. 5. Диаграмма распределения d-тарtratных комплексов Cu(II) и Sn(II) в зависимости от pH растворов:
 $C_{Cu^{2+}}=C_{Sn^{2+}}=0.005$ моль/л., $C_{dH_4T}=0.012$ моль/л.

вазии и восстановления. Увеличить скорость данных процессов, а значит, увеличить содержание Cu^+ в растворе, можно за счет стабилизации Cu^+ в виде ГВК. В соответствии с термодинамическими условиями для протекания окислительно-восстановительных процессов Cu(II) в щелочных растворах образует смешанные гидроксокомплексные соединения с кислород- и азотсодержащими лигандами, доказательства образования которых приведены в главе 3. Очевидно, каталитическая активность комплексов меди в реакциях восстановления зависит от состава, строения и лабильности лигандов, входящих в координационную сферу комплекса меди.

Исходя из образования промежуточного комплексного иона Cu(II) с восстановителем, внутримолекулярного переноса электрона, учитывая гидратацию и диссоциацию формальдегида в растворе, нами предложена следующая схема реакций в процессе химического меднения, в которой определяющая роль принадлежит образованию смешанно-лигандных гидроксокомплексов, взаимному влиянию и обмен) лигандов в первой координационной сфере иона меди(II):



где T^{4-} — анион винной кислоты.

В рамках диссоциативного механизма обмен лигандов и гидроксид-ионов между первой координационной сферой образующегося гидроксокомплекса меди и массой в растворе, способствует вхождению молекул восстановителя в координационную сферу меди. Наличие химического обмена лигандов, по данным ЯМрелаксации, подтверждается увеличением отношения времен ре-

лаксации (T_2/T_1) в зависимости от концентрации лиганда, величины рН и температуры. Такой характер изменения параметров ЯМР, как известно, является критерием наличия реакций химического обмена в парамагнитных комплексах. Значения констант скоростей обмена по OH^- и L^n лежат в пределах 10^4 - 10^7 с^{-1} . Кроме того, гидроксид-ион выступает в роли мостикового лиганда, обеспечивающего образование ГВК меди $[\text{Cu}^{2+}\text{-OH-Cu}^+]$.

Таким образом, каталитическую активность комплексов меди в растворах химического меднения определяет наличие в составе гидроксил-ионов и лигандов, обладающих повышенной лабильностью. Состав, константы устойчивости смешанно-лигандных гидроксокомплексов меди и параметры обмена лигандов в них приведены в табл. 2., что также свидетельствует в пользу

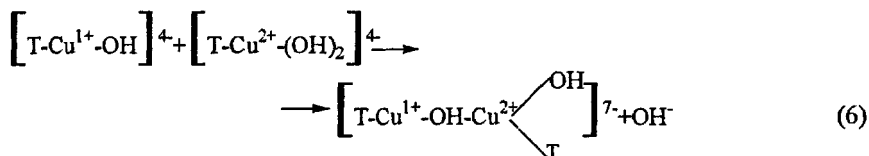
Таблица 2.

Термодинамические и кинетические характеристики гидроксокомплексов меди (рН=12.0-13.0)

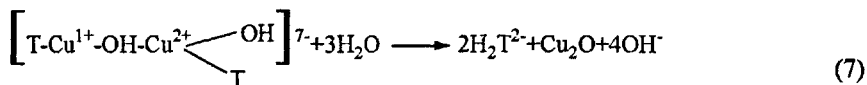
лиганд	Состав комплекса	lg β		Константа скорости обмена лигандов, с^{-1}	T_1/T_2
		литература	эксперимент		
Этилендиамин-тетрауксусная кислота (H_4Y)	$\text{CuY}(\text{OH})^{3-}$	21.0	-		11
Винная кислота (H_4T)	$\text{CuT}(\text{OH})_2^{4-}$	19.1	30.8	10^6	5.6
Нитрилотриметиленфосфовая кислота (НТФ)	$\text{CuHTF}(\text{OH})^{2-}$	-	18.25	10^4	10
	CuHTF^{4-}	-	16.16	10^4	10
Лимонная кислота (H_4Citr)	$\text{CuCitr}_2(\text{OH})_2^{6-}$	18.8	-	10^4	2.2
	$\text{Cu}_2\text{Citr}_2\text{OH}$	-	36.1	-	2
	Cu_2Citr	-	17.8	-	1
Триэтаноламин (ТЭА)	$\text{CuTЭА}(\text{OH})_3^-$	21.0	-	10^7	10
Оксиэтандифосфовая кислота (H_5R)	$\text{Cu}(\text{HR})_2^{6-}$	-	15.95	-	10
	$\text{Cu}_2\text{R}_2^{6-}$	-	30.32	-	20

T_2 и T_1 -время спин-спиновой и спин-решеточной релаксации; р-константа устойчивости комплекса.

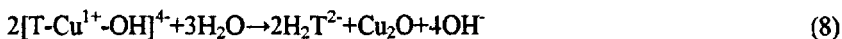
Таким образом, каталитическую активность комплексов меди в растворах химического меднения определяет наличие в составе гидроксил-ионов и лигандов, обладающих повышенной лабильностью. Состав, константы устойчивости смешанно-лигандных гидроксокомплексов меди и параметры обмена лигандов в них приведены в табл. 2., что также свидетельствует в пользу предложенной схемы взаимодействия. Образование соединений Cu(I) в растворах химического меднения может протекать как в объеме раствора, так и на поверхности через образование моноядерных или биядерных комплексов как интермедиатов, в которых перенос электрона может протекать по внутрисферному механизму, в котором важная роль отводится гетеровалентному комплексу:



На поверхности он восстанавливается при гидролизе до оксида меди(I):



Это вполне соответствует обычно наблюдаемой локализации процесса восстановления на поверхности платы. Образование Cu_2O может протекать и за счет гидролиза соединений меди(I):



Дальнейшие превращения связаны с восстановлением оксида меди(I):



Таким образом, в предлагаемом механизме важным является наличие обмена лигандов с определенными скоростями в гидроксокомплексах, а также стабилизация Cu(I) в виде гетеровалентных комплексов так, чтобы равновесие $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ смещалось в сторону продуктов реакции. Учет полиядерных, ГЯК и ГВК дает возможность оценить их влияние на протекание процессов меднения и пути их регулирования за счет учета концентрационных условий.

Анодное оксидирование сплавов алюминия. В литературе рассматривается теория о коллоидно-полимерной природе и дискретном строении анодно-оксидных покрытий (АОП), согласно которой при анодировании в результате окислительно-восстановительных процессов на поверхности алюминиевых сплавов образуется защитная гель-пленка сложного состава.

До настоящего времени при получении АОП последовательно проводились отдельные стадии анодирования и наполнения. Отмечалось, что при наполнении могут протекать сорбционные процессы (хемосорбция и адсорбция). Получаемые оксидные покрытия обычно окрашены в темные цвета в зависимости от состава сплава и природы наполнителя.

Известно, что Al(III), Cr(III) с Fe(II) и Cu(II) с исследуемыми комплексами образуют ГЯК, что позволяет предположить реализацию ГЯК не только в растворе, но и в АОП, о чем свидетельствует не только изменение окраски

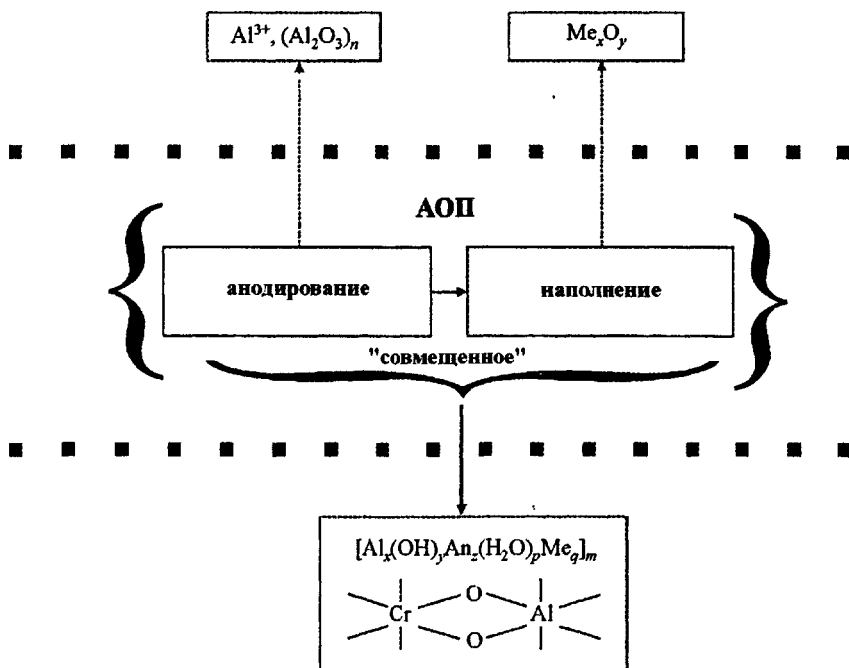


Рис. 6. Роль гетероядерных комплексов в анодном оксидировании.

поверхности, но и спектрофотометрические исследования. В случае сплавов, содержащих хром, марганец и другие легирующие компоненты в состав пленки входят не только полиядерные аквагидроксикомплексы Al^{3+} , но и гетероядерные. Таким образом, пленка характеризуется более сложным составом — $[Al_x(OH)_yAn_z(H_2O)_pMe_q]_m$, где Me - ион металла (Cr, Mn и др.). Особенности адгезионных свойств АОП являются следствием не только его коллоидно-полимерной природы, а также следствием реализации ГЯК (рис.6), где в роли мостиков выступают гидроксил-, ацетат- и другие ионы. Они определяют защитно-декоративные свойства покрытий. С учетом сложности процесса анодирования алюминиевых сплавов, зависящих от вольт-амперных характеристик процесса, природы электролита, его концентрации и условий формирования пленки, а также последующего уплотнения пленки (при наполнении) целесообразно на основе наших исследований совместить стадию оксидирования и хромового наполнения, поскольку основной стадией является образование ГЯК в АОП, что и обуславливает синергетический эффект.

В главе 5 рассматриваются прикладные аспекты использования водных растворов, в которых реализуются ГВК, ГЯК и полиядерные комплексы. Полученная информация использована для разработки ряда жидкофазных каталитических систем, применяемых в качестве растворов «совмещенного» активирования поверхности в технологии металлизации печатных плат.

Твердые отходы, включающие смешанные остатки с основных ванн гальванического производства, по данным анализа содержат: от 0.02-8 % меди, цинка, кадмия, никеля, фосфора, при утилизации использовались в качестве добавок в производстве стекло-, керамических материалов.

ВЫВОДЫ

1. Установлена реализация и преобладание в модельных растворах, по природе адекватных технологическим условиям осаждения металлов, наряду с гомоядерными, хлоридными — полиядерных, ГЯК и ГВК, гидроксокомплексов Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} в водных растворах винной, лимонной, ЭДТА кислот.

2. С учетом реализации ГВК, ГЯК и полиядерных комплексных частиц в концентрационных условиях электролитов и оценки влияния комплексобразования на свойства ионов в промежуточных степенях окисления предложен новый подход к описанию механизма химической металлизации. В предлагаемом механизме важным является наличие обмена лигандов с определенными скоростями в гидроксокомплексах, а также стабилизация Cu(I) в виде гетеровалентных комплексов.
3. Установлено, что гетероядерные и гетеровалентные трилонаты, тартра-ты Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , гидроксохлориды Cu^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} и гетероядерные гидроксокомплексы Cu^{2+} и Sn^{2+} могут служить в качестве активаторов процессов металлизации печатных плат.
4. Показано, что стадия образования полиядерных и гетероядерных комплексов является определяющим фактором в формировании анодно-оксидных покрытий.
5. Предложены малоотходные технологические операции травления, совмещенного активирования, совмещенного анодирования.
6. Предложены способы утилизации твердых гальванических отходов в производстве керамо- и стеклоизделий.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Дьячкова Т.А., Галкина С.А., Кириллова Е.В., Тарасов О.Ю., Сальников Ю.И. Спектроскопические свойства гетеровалентных комплексов титана, ванадия, железа, меди // Тез. докл.V Всесоюз. совещания, Краснодар, 1988.-с.314.
2. Галкина С.А., Кириллова Е.В., Дьячкова Т.А. Принципы беспалладиевой активации печатных плат // Тез. докл. Республ. научно-практич. конф. «Молодые ученые Татарии - производству», Казань, 1988 с.44.
3. Кириллова Е.В., Галкина С.А., Булкин В.И., Глебов А.Н. Беспалладиевые растворы активации химического меднения печатных плат //

- Тез. докл. конф. «Состояние и перспективы основных направлений развития радиотехнологии и спецмашиностроения», Казань, 1989, с.35.
4. Глебов А.Н., Булкин В.И., Галкина С.А., Сальников Ю.И. Новое в механизме химического меднения ППМ // Тез. докл. конф. «Состояние и перспективы основных направлений развития радиотехнологии и спецмашиностроения», Казань, 1989, с. 37.
 5. Сальников Ю.И., Журавлева Н.Е., Глебов А.Н., Галкина С.А. Каталитическая активность гидроксокомплексов меди в реакциях химического меднения // В межвуз. сборнике « Теория и практика комплексообразования в гомогенных и гетерогенных системах», Ижевск, 1990, с.50-53.
 6. Галкина С.А., Гамер П.У., Глебов А.Н., Сальников Ю.И. Влияние реакций образования гидроксокомплексов и обмена лигандов на процессы химического меднения. // Журн. приклад, химии.-1990.-№6.- с.1410-1412.
 7. Мальцева С.А., Глебов А.Н., Григорьева И.Г. Утилизация и регенерация отходов производства печатных плат // Тез. докл. научно-практич. конф. «Энергосбережение в хим. технологии 2000», Казань, 2000г., с.113.
 8. Мальцева С.А., Лавриненко О.В., Слугина Л.Г., Григорьева И.Г., Глебов А.Н. Гели гетероядерных комплексов алюминия в реакциях анодирования // Тез. X международна конф. студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС». Вторые Кирпичниковские чтения, Казань, 22-24 мая, 2001г.,с.94.
 9. Мальцева С.А., Слугина Л.Г., Лавриненко О.В. и др. Экологизация гальванических производств // Тез. докл. «Юбилейной научно-технич. конф.», посвящ. 50-летию факультета «Автоматики и электронного приборостроения» КГТУ им. А.Н. Туполева, Казань, 2001г., с.139-140.
 10. Буданов А.Р., Шамкаева А.И., Мальцева С.А., Григорьева И.Г., Глебов А.Н. Кинетика образования полиядерных комплексов переходных металлов с оксикислотами // Тез. докл. XX международн. Чуга-

- евской конф. по координационной химии, Ростов, 2001г., с. 151-152.
11. Мальцева С.А., Лавриненко О.В., Слугина Л.Г., Глебов А.Н. Гетероядерные комплексы алюминия в реакциях анодирования // Тез. докл. XX международн. Чугаевской конф. по координационной химии, Ростов, 2001г., с.318.
 12. Мальцева С.А., Лавриненко О.В., Булкина Э.В., Глебов А.Н. Экологизация гальванических производств. Саморегенерация растворов травления // Вестник Татарстанского отделения Российской Экологической Академии, №3-4,2002, с. 136-138.
 13. Мальцева С.А., Глебов А.Н., Лавриненко О.В. Полиядерные, гетероядерные, гетеровалентные комплексы переходных металлов в процессах металлизации диэлектриков // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н.Туполева, №1, 2004г., с.36-43.

№23 133

Издательство «Экоцентр»

Лицензия Минпечати РТ № 0307 от 8.06.2000

Без объявл. - 2004

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет 1. Формат 60*84 1/16.

Объем 3,75 п.л. Тираж 65 экз. Заказ 34.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»

г. Казань, ул. Четаева, 18.