

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Спешилов Иван Олегович

**Разработка процессов химической металлизации высокопористых
керамических материалов для катализаторов**

05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

05.16.09 Материаловедение (химические технологии)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович

Москва – 2020 год

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	5
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Применение каталитических процессов	10
1.2. Высокопористые ячеистые керамические материалы (ВПЯМ)	12
1.3. Подготовка поверхности диэлектрических материалов перед химической металлизацией	14
1.3.1. Обезжиривание диэлектриков перед химической металлизацией	14
1.3.2. Травление диэлектриков перед химической металлизацией	16
1.3.3. Сенсбилизация	17
1.3.4. Активация диэлектриков перед химической металлизацией	19
1.3.5. Прямое активирование диэлектриков перед химической металлизацией	21
1.3.6. Акселерация поверхности диэлектриков перед химической металлизацией	23
1.4. Химическая металлизация без наложения электрического тока	24
1.4.1. Химическое меднение	26
1.4.2. Химическое серебрение	28
1.4.3. Химическое палладирование	29
1.4.4. Химическое никелирование	31
1.4.5. Химическое кобальтирование	33
1.5. Выводы из обзора литературы	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	37
2.1. Изготовление керамических образцов	37
2.1.1. Изготовление плоских керамических образцов	37
2.1.2. Изготовление высокопористых керамических образцов	38
2.2. Предварительная обработка керамических образцов	39

2.2.1. Химическое обезжиривание	39
2.2.2. Химическое травление	40
2.2.3. Сенсибилизация и активация	41
2.2.4. Прямое активирование	43
2.2.5. Акселерация	44
2.3. Химическая металлизация без наложения электрического тока	44
2.3.1. Химическое серебрение образцов	44
2.3.2. Химическое никелирование	45
2.3.3. Приготовление растворов химического меднения	46
2.3.4. Приготовление растворов химического кобальтирования	47
2.3.5. Нанесение покрытия оксида церия	47
2.3.6. Металлизация подготовленных керамических образцов	47
2.4. Исследование морфологии поверхности	49
2.5. Исследование шероховатости поверхности	52
2.6. Измерение pH растворов	52
2.7. Изготовление шлифов	52
2.8. Анализ покрытия	53
2.9. Исследование каталитической активности образцов	53
2.9.1. Исследование каталитической активности в процессе окисления монооксида углерода.	53
2.9.2. Исследование сорбционной способности металлизированных ВПЯМ	55
2.9.3. Исследование каталитической активности в процессе разложения озона	56
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	57
Глава 3. Выбор режима получения керамических материалов	57

Глава 4. Исследование влияния предварительной подготовки поверхности керамических материалов на процесс последующей металлизации	61
4.1. Исследование влияния стадии обезжиривания на процесс последующий металлизации	61
4.2. Исследование влияния стадии травления на последующий процесс металлизации	69
4.3. Исследование влияния стадии прямого активирования на последующий процесс металлизации	79
4.4. Исследование влияния стадии акселерации на последующий процесс металлизации	82
Глава 5. Разработка процесса химического серебрения высокопористых ячеистых керамических материалов	85
Глава 6. Разработка процессов химического меднения, никелирования и кобальтирования высокопористых ячеистых керамических материалов	99
6.1. Разработка процесса химического меднения ВПЯМ	99
6.2. Разработка процесса химического никелирования ВПЯМ	106
6.3. Разработка процесса химического кобальтирования ВПЯМ	114
6.4. Исследование каталитической активности металлизированных высокопористых ячеистых материалов в процессе конверсии Co до CO_2	121
Выводы	128
Список литературы	129

Список обозначений

Чнм – частиц на миллион

РАО – радиоактивные отходы

ВПЯМ – высокопористый ячеистый материал

АЭС – атомная электростанция

ЧАЭС – Чернобыльская атомная электростанция

ПДК – предельно допустимая концентрация

ГРОК – газоразрядный очистной комплекс

КНК – композиционный нанокатализатор

УКМ – углекислотная конверсия метана

W – величина водопоглощения

W_н – объемная нагрузка на катализатор

П_{откр} – открытая пористость

ρ – плотность

ППУ – пенополиуретан

ОЭДФ – оксиэтилендифосфоновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Сжигание топлива создает большую часть газообразных и аэрозольных загрязнений атмосферы, служит источником монооксида углерода. Токсичные свойства СО объясняются поглощением гемоглобином крови, переносом от легких к различным тканям, что ведет к кислородному голоду и гибели организма.

В то же время в современной атомной промышленности одной из актуальных задач является очистка газовых выбросов атомных электростанций от летучих радионуклидов - продуктов деления ядерного топлива, таких как Cs, I, Ru, Tc, H, Se, Sb, Te, Xe, Kr и др. Необходимым условием при утилизации радиоактивных отходов (РАО) является перевод их в безопасные для хранения формы при максимальном сокращении объема отходов.

Один из перспективных способов решения этих задач - создание сорбентов и катализаторов на основе керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) с нанесенным слоем каталитически или сорбционно-активных металлов, например, Ni, Co, Cr, Pd, V, Cu, Ag, Zr и их соединений. Характерная ааточно-лабиринтная структура ВПЯМ, сочетающая транспортные макропоры размером 0,5-4,5 мм с микропорами узлов и перегородок размерами 0,1-10 мкм, позволяет эффективно проводить массообменные процессы с высокой степенью перемешивания и диспергирования газовой среды и создавать малообъемные катализаторы и сорбенты с высокими удельными нагрузками при малых концентрациях реагирующих веществ. Прочный керамический каркас исключает недостатки, присущие порошковым, таблетированным и экструдированным катализаторам: истирание и унос.

Малообъемные, обеспечивающие компактное временное хранение РАО керамические сорбенты могут быть подвержены захоронению путем цементирования или перевода в прочную химически стойкую керамику с

добавлением специальных связующих или витрифицирующих (создающих стеклоподобную структуру).

В РХТУ были разработаны высокопористые ячеистые сорбенты и катализаторы с нанесенным металлическим активным слоем (Co, Pd, V, Cu, Ag) и успешно испытаны в процессах дожигания монооксида углерода и углеводородов, восстановления оксидов азота, хемосорбции газообразных соединений радиоактивного цезия, радиоактивного йода, паров селена, теллура и сурьмы, для детритизации воздуха.

Металлический активный слой на указанных сорбентах и катализаторах формировался достаточно сложным многоступенчатым физическим способом – путем пропитки сетчато-ячеистого каркаса за одну или несколько операций в расплавах или растворах соответствующих солей с последующей термообработкой и восстановлением газообразным водородом в реакторе при высоких температурах. Более простым и перспективным способом формирования металлического слоя на поверхности ВПЯМ может быть способ химической металлизации без наложения электрического тока.

Несмотря на то, что процессы химической металлизации диэлектриков изучались и широко применяются для придания им необходимых технических свойств с целью решения различных практических задач, сведения по химической металлизации высокопористых ячеистых керамических материалов в литературе практически отсутствуют.

Цель диссертационной работы

Разработка процессов химической металлизации керамических высокопористых ячеистых материалов с целью придания им высокой каталитической активности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

— установление влияния режимов получения керамического высокопористого ячеистого материала ВПЯМ на процесс химической металлизации;

— исследование влияния параметров процесса предварительной обработки керамической поверхности перед химической металлизацией на скорость металлизации и каталитическую активность металлизированных ВПЯМ;

— изучение влияния составов растворов и режимов процессов химической металлизации высокопористых керамических образцов на каталитические свойства металлизированных ВПЯМ.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы

Впервые установлено влияние скорости потока электролита на равномерность распределения металла внутри ВПЯМ.

Установлено, что температурный режим спекания корундовой керамики влияет на скорость последующей металлизации ВПЯМ. Определена оптимальная температура спекания, которая составляла 1450°C.

Разработан технологический процесс предварительной подготовки поверхности корундовой керамики перед металлизацией, включающий обработку уайт-спиритом, травление в смеси плавиковой и серной кислот и обработку в палладиевом активаторе, позволяющий получать сплошные, мелкокристаллические, обладающие хорошей адгезией покрытия с высокой каталитической активностью.

Разработаны процессы получения металлизированных ВПЯМ с высокой каталитической активностью путем химического осаждения на их поверхность серебра, меди, никеля и кобальта.

Показано, что химически кобальтированные керамические образцы, предварительно покрытые оксидом церия, не окисляются в процессе конверсии CO до CO₂.

Личный вклад соискателя

Автором лично исследованы все стадии предварительной подготовки поверхности, проведены все эксперименты по разработке составов растворов металлизации, самостоятельно получены керамические материалы и подготовлены образцы для физических и физико-химических исследований, проанализированы полученные результаты.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии – 2 доклада (Москва, 2016), 20-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 3-ей Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» памяти Г. В. Акимова (Москва, 2016), 5-ой Международной научно-технической конференции (Минск, 2018).

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья, в журнале, индексируемом в базе данных Scopus. Опубликовано 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получен патент на изобретение RU 2 644 462 C1 (опубликован 12.02.2018 бюллетень №5).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 75 рисунков, 28 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 116 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Применение каталитических процессов

О чрезвычайной важности защиты окружающей среды от такого глобального "загрязнителя", как радиоактивный йод, свидетельствует разработка МАГАТЭ международной шкалы ядерных событий INES, по которой оценивается уровень опасности объектов атомной промышленности [1]. Например, аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. и на АЭС Фукусима-1 в 2011 г. соответствуют высшему 7-му уровню, при котором величина выброса смеси коротко- и долгоживущих продуктов деления радиологически эквивалентна более чем десяткам тысяч терабеккерель йода-131. По усредненным данным многочисленных анализов атмосферного воздуха в течение двух недель после аварии на ЧАЭС, радиоактивный йод в пробоотборах содержался на 50-60% в виде газообразных органических соединений (в основном метилйодид) [2].

Общим недостатком процессов локализации радионуклидов йода на известных гранулированных сорбентах, обусловленным их нерегулярной структурой с низкой доступной внешней поверхностью, является использование значительных объёмов поглотителей, которые после использования должны рассматриваться как вторичные отходы. Кроме того, насыпные материалы сложно качественно пропитать импрегнатом из-за наличия мельчайших пор, закрываемых раствором при погружении в него материала, что приводит к скоплению воздуха внутри пор и снижению качества пропитки.

Поэтому эффективным методом поглощения йода и его соединений могут являться адсорбенты в виде высокопористой ячеистой керамики с нанесенным слоем серебра.

Кроме того, высокопористая ячеистая керамика с нанесенным слоем серебра может быть использована в процессе разложения озона. В России предельно допустимой концентрацией (ПДК) озона в воздухе считается 30 мкг/м³ [3].

Повышение концентрации озона является следствием антропогенного загрязнения атмосферы, что подтверждается постоянным содержанием озона над морем, составляющим 17 мкг/м^3 . При концентрациях озона $60 - 80 \text{ мкг/м}^3$ и выше проявляется его токсическое воздействие на человеческий организм [4]. Опубликованы данные о повреждении легких и бронхов, снижении иммунитета. Повышение концентрации озона в воздухе более 70 мкг/м^3 сопровождается повышением средней смертности на 0.4% . В настоящее время для разложения озона в очистных сооружениях типа ГРОК используется катализатор нанесенного типа КНК, в состав которого входит платина в количестве $0,015 \%$ масс на носителе гоптальюм марки ГТТ. Поэтому ВПЯМ с нанесенным слоем серебра могут стать более дешевым аналогом, не уступающим по эффективности платиновым катализаторам.

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям многокомпонентных катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в реакциях окисления углеводородов.

Для очистки газов промышленных предприятий или выхлопных газов транспортных средств применяют глубокое каталитическое окисление углеводородов до CO_2 . Металлы платиновой группы, нанесенные на термостойкие носители, в высокодисперсной фазе являются универсальными катализаторами окисления. Но так как платиновые металлы достаточно дорогие, в качестве катализаторов предлагается использовать оксиды переходных металлов [5]. В работе была исследована каталитическая активность высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) в реакции глубокого окисления метана [6].

В работе [7] были исследованы катализаторы на основе металлических нанопорошков Ni, Co и их сплава для углекислотной конверсии метана (УКМ). Исследования проводились при атмосферном давлении. Было показано, что каталитическая активность нанопорошка Ni быстро снижается из-за блокировки поверхности продуктами коксования. В отличие от никеля, кобальт проявляет

более низкую каталитическую активность, но при этом его стабильность намного выше (коксование происходит после 300 часов работы). Самым эффективным оказывается сплав никель-кобальт. Конверсия 90% достигается при 870°C и не изменяется в течении 500 часов. Также данный катализатор способен на регенерацию молекулярным водородом в течении нескольких часов при 400°C до первоначальной активности.

В работах [8-11] были предприняты попытки замены платины на более дешевое серебро. Носителями металла являлись керамические ячеисто-каркасные структуры [12]. Серебро наносилось из 1% раствора нитрата серебра. Катализаторы, полученные таким образом, обладали каталитической активностью 75% при температуре 75°C.

1.2. Высокопористые ячеистые керамические материалы (ВПЯМ)

Одним из возможных носителей каталитически активного металла могут служить высокопористые ячеистые материалы, обладающие рядом преимуществ. ВПЯМ обладают повышенной пористостью, которая создается искусственным образом. В свою очередь, именно пористость определяет такие важные эксплуатационные и технологические свойства катализаторов, как проницаемость, теплопроводность, удельная поверхность и др.

Сделать пористой можно структуру любого керамического образца, используя определенные методы обработки [13].

Также можно регулировать и размеры получаемых пор.

Пористую керамику классифицируют по следующим параметрам:

1) по пористости:

1. низкоплотные (30-45 % пористости);
2. легковесы (45-75 % пористости);
3. ультралегковесы (>75 % пористости) [14, 15].

2) по виду основного сырья и фазовому составу:

1. кремнеземистые (динасовые, кварцевые разновидности и др.);

2. алюмосиликатные (полукислые, разнообразные высокоглиноземистые, каолиновые и др.);

3. оксидные (корундовые, бадделитовые, периклазовые, бромеллитовые и др.);

4. магниальные (магнезитовые, хромомагнезитовые, доломитовые, форстеритовые и др.);

5. бескислородные (карбидкремниевые, нитридкремниевые, углеродистые и др.) [16, 17].

3) По методу порообразования:

1. керамика, у которой повышенная пористость достигается подбором зернового состава узкофракционированного наполнителя, а также собственной пористости;

2. керамика, поры в которой образуются за счет введения и последующего удаления добавок, создающих поры, или за счет отдельно приготовленной специальной пены;

3. формирование волокнистых материалов со связующим и вспучивание массы в ходе термообработки;

4. керамика с введением органического ячеистого носителя, удаляемого при обжиге;

4) по назначению и характеру использования:

1. теплоизоляционные;

2. огнеупорные:

- неогнеупорные (<1580 °С);
- огнеупорные (1580 – 1770 °С);
- высокоогнеупорные (1770 – 2000 °С);
- высшей огнеупорности (> 2000 °С).

3. проницаемые [18].

1.3. Подготовка поверхности диэлектрических материалов перед химической металлизацией

Поскольку керамика является диэлектрическим материалом, перед химической металлизацией необходимо проведение определенных стадий предварительной подготовки поверхности. Основными стадиями технологического процесса получения покрытий на диэлектрическом материале, независимо от природы и назначения получаемых деталей, являются: подготовка поверхности, придание поверхности диэлектрика каталитических свойств и нанесение металлических покрытий.

Первая стадия – подготовка поверхности, основной задачей которой является обезжиривание поверхности обрабатываемого материала и придание ей микрошероховатости для того, чтобы обеспечить требуемую прочность сцепления покрытия с основным материалом и повысить ее износостойкость в условиях эксплуатации.

Вторая стадия преследует цель придания поверхности диэлектрика определенных свойств для последующего нанесения металла. Она включает операции сенсбилизации и активации.

Последней стадией технологического процесса является нанесение на подготовленную поверхность металлических покрытий [19].

1.3.1. Обезжиривание диэлектриков перед химической металлизацией

В процессе транспортировки, механической обработки или при хранении на поверхности диэлектриков могут образовываться различные загрязнения, которые удаляются в щелочных растворах или органических растворителях. В зависимости от вида, степени загрязнения и природы диэлектрика обезжиривание проводят погружением деталей в раствор органических растворителей и другими методами [20]. Важно подобрать составы и режимы обработки таким образом, чтобы жировые загрязнения легко удалялись с поверхности обрабатываемого материала, а сам он при этом не растворялся, не растрескивался и не набухал.

Щелочные растворы содержат гидроксиды, соли щелочных металлов и поверхностно-активные вещества. Благодаря омыляющему действию щелочей с поверхности диэлектрика удаляются растительные и животные жиры [21].

Таблица 1.1. Составы щелочных растворов и режимы обезжиривания диэлектриков

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г/л	15 – 25	40 - 50
Сода кальцинированная Na_2CO_3 , г/л	15 -25	50 - 80
Натр едкий NaOH , г/л	-	40 - 50
ПАВ (ОП-7, ОП-10, ОС-20), г/л	5 – 15	3 - 8
Температура, °С	50 – 60	60 - 70
Продолжительность, мин	10 – 15	10 - 15

Составы (г/л) и режимы щелочных растворов, наиболее часто применяемых для обезжиривания диэлектриков, представлены в таблице 1.1. После химического обезжиривания следуют последовательные промывки в горячей и холодной проточной воде.

Органические растворители, применяемые для обезжиривания диэлектрических материалов, хорошо растворяют жировые загрязнения органического и минерального происхождения. Примеры используемых растворителей: бензин, керосин, ацетон, хладон-113 (трифтортрихлорэтан), метиловый и этиловый спирты, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, петролейный эфир, уайт-спирит.

Недостатком данного вида обезжиривания является то, что вследствие быстрого высыхания и испарения органических растворителей на поверхности материала остается тонкая пленка загрязнений, которую необходимо дополнительно удалять в щелочных растворах обезжиривания. Кроме того,

большинство из них огнеопасны и токсичны, и для выполнения данной операции требуется оборудование, гарантирующее безопасные условия труда. Поэтому обезжиривание органическими растворителями имеет ограниченный характер и применяется только в тех случаях, когда обработка диэлектрика в щелочах недопустима [22].

1.3.2. Травление диэлектриков перед химической металлизацией

Травление – химический процесс, позволяющий изменить структуру и химические свойства поверхности диэлектрика. Благодаря данной стадии можно получить более развитую поверхность.

Процесс травления проводят в растворах, которые селективно воздействуют на разные компоненты материала, поэтому растворы и режимы обработки диэлектрика подбирают в соответствии со структурой, природой и свойствами поверхности [23].

Как правило продукты травления, остающиеся на поверхности, полностью удаляются, оставляя поверхность диэлектрика чистой и гидрофильной. Процесс травления должен быть чувствительным к структурным или химическим неровностям материала, проходить селективно, делая поверхность диэлектрика микрошероховатой (1-5 мкм) [24].

Чаще всего в промышленности для травления пластических масс используют раствор серной кислоты с сильными окислителями, в качестве которых выступают хромовый ангидрид или бихромат калия или натрия. Серная кислота используется как обезвоживающий агент и растворитель окисленных фракций. Увеличивая ее концентрацию в растворе, можно снизить содержание хромового ангидрида, при этом разрушающее действие серной кислоты на каркас диэлектрического материала возрастет [25].

При повышении температуры увеличивается скорость травления. В ряде случаев состав раствора и режимы травления подбираются для каждого

диэлектрика в зависимости от способа его получения, формы, шероховатости поверхности и других факторов опытным путем.

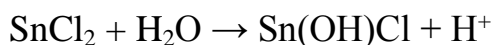
Большинство литературных источников [26-30] указывает на то, что стадию травления для керамических образцов не производят, так как их поверхность имеет достаточную шероховатость для прочного сцепления металла с основой. Подготовку керамической поверхности, как правило, ограничивают обезжириванием в щелочных растворах и тщательной промывкой в теплой и холодной воде [31].

1.3.3. Сенсбилизация

Процесс образования каталитически активных центров в виде металла на поверхности довольно сложный и часто осуществляется в две стадии.

Первая стадия направлена на то, чтобы на поверхности обрабатываемого материала образовалась пленка раствора, восстанавливающая каталитически активный металл, чаще всего палладий. Эту стадию называют сенсбилизированием.

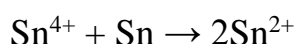
Часто используемым способом сенсбилизирования является обработка диэлектрического материала в солях двухвалентного олова. На поверхности диэлектрика сорбируются ионы олова, которые гидролизуются при последующей промывке с образованием малорастворимых продуктов. Например, по реакции:



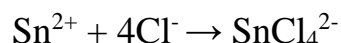
Они прочно закрепляются на обрабатываемой поверхности слоем толщиной от тысячных до нескольких десятых микрометров [32]. На их состав, структуру и количество оказывает воздействие соотношение концентраций кислоты и ионов Sn^{2+} в растворе, морфология самой поверхности (ее структура, шероховатость, пористость, гидрофильность), а также режим промывки. При длительной и интенсивной промывке возможно удаление продуктов гидролиза с отдельных частей поверхности [32].

При избытке ионов олова в растворе на поверхности диэлектрика образуется рыхлое и легко отслаивающееся покрытие, в то время как при недостатке происходит неравномерное осаждение $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$. Поэтому важно соблюдать оптимальные концентрации, которые способствуют равномерному формированию каталитически активных центров при последующем активировании, что впоследствии приводит к прочному сцеплению химически осажденного металла с основой. Продукты гидролиза олова, образующиеся при промывке материала, довольно чувствительны к кислым и сильно щелочным растворам, а также к окислителям [33].

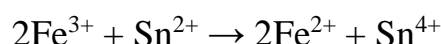
При окислении ионов Sn^{2+} кислородом воздуха в растворе сенсibilизации накапливаются ионы Sn^{4+} , что приводит к помутнению раствора и приобретению желтоватого цвета с течением времени. Во избежание этого и для повышения стабильности растворов сенсibilизации в их состав вводят металлическое олово, восстанавливающее Sn^{2+} до первоначального состояния по реакции [34]:



Соляная кислота, содержащаяся в растворах, позволяет получить стабильные прозрачные растворы за счет образования комплексных анионов:



При попадании в раствор сенсibilизации ионов Fe^{3+} снижается концентрация двухлористого олова в результате реакции:



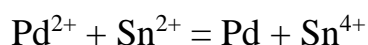
Составы и режимы процесса сенсibilизации представлены в таблице 1.2. Чаще всего для сенсibilизации диэлектриков применяют раствор № 2 (таб.1.2).

Таблица 1.2. Составы растворов и режимы сенсibilизации

Компоненты и параметры	Номер раствора		
	1	2	3
Олово двухлористое, (SnCl ₂ ·2H ₂ O), г/л	10 – 100	40 – 50	10 – 25
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см ³), мл/л	10 – 80	40 – 80	40 – 60
Олово гранулированное, г/л	0 – 2	0 – 2	-
Температура, °C	18 – 25	18 - 25	18 – 25
Продолжительность обработки, мин	0,5 - 15	0,5 - 15	1 – 15

1.3.4. Активация диэлектриков перед химической металлизацией

Активирование – процесс, в результате которого происходит взаимодействие активатора с адсорбированной поверхностью в процессе сенсibilизации восстановителем и образование каталитически активного металла на поверхности обрабатываемого диэлектрика:



В процессе данной реакции на поверхности диэлектрика образуется слой металла, который в виде мелкодисперсных частиц равномерно распределяется по всей поверхности [29].

Таблица 1.3. Составы растворов и режимы активирования

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Палладий двухлористый, PdCl ₂ , г/л	0,1 – 0,5	-
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см ³), мл/л	1 – 10	-
Серебро азотнокислое AgNO ₃ , г/л	-	2 – 5
Аммиак водный NH ₃ ·H ₂ O (25%-й), мл/л	-	10 – 15
Кислотность, ед. рН	1,5 – 2,5	-
Температура, °С	18 – 25	18 – 25
Продолжительность обработки, мин	1 – 5	1 – 3

Для активирования часто применяют растворы, в которых содержится 0,01-5,0 г/л двухлористого палладия и 0,25-20 мл/л соляной кислоты, что обеспечивает высокую каталитическую активность поверхности, стабильность в работе и возможность использования во всех технологических процессах получения химических покрытий.

Рекомендуемые составы растворов и режимы активирования диэлектрических материалов представлены в таблице 1.3.

Для улавливания благородного металла после стадии активирования проводят промывку образцов в дистиллированной воде. После этого их промывают в проточной воде и загружают в ванну химического нанесения покрытия.

Как и для растворов сенсбилизации, ионы железа (Fe³⁺), окисляющие металлические частицы палладия и приводящие к разрушению центров катализа, являются вредной примесью в растворах активирования [35].

Все большее применение в активации поверхности приобретает способ прямого активирования, который исключает необходимость корректировки двух взаимосвязанных растворов (сенсбилизации и активирования). Раствор сенсбилизации быстро окисляется кислородом воздуха, а раствор активирования загрязняется соединениями олова и железа, а контроль и корректирование их состава довольно сложны [37].

Поэтому в последнее время все чаще применяют метод прямого активирования, при котором сама травленая поверхность пластмассы действует как сорбент ионов каталитически активного металла или его коллоидных частиц [38].

1.3.5. Прямое активирование диэлектриков перед химической металлизацией

В основе прямого активирования лежит способность травленой поверхности сорбировать нужное количество металла-активатора для обеспечения инициирования реакции химического осаждения металла.

Растворы прямого активирования содержат одновременно соли двухвалентного олова и палладия, поэтому их часто называют совмещенными растворами. Они исключают необходимость корректировки двух взаимосвязанных растворов.

Существует два вида растворов прямого активирования: ионные и коллоидные [39].

Составы и режимы ионных растворов приведены в таблице 1.4, составы и режимы коллоидных растворов – в таблице 1.5.

Таблица 1.4. Составы ионных растворов и режимы прямого активирования

Компоненты и параметры	Номер раствора		
	1	2	3

Палладий двухлористый PdCl ₂ , г/л	0,5-1,0	-	~4
Палладий серноокислый PdSO ₄ , г/л	-	0,3-1,0	-
Соляная кислота HCl (плотность 1,19 г/см ³), мл/л	3-10	-	-
Серная кислота H ₂ SO ₄ (плотность 1,84 г/см ³), мл/л	-	3-6	-
Трилон Б, г/л	-	-	~12
Аммиак водный NH ₃ ·H ₂ O (25%-й), мл/л	-	-	350
Кислотность, ед. рН	1-2	1-2	-
Температура, °С	18-25	18-25	18-25
Продолжительность обработки, мин	3-8	3-6	2-3

Наиболее широкое применение в промышленности имеют коллоидные (совмещенные) растворы активирования, которые имеют ряд преимуществ перед ионными растворами. Они обладают способностью активировать как металлические поверхности, так и поверхности диэлектрических материалов. Их получают путем смешения растворов двухлористого олова и двухлористого палладия [40].

Таблица 1.5. Составы коллоидных растворов и режимы прямого активирования [41]

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Палладий двухлористый PdCl ₂ , г/л	0,2-1,2	0,2-1,2
Олово двухлористое SnCl ₂ ·2H ₂ O, г/л	30-50	30-70
Соляная кислота HCl (плотность 1,19 г/см ³), мл/л	250-300	140-180
Калий хлористый KCl, г/л	-	150-200
или Натрий хлористый NaCl, г/л	-	115-140
Температура, °С	18-25	18-25
Продолжительность обработки, мин	1-5	0,5-2,0

В совмещенном растворе образуются коллоидные частицы, которые в процессе активирования адсорбируются на поверхности.

1.3.6. Акселерация поверхности диэлектриков перед химической металлизацией

Обработка активированной поверхности в растворе акселерации приводит к ускорению превращения активатора, оставшегося на диэлектрике после прямого активирования, в активный катализатор.

Акселерация повышает эффективность активации и начальную скорость химического осаждения металла. Немаловажным является также увеличение стабильности растворов химического осаждения покрытий [42]. В таблице 1.6 представлены составы и режимы растворов акселерации.

Таблица 1.6. Составы растворов и режимы акселерации

Компоненты и параметры	Номер раствора			
	1	2	3	4
Натрий фосфорноватисто-кислый (гипофосфит натрия) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, г/л	50-150	-	-	-
Натрия гидроксид NaOH , г/л	-	20-40	-	-
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см ³), мл/л	-	-	80-120	-
Аммоний фтористый кислый $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, г/л	-	-	-	~120
Температура, °C	40-60	18-25	18-35	~40
Продолжительность обработки, мин	2-8	2-5	1-5	1-2

После акселерации в растворах №1 и №2 промывку иногда не производят с целью обеспечения большей стабильности растворов химического нанесения покрытий.

1.4. Химическая металлизация без наложения электрического тока

После проведения процессов предварительной подготовки поверхности диэлектриков возможно осуществление химической металлизации. Химическая металлизация – это процесс осаждения покрытия, которое получают путем

восстановления ионов металла из водных растворов, содержащих восстановитель.

В качестве восстановителя в зависимости от условий и восстанавливаемого лиганда используют: гипофосфит, формальдегид, борогидрид, гидразин, боразины, гидразинборан, а также ионы металлов в низшей степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+}) [43-46].

Данным методом получают также покрытия с бинарными и тройными сплавами. Например, Ni-P, Ni-B, Co-P, Ni-Co-P, Ni-Mo-B, Ni-Cr-P, Ni-Sn-P, Ni-Cu-B и др [47].

В простейшем случае раствор для химической металлизации содержит соль осаждаемого металла и восстановитель, однако такие растворы крайне неустойчивы, вследствие того, что ионы металла начинают восстанавливаться с образованием металлического осадка во всем объеме раствора.

Поэтому, в целях стабилизировать раствор, в него вводят добавки:

1. Лиганды (комплексобразующие вещества), которые обеспечивают образование прочных комплексов с ионами металла. С увеличением прочности комплекса скорость реакции взаимодействия ионов металла с восстановителем уменьшается;
2. Буферирующие добавки с целью создать определенное значение pH раствора.
3. Стабилизаторы, вещества, которые при малых концентрациях (1-100 мг/л) повышают стабильность раствора [48].

Существует несколько предположений о механизме каталитических процессов восстановления металлов:

1. Локализация процесса на каталитической поверхности объясняется тем, что лишь на ней из восстановителя отщепляется активный промежуточный продукт – водородное соединение, затем восстанавливающее ионы металла. В настоящее время распространено мнение, что это – гидрид-ионы или более сложное соединение металла гидридного типа.

Прямого доказательства промежуточного образования гидрид-ионов для большинства систем не имеется.

2. Предполагается механизм гомогенных окислительно-восстановительных реакций ионов металла в растворах, включающий образование промежуточных комплексов. Образуется комплекс ионов металла с восстановителем и внутримолекулярный процесс окисления-восстановления этого комплекса на поверхности катализатора с образованием свободного металла и других продуктов реакции [49]. Действительно, в растворах металлизации могут образовываться комплексы металлов, содержащие в качестве одного из лигандов восстановитель. Однако не существует доказательств того, что процесс каталитического восстановления протекает именно при участии этих молекул восстановителя.

3. Возможен механизм катализа с протеканием на каталитически активных металлах окислительно-восстановительных процессов путем сопряжения на их поверхности отдельных электрохимических реакций: анодного окисления восстановителя и катодного восстановления ионов осаждаемого металла. В настоящее время этот механизм является общепринятым. Движущая сила каталитического процесса – анодное окисление восстановителя. Оно создает отрицательный потенциал для восстановления ионов металла. Скорость всего процесса определяется электрокаталитическими свойствами металла по отношению к реакции анодного окисления восстановителя [50].

1.4.1. Химическое меднение

Химическое меднение находит широкое применение в функциональных и декоративных целях [51-61].

Процесс химического восстановления металла возможен только на активной поверхности диэлектрика и продолжается автокаталитически уже на

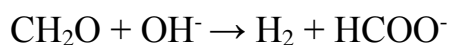
меди. Реакция начинается при наличии на поверхности диэлектрика 0,3 — 0,5 г/м² палладия [50].

Механизм меднения в настоящее время объясняет несколько теорий. Основой служит то, что процесс химического меднения происходит за счет восстановления меди из ее комплексной соли формальдегидом в щелочной среде по уравнению:



Предполагается, что процесс меднения сопровождается двумя реакциями:

а) дегидрогенизации формальдегида:

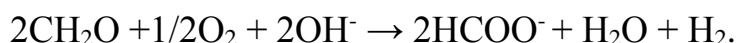


б) последующего восстановления Cu(II) водородом:



Существуют гипотезы о том, что этот процесс носит каталитический и автокаталитический характер. Выделение водорода возможно лишь тогда, когда в растворе содержится кислород. Соответственно, при удалении кислорода инертным газом прекращается выделение водорода [29].

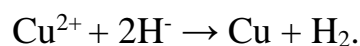
Можно предположить, что происходит каталитическое окисление формальдегида кислородом:



Эта реакция при комнатной температуре протекает с заметной скоростью лишь при наличии катализатора, в данном случае — меди. Схема катализа:



Таким образом, при низкой температуре не происходит дегидрогенизации формальдегида на металлической меди, поэтому механизм восстановления Cu(II), предполагающий первой стадией именно дегидрогенизацию, маловероятен [62]. Предложен также гидридный механизм, суть которого заключается в том, что на поверхности катализатора из формальдегида отщепляется ион водорода H⁻, восстанавливающий Cu:



Составы растворов химического меднения представлены в табл. 1.7 [63]

Таблица 1.7. Типичные составы растворов химического меднения

Компоненты	Содержание, г/л		
	№1	№2	№3
Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10-15	25-35	25-35
Калий-натрий виннокислый $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50-60	150-170	-
Гидроксид натрия NaOH	10-15	40-15	30-40
Натрий углекислый Na_2CO_3	2-3	25-35	20-30
Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$	-	-	80-90
Формалин (40%)	15-20 мл/л	20-25 мл/л	20-25 мл/л
Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,0005-0,001	0,002-0,003	-
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2-3	2-3	-
Роданин $\text{C}_3\text{H}_3\text{NOS}_2$	-	-	0,003-0,005
ПАВ	-	0,5-0,1	-
Калий железосинеродистый $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	-	-	0,1-0,15

Так как в процессе химического восстановления меди наряду с основными реакциями протекают и побочные, в растворы вводят стабилизирующие добавки, повышающие работоспособность раствора.

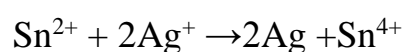
1.4.2. Химическое серебрение

Процесс серебрения применяется для металлизации диэлектрических материалов для различных функциональных целей – в производстве зеркал, гальванопластике, для нанесения подслоя при осаждении покрытий другого металла. Но из-за высокой стоимости серебра, малой стабильности традиционных растворов, возможности образования взрывчатых веществ в

аммиачных растворах серебра, применение химического серебрения имеет ограниченный характер [64-70].

Процесс восстановления серебра происходит как на обрабатываемой поверхности, так и в объеме раствора, поэтому растворы серебрения считаются малостабильными.

Химическое осаждение серебра, как и других металлов, начинается на активной поверхности катализатора, которым является палладий или частицы серебра, мгновенно образующиеся на погруженной в раствор серебрения сенсibilизированной поверхности вследствие реакции:



В процессе химического серебрения в объеме раствора и на несенсibilизированной поверхности образуются активные центры кристаллизации, на которых происходит дальнейшее осаждение серебра. При неизменной величине сенсibilизированной поверхности увеличивается количество центров кристаллизации, которое со временем резко возрастает за счет увеличения их содержания в объеме раствора [12]. Соответственно, растет и масса восстановленного на них металла в виде порошка. Осаждение серебра на обрабатываемой поверхности лимитируется скоростью диффузии компонентов серебрения, соотношением площадей поверхности и количеством центров кристаллизации на этой поверхности. При быстром восстановлении серебра, когда скорость возникновения активных центров велика, масса осаждающегося серебра на обрабатываемой поверхности может быть не только в несколько раз меньше, чем в объеме раствора, но и отсутствовать вообще, вследствие выделения всего серебра в виде тонкодисперсного порошка. Чем медленнее протекает реакция восстановления, тем больше металла осаждается в виде покрытия [71].

Для того, чтобы оценить эффективность раствора серебрения, вводят коэффициент использования серебра – это отношение массы металла, осевшего в виде покрытия на сенсibilизированной поверхности, к общей массе

восстановленного серебра. Этот показатель является основной характеристикой процесса, который зависит от способа нанесения покрытия, стабильности раствора и плотности его загрузки деталями [21].

Для процесса химического серебрения существует много растворов различного состава, но наиболее подходящим по скорости металлизации и получаемому качеству покрытия является раствор, представленный в таблице 1.8[19].

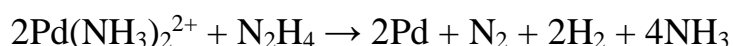
Таблица 1.8. Состав раствора химического серебрения

Компонент	Содержание
AgNO ₃ , г/л	2
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза), г/л	18
КОН, г/л	11
NH ₄ ОН (25% - ый), мл/л	230
T, °C	40
Продолжительность, мин	20

1.4.3. Химическое палладирование

Палладирование применяется в промышленности для увеличения коррозионной стойкости изделий, электропроводности, термостойкости, износостойкости и др [72, 73]. Электролитический способ нанесения палладия не позволяет получить равномерное покрытие для изделий сложного профиля, поэтому в таких случаях используется химическое палладирование [74].

При химическом палладировании в качестве восстановителя применяют в основном гидразин. Процесс основан на следующей реакции:



Растворы для химического палладирования содержат растворимую соль палладия (обычно хлористый палладий), комплексообразователь — аммиак, восстановитель — гидразингидрат (Табл. 1.9.) [20].

Раствор палладирования является малостабильным, поэтому важно не допускать попадание в него механических загрязнений и химических примесей.

Таблица 1.9. Типичные составы растворов для химического палладирования

Состав раствора	Концентрация компонентов	
	1	2
Палладий хлористый, г/л	4	2
Аммиак (25%-ный), мл/л	300-350 мл/л	160 мл/л
Трилон Б, г/л	2	-
Гидразингидрат, г/л	2	-
Гипофосфит натрия, г/л	-	10
Соляная кислота (с=1,19), мл/л	-	4 мл/л
Хлористый аммоний, г/л	-	27
Параметры процесса		
Температура, °С	50 - 55	30 - 80
Отношение площади покрываемой поверхности к объему рабочего раствора, м ⁻¹	3	-
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	2 -3	1 - 10

Наибольшее применение нашел раствор химического палладирования, в состав которого входят хлористый палладий, гидроксид аммония и гипофосфит натрия, используемый как восстановитель. Этот раствор обладает большей устойчивостью и позволяет получать высококачественные покрытия.

С увеличением концентрации ионов палладия и гипофосфита стабильность раствора уменьшается, а с увеличением рН среды несколько увеличивается. Увеличение концентрации пирофосфата натрия приводит к уменьшению скорости палладирования, но увеличивает стабильность раствора [75]. Введение в раствор фторида аммония позволяет ускорить процесс химического палладирования. Для того, чтобы восстановление палладия не происходило во

всем объеме раствора, не допускают попадания в раствор ионов меди, цинка, железа и никеля.

1.4.4. Химическое никелирование

Химическое никелирование находит широкое применение в промышленности. Никелевые покрытия, полученные химическим осаждением, отличаются от гальванических блестящей поверхностью, равномерной толщиной слоя, незначительной пористостью, высокой адгезией к основному металлу, достаточно высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью, большой твердостью без термической обработки [76-87].

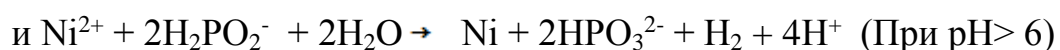
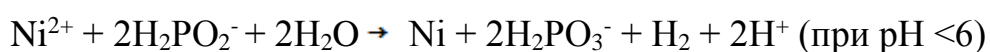
Разделяют низкотемпературные гипофосфитные кислые (рН=4-7) и щелочные (рН=8-11) растворы химического никелирования диэлектриков. Наибольшее применение в промышленности получили щелочные аммиачные растворы. Они просты по составу, обладают высокой стабильностью и низкой чувствительностью к солям палладия, работают при 30 - 40°C, а иногда и при комнатной температуре. В качестве восстановителя служит фосфорноватистокислый натрий (гипофосфит натрия), а в качестве комплексообразователя и буфера соли аммония или смесь солей аммония и цитратов. Для повышения стабильности в раствор вводят либо соединения свинца, либо тиосоединения, либо цианиды и др. Скорость никелирования в аммиачных растворах достигает максимума при рН=8-8,5. При повышении температуры она возрастает и при 90-95°C может достигать 20-30 мкм/ч [88]. Согласно электрохимической трактовке автокаталитическое восстановление

Таблица 1.10. Типичные составы растворов и режимы химического никелирования [89].

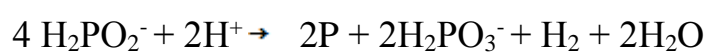
Компоненты и параметры	Номер раствора			
	1	2	3	4
Никель двуххлористый, NiCl ₂ ·6H ₂ O, г/л	20 - 30	-	-	3 - 7

Никель сернокислый NiSO ₄ ·7H ₂ O, г/л	-	25 - 30	~ 20	-
Натрий лимоннокислый трехзамещенный Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O, г/л	-	-	~ 10	-
Аммоний хлористый NH ₄ Cl, г/л	24 - 30	-	~ 30	10 - 17
Аммоний сернокислый (NH ₄) ₂ SO ₄ , г/л	-	33 - 40	-	-
Натрий фосфорноватистоокислый (гипофосфит натрия) NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O, г/л	32 - 42	32 - 42	~ 30	8 - 15
Натрий азотистоокислый NaNO ₂ , г/л	0,02 - 0,10	0,02 - 0,08	0,02 - 0,08	-
Аммиак водный NH ₃ ·H ₂ O (25%), мл/л	30 - 40	30 - 40	~ 40	-
Кислотность, ед. рН	8,5 - 9,0	8,5 - 9,0	8,5 - 9,0	8,9 - 9,2
Температура, °С	30 - 40	30 - 40	30 - 40	20 - 25
Плотность загрузки, дм ² /л	1 - 2	1 - 2	1,5 - 2,0	14 - 55
Скорость никелирования при температуре 30°С, мкм/ч	~ 1,8	1,6 - 2,0	1,6 - 2,0	-
Продолжительность, мин	3 - 15	3 - 15	5 - 15	10 - 40

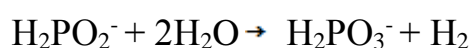
никеля гипофосфитом протекает по суммарному уравнению, отражающему сопряженные реакции анодного окисления гипофосфита и катодного восстановления никеля:



Одновременно происходит восстановление фосфора:



и разложение гипофосфита:



Все большее практическое значение (особенно при никелировании пластмасс, керамики и стекла) приобретают аминоборановые и борогидридные растворы. Но их применение ограничено дефицитностью, высокой стоимостью восстановителей (борогидрида натрия, диметиламиноборана, диэтиламиноборана и др.) и малой стабильностью растворов [90]. Химическое никелирование диэлектриков может быть осуществлено и в растворах, содержащих в качестве восстановителя гидразин. Причем покрытия содержат 97 - 99 % никеля, а электропроводные и магнитные их свойства приближаются к свойствам чистого никеля. Но скорость их осаждения небольшая, и поэтому процесс необходимо осуществлять при повышенной температуре (85 —100 °С). В связи с этим, а также из-за наличия других недостатков, восстановление никеля гидразином не получило распространения в промышленности [91].

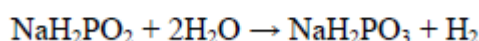
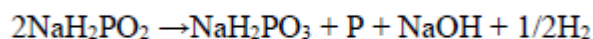
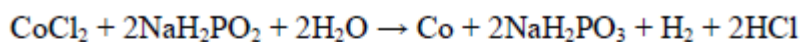
1.4.5. Химическое кобальтирование

В общих чертах химическое осаждение кобальта аналогично химическому никелированию. Но в тоже время есть одно различие – из кислых растворов кобальт гипофосфитом практически не восстанавливается.

Покрытия кобальта, содержащие фосфор, обладают ценными магнитными свойствами, которые можно применять в вычислительной технике для изготовления элементов памяти [92-94].

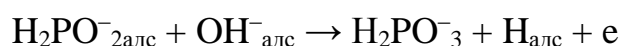
Обычно в состав раствора кобальтирования входят соль кобальта, гипофосфит, комплексообразующее вещество (во избежание выпадения гидроокиси кобальта) и буферное соединение. Восстановление кобальта с достаточной скоростью протекает при повышенных температурах (90-95°С), при пониженных температурах кобальт осаждается очень медленно. Состав раствора, рН, температура сильно влияют на свойства Со–Р покрытий.

Механизм химического кобальтирования аналогичен химическому никелированию. Суммарный процесс включает три реакции [95-97]:



Стадии процесса химического кобальтирования:

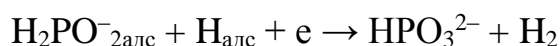
1 стадия. Реакция взаимодействия гипофосфита с водой на каталитически активной поверхности. Она заключается в замене водорода из связи Р–Н в молекуле гипофосфита на группу –ОН из воды [98]:



2 стадия. В щелочной среде, образованные электрон и атом водорода, взаимодействуя с водой, приводят к молизации по типу электрохимической десорбции:

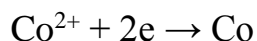


Так как вторая константа диссоциации иона фосфита достаточно велика, то можно считать, что молизация водорода связана с диссоциацией иона фосфита. В этом случае реакция электрохимической десорбции выглядит так:

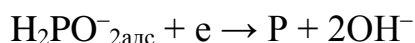


Из уравнения видно, что процесс окисления гипофосфита водой приводит к снижению рН раствора.

3 стадия. При наличии в растворе ионов кобальта электроны восстанавливают его до металлического состояния:



4 стадия. При восстановлении кобальта одновременно происходит восстановление гипофосфита до элементарного фосфора. Это связано с разрывом связей Р–Н, Р–О, Р–ОН в молекуле гипофосфита[99]:



Для выбора условий проведения процесса осаждения Со–Р покрытий необходимо знать зависимости скорости процесса от рН, концентраций компонентов, температуры и др.

Кобальтирование сильно зависит от pH раствора. Увеличение pH раствора от 8 до 10 приводит к увеличению скорости осаждения покрытия, но при дальнейшем повышении до pH 10,5, скорость восстановления начинает снижаться. При pH=12 процесс восстановления кобальта останавливается [100].

Со–Р покрытия имеют кристаллическую структуру при содержании Р~6% (массовые доли) и представляют собой твердый раствор замещения фосфора в гексагональном α -кобальте. При поперечном срезе наблюдают столбчатую структуру, перпендикулярную поверхности основы, слоистость. Чем выше скорость осаждения и концентрация гипофосфита, тем больше выражена слоистость [101].

Качественные покрытия получают лишь в растворах, содержащих смесь лигандов. В качестве лигандов для кобальта служат оксикислоты, дикарбоновые кислоты, амины. Например, чаще всего применяют смесь цитратов и солей аммония. Главным образом, в этих растворах скорость восстановления кобальта зависит от соотношения концентраций цитрата и Со(II) (молярное соотношение не меньше 1). Типичные растворы кобальтирования представлены в таблице 1.11[102].

Таблица 1.11. Типичные составы (г/л) и режимы работы растворов химического кобальтирования

Компоненты и режим	№1	№2	№3	№4	№5
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	27	7,5	–	–
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20	9	3,2	20	20
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	90	–	50	–
NH_4Cl	50	45	12,5	40	–
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	–	180
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	20	30

$C_6H_8O_7$ (лимонная к-та)	–	–	19,5	–	–
$(NH_4)_2SO_4$	–	–	–	–	65
pH	9–10	7,7–8,4	8,2	9,2	10,5
Температура, °C	90–92	75	80	90	60
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	3–10	0,3-2	–	6,4	1,5

1.5. Выводы из обзора литературы

Таким образом на основании анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что керамические ВПЯМ с нанесенными медью, никелем, кобальтом или серебром могут стать альтернативой катализаторам, содержащим металлы платиновой группы. Но в силу того, что ВПЯМ является диэлектрическим материалом со сложным профилем поверхности, необходимо разработать условия, обеспечивающие более равномерное распределение металла внутри ВПЯМ. Для этого необходимо разработать составы и условия для подготовки поверхности и растворы для нанесения каталитически активных металлов на керамические ВПЯМ.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Изготовление керамических образцов

2.1.1. Изготовление плоских керамических образцов

Для изготовления керамического материала использовали массу на основе оксида алюминия со спекающей добавкой системы $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ (CZAS), описанную в работах [103, 104]. Компоненты массы Al_2O_3 и спекающую добавку получали отдельно, путем прокаливания $Al(OH)_3$ и смеси $CaCO_3, ZnO, Al(OH)_3, SiO_2$, с последующим измельчением термообработанных продуктов и смешиванием их в заданном соотношении.

Операции измельчения и смешивания проводили в шаровой мельнице в корундовом барабане корундовыми шарами в среде ацетона при соотношении материал : шары : ацетон примерно 1:2:1 по массе.

Образцы формовали методом полусухого двухступенчатого прессования при давлении 100 МПа, в качестве временной технологической связки для формования образцов использовали 5%-ный водный раствор поливинилового спирта (ГОСТ 10779-78). Заготовки обжигали в воздушной среде в электрической печи с нагревателями из хромита лантана при скорости нагревания 3 °С/мин с выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч. Температура обжига была выбрана в интервале 1350-1550 °С с шагом 50 °С. Образцы представляли собой цилиндры высотой от 5 до 6 мм и диаметром от 19 до 22 мм.

Для полученных образцов в соответствии с [105] определяли величины водопоглощения W , открытой пористости $P_{откр}$ и плотности ρ .

2.1.2. Получение высокопористых керамических образцов

Типовая технологическая схема синтеза ВПЯМ представлена на рис. 2.1.

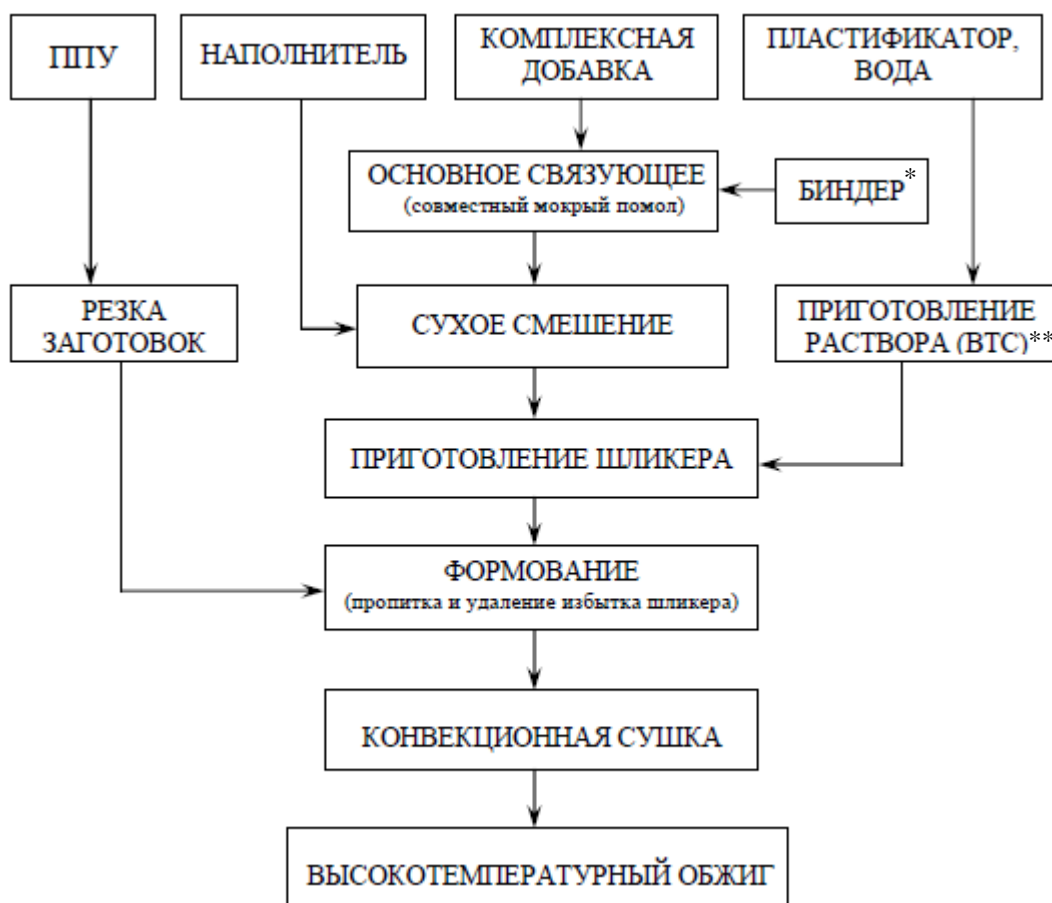


Рисунок 2.1. Принципиальная технологическая схема синтеза ВПЯМ

*Биндер – керамическое связующее вещество

**ВТС - временная технологическая связка

В качестве полимерного прекурсора использовали ретикулированный пенополиуретан (ППУ) марки "Regicell" с плотностью пор от 10 до 80 ppi [91]. Средняя плотность материала составляет 0,03-0,02 г/см³ при плотности полиуретана 1,2 г/см³, то есть в объеме ППУ вещества содержится 2,5-1,6 %, остальное пространство составляют пустоты [106].

Блоки из ППУ разрезали раскаленной нихромовой проволокой на предварительные заготовки, из которых по медному шаблону изготавливали, с учетом усадки при обжиге (~10 об. %), полимерные матрицы нужного размера (рис.2.2). После формования (пропитки и удаления избытка шликера), конвекционной сушки и высокотемпературного обжига на корундовый каркас наносится модификатор γ -Al₂O₃ [107], содержание которого составляет 10 масс. %.



Рисунок 2.2. Внешний вид заготовок ППУ с различной плотностью пор

2.2. Предварительная обработка керамических образцов

2.2.1. Химическое обезжиривание

Обезжиривание щелочными растворами

В качестве щелочного раствора обезжиривания использовали раствор следующего состава (г/л):

$NaOH$ – 40-50;

Na_2CO_3 – 50-80;

Na_3PO_4 – 40-50;

ОС-20 – 3-8.

Исследуемые образцы погружали в перемешиваемый раствор на 20 минут при температуре раствора 60°C.

Для приготовления растворов обезжиривания расчетное количество компонентов разводили в последовательности, приведенной в рецептуре, в 3/4 объема горячей дистиллированной воды. После этого в раствор добавляли горячую воду до уровня. При обезжиривании следили за рабочим уровнем

раствора, доливали в него при необходимости горячую воду и удаляли с его поверхности слой жиров и загрязнений.

После химического обезжиривания проводили промывку в холодной воде, затем сушку в сушильном шкафу в течение 10-15 минут.

Обезжиривание органическими растворителями

В соответствии с литературными рекомендациями в качестве органических растворителей в данной работе были использованы ацетон, этиловый спирт, уайт-спирит, дихлорэтан, четыреххлористый углерод и толуол.

Для обработки органическими растворителями исследуемые керамические образцы опускали в выбранные растворители на 1 мин., следя за тем, чтобы вся поверхность образца была смочена раствором. После этого образцы сушили на воздухе до полного испарения органического растворителя с поверхности.

2.2.2. Химическое травление

Травление осуществляли растворами следующих составов (табл. 2.1):

Таблица 2.1. Составы растворов и режимы травления

Компонент	Растворы			
	1	2	3	4
$K_2Cr_2O_7$, г/л	10-30	-	-	-
H_2SO_4 (98%), мл/л	300-600	50	100	250
HF (70%), мл/л	-	50	100	250
Температура, °С	22	50	50	50
Продолжительность, мин	20	1	1	1

Для приготовления раствора травления (1) расчетное количество $K_2Cr_2O_7$ разводили в небольшом количестве дистиллированной воды при помешивании. Далее расчетное количество H_2SO_4 при перемешивании и охлаждении добавляли в раствор, после чего доливали до метки дистиллированную воду.

Растворы травления (2, 3, 4) готовили следующим образом: в расчетное количество дистиллированной воды последовательно добавляли HF, а затем H₂SO₄ и доводили объем до заданного дистиллированной водой.

Для отмывки образцов после травления производили промывку в проточной воде в течение 2-3 мин, после чего образцы сушил в сушильном шкафу в течение 10-15 минут.

2.2.3. Сенсibilизация и активация

Образование каталитического слоя осуществлялось в две стадии:

- 1) сенсibilизирование – нанесение пленки, восстанавливающей каталитический металл (палладий) из раствора его соли;
- 2) активирование – погружение в раствор соли металла-катализатора и восстановление его до металлического состояния на поверхности диэлектрика.

Сенсibilизация осуществлялась в следующем растворе:

HCl (37%) – 50 мл/л;

SnCl₂ – 25 г/л;

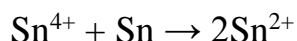
Температура - 22°C;

Продолжительность обработки – 5 мин.

Раствор для сенсibilизации приготавливали и корректировали следующим образом: расчетное количество хлористого олова растворяли в дистиллированной воде, в которую была добавлена соляная кислота в соответствии с рецептурой. Раствор перемешивали, доводили до требуемого уровня дистиллированной водой, давали отстояться и затем опускали в него керамические образцы на подвесках.

В результате окисления кислородом воздуха происходит образование в растворе четырехвалентных ионов олова (Sn⁴⁺), которое весьма склонно к гидролизу в кислой среде. Чтобы избежать этого явления, в раствор опускали несколько гранул металлического олова, в присутствии которого

четырёхвалентное олово восстанавливается до первоначального двухвалентного состояния [108]:



Для качественной оценки пригодности раствора сенсibilизации одну часть данного раствора смешивали примерно с равным объемом свежеприготовленного палладиевого раствора для активирования. Раствор пригоден к работе, если полученная смесь окрашивалась в красный или коричнево-красный цвет.

После обработки в растворе сенсibilизирования образцы промывали в проточной воде, после чего не сушили.

Процесс активирования заключается в том, что на поверхности диэлектрика, сенсibilизированной двухвалентным оловом, происходит реакция восстановления ионов каталитически активного металла (палладия).

Мелкодисперсный металлический палладий равномерно распределяется тончайшим слоем по всей поверхности обрабатываемой детали.

Активирование проводили в следующем растворе:

PdCl₂ - 0,5-1 г/л;

HCl (37%) - 12-18 мл/л;

Температура - 22±2°C;

Продолжительность обработки – 3 мин.

Для приготовления раствора расчетное количество двухлористого палладия растворяли в нагретой до 50-60°C 37% соляной кислоте. Полученный концентрат охлаждали и разбавляли дистиллированной водой до требуемого объема. Раствор пригоден к использованию, если смесь его с равным объемом свежеприготовленного раствора сенсibilизации окрашивается в красный или коричнево-красный цвет. Бурый осадок металлического палладия, появляющийся в процессе эксплуатации вследствие попадания ионов олова из раствора сенсibilизации при недостаточной промывке, удаляли периодическим фильтрованием.

Перед стадиями сенсibilизации и активации исследуемые образцы взвешивали на аналитических весах.

2.2.4. Прямое активирование

Для исключения необходимости корректировки двух взаимосвязанных растворов сенсibilизации и активации применяли раствор прямого активирования. Существуют ионные и коллоидные растворы прямого активирования. В данной работе был использован коллоидный раствор следующего состава:

HCl (плотность 1.19 г/см^3) – 40 мл/л;

SnCl₂·2H₂O – 5,7 г/л;

PdCl₂ – 0,1 г/л;

NaCl – 240 г/л;

Температура - 22°C;

Продолжительность обработки - 3-10 мин.

Для приготовления раствора расчетное количество *PdCl₂* растворяли при нагревании до температуры 50-80 °С в 37% *HCl* (6,2 мл на 1 г соли). Раствор охлаждали и растворяли дистиллированной водой из расчета 10 мл воды на 1 г *PdCl₂*. Двухлористое олово растворяли в нагретой до 40-50 °С 37% *HCl* (0,5 мл на 1 г *SnCl₂·2H₂O*), охлаждали, разбавляли обессоленной водой до расчетного объема 1,2 мл воды на 1 г соли олова и при перемешивании быстро вливали его в раствор двухлористого палладия. Полученный концентрат нагревали до 90-100 °С и выдерживали в течение 10-15 минут. После этого добавляли остальную часть соляной кислоты и воду до требуемого объема.

После обработки в растворе прямого активирования образцы промывали в проточной воде в течение 2-3 минут, после чего сушили в сушильном шкафу на протяжении 10-15 минут.

2.2.5. Акселерация

Процесс акселерации направлен на то, чтобы превратить активатор, оставшийся на поверхности диэлектрика после прямого активирования, в активный катализатор. Данный процесс повышает эффективность активации и начальную скорость осаждения металла. Акселерации подвергают образцы преимущественно после стадии прямого активирования.

Состав и режим раствора акселерации [109]:

H_2SO_4 50-80 мл/л

$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 50-150 г/л

$t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

$\tau = 5 \text{ мин.}$

Промывочные операции имеют важное значение: если не будут соблюдены временные рамки, то гидролиза каталитического комплекса не произойдет или же слой гидроокиси четырехвалентного олова не будет удален. Длительная промывка приведет к смыву реагирующих компонентов. После промывки образцы подвергали сушке в сушильном шкафу.

2.3. Химическая металлизация без наложения электрического тока

2.3.1. Химическое серебрение образцов

Приготовление раствора химического серебрения

В процессе химического серебрения использовали раствор следующего состава, (г/л):

$AgNO_3$ - 2;

Глюкоза – 18;

KOH – 11;

NH_4OH (25% - ный), мл/л – 230;

$T=40^\circ\text{C}$.

Продолжительность обработки – 20 мин.

А также раствор, (г/л):

$AgNO_3$ - 2;

Глюкоза – 54;

Оксиэтилендифосфоновая к-та – 230;

pH – 13,5;

$T=40^{\circ}C$.

Продолжительность обработки – 20 мин.

Раствор глюкозы приливали к раствору серебрения непосредственно перед началом процесса химического серебрения.

Хранение растворов химического серебрения

При длительном хранении раствора химического серебрения могут образовываться взрывчатые вещества (азид и нитрид серебра). Поэтому обращение с этими растворами требует исключительной осторожности и соблюдения правил техники безопасности. По этой причине остатки неиспользованного раствора для серебрения необходимо сливать в отстойник, в котором находится в избытке серная кислота с целью разрушения аммиачного комплекса серебра [110].

2.3.2. Химическое никелирование

Приготовление раствора химического никелирования

Для химического никелирования использовали наиболее часто употребляемый раствор следующего состава (г/л):

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 20-30;

NH_4Cl - 24 – 30;

$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ - 32-42;

$NaNO_2$ - 0,02-0,10;

$NH_3 \cdot H_2O$ (25%- й) - 30-40 мл/л;

pH - 8,5 – 9,0; $T = 30 – 40^{\circ}C$. Продолжительность обработки – 30 мин.

Для приготовления раствора в предварительно подогретой до 30 – 40°C дистиллированной воде растворяли рассчитанные количества компонентов в

последовательности, приведенной в рецептуре. После чего раствор доводили до рабочего объема и измеряли показатель кислотности рН, который корректировали добавлением раствора аммиака.

Аналитический контроль состава рабочего раствора

В растворах химического никелирования необходим постоянный контроль значения рН, так как в процессе их эксплуатации за счет реакции осаждения никеля и улетучивания аммиака его значение уменьшается. Поэтому перед началом работы раствор проверяли и при необходимости корректировали аммиаком или смесью равных объемов аммиака и 25% раствора гидроксида натрия. При уменьшении значения рН замедляется скорость реакции или она прекращается вообще, а при увеличении сверх нормы происходит разложение растворов никелирования [111].

2.3.3. Приготовление растворов химического меднения

Для химического меднения использовали раствор следующего состава (г/л):

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 30 – 45; NaOH 30 – 45; Na_2CO_3 30 – 45; $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 75 – 90; формалин 15 – 30.

В половине объема дистиллированной воды последовательно растворяли расчетное количество гидроксида натрия, Трилона Б и углекислого натрия. В другой половине объема растворяли сернокислую медь, после чего небольшими порциями при перемешивании вливали в первый раствор.

Полученный раствор отфильтровывали, доводили до заданного объема водой. Необходимое количество 40% раствора формальдегида (формалин) вводилось в раствор за 10-15 мин до начала работы. После чего определялся уровень рН раствора химического меднения, при необходимости его корректировали 10%-ным раствором гидроксида натрия.

Вследствие разложения формальдегида по реакции Канниццаро, растворы химического меднения не пригодны для длительного хранения и использования.

2.3.4. Приготовление растворов химического кобальтирования

Для процесса химического кобальтирования использовался раствор следующего состава, г/л: NaPO_2H_2 – 20; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 100; NH_4Cl – 50; CoCl_2 – 30.

В небольшом количестве дистиллированной воды растворяли компоненты раствора в указанной выше последовательности, перемешивали, доводили до нужного объема. Далее доводили данный раствор до рабочего значения $\text{pH}=9-10$ и нагревали до 90°C .

2.3.5. Нанесение покрытия оксида церия

Для предотвращения окисления кобальтовых покрытий на поверхность керамики предварительно наносился оксид церия. Для этого высокопористый ячеистый материал на корундовой основе с подложкой из алюмозоля погружали в 10%-ый раствор нитрата церия при $t = 21^\circ\text{C}$, затем сушили при 120°C в течение 3 часов. Далее обжигали в печи, где скорость нагрева при обжиге составила $180^\circ\text{C}/\text{ч}$, максимальная температура обжига – 450°C . Производили выдержку в течение 2 часов, далее – охлаждение.

2.3.6. Металлизация подготовленных керамических образцов

Процесс химического нанесения покрытий на плоские образцы на основе Al_2O_3 со спекающей добавкой системы $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CZAS) производили путем их погружения на подвесках в растворы химической металлизации соответствующего металла. Для поддержания температурного режима стаканы с растворами погружались в прецизионную термостатирующую баню LB 200.

Взвешивание образцов проводили на аналитических весах GR - 200.

Процесс химического нанесения покрытий на цилиндрические образцы керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) производили на лабораторной установке, представленной на рис. 2.3.

Цилиндрический образец закрепляли в ячейке 1, в которую непрерывно подавали рабочий раствор из накопительной емкости 2. Так как стадии сенсбилизации и активации также проводили на данной установке, во

избежание осаждения меди на стенках ячейки, ячейку разбирали и промывали в 10% растворе азотной кислоты и затем промывали дистиллированной водой.

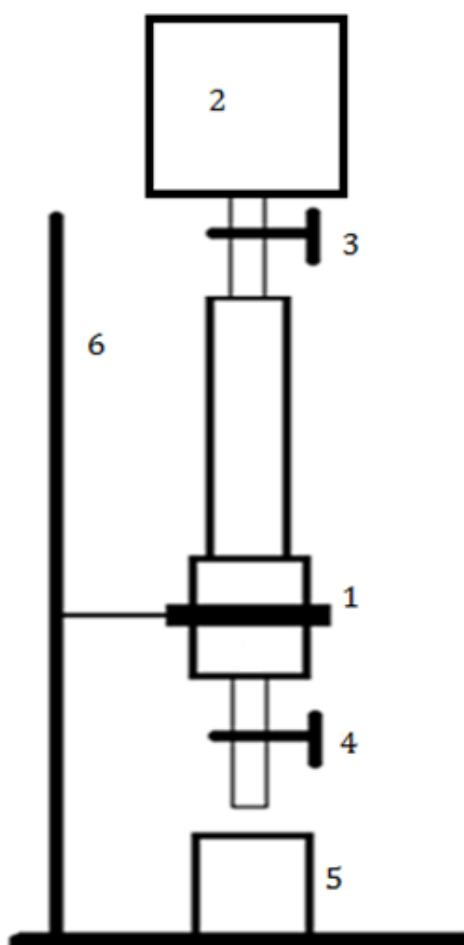


Рисунок 2.3. Схема ячейки для химической металлизации цилиндрических образцов керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ)

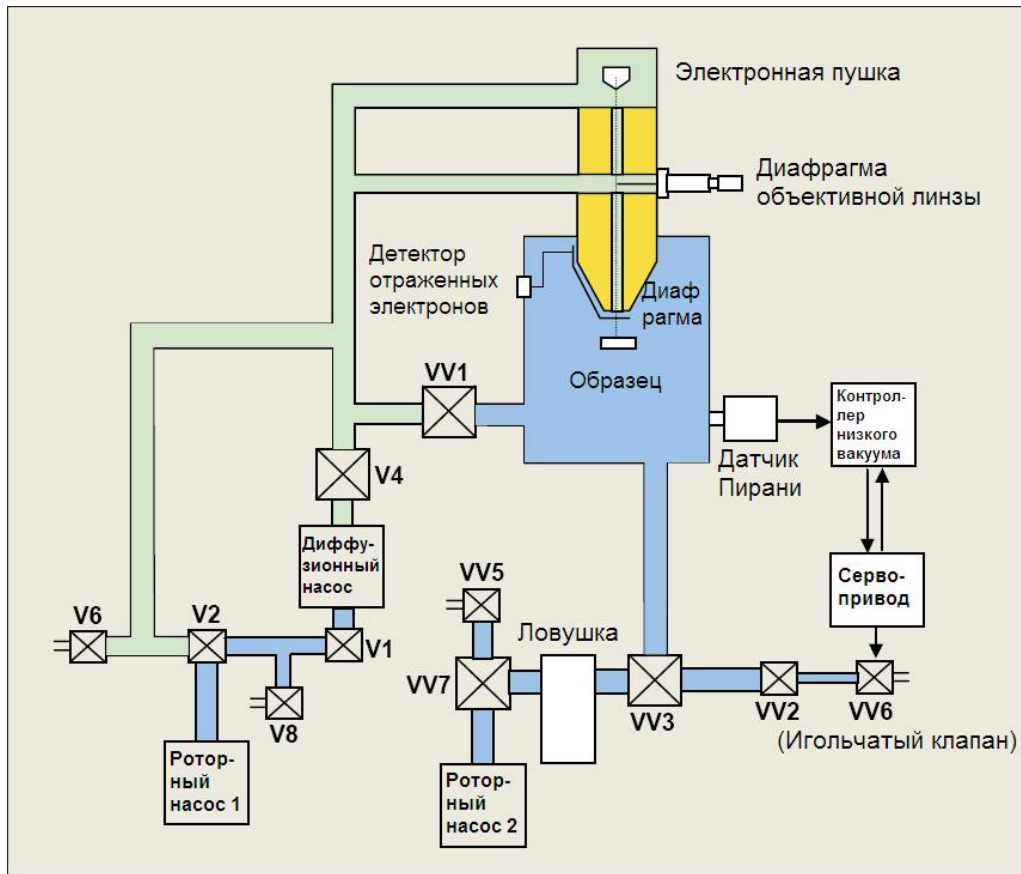
1 – ячейка; 2 – накопительная емкость; 3 – регулятор подачи раствора; 4 – регулятор слива раствора; 5 – лабораторный стакан; 6 – штатив

2.4. Исследование морфологии поверхности

Электронно-микроскопические исследования поверхностей производили на растровом электронном микроскопе JSM-6510 LV (JEOL, Япония) и с помощью конфокальной оптической микроскопии на микроскопе марки LEXT-OSL4100 (Olimpus) при кратностях увеличения $\times 429$, 1069 , 2147 .

Микроскоп электронный растровый JSM-6510 LV представляет собой стационарную автоматизированную многофункциональную измерительную

систему. Состоит из электронно-оптической системы (колонны), камеры объектов с механизмом перемещения объектов, двух детекторов вторичных электронов, детектора отраженных электронов, детектора прошедших электронов для режима «на просвет», вакуумной системы, видеоконтрольного устройства, блока питания. Микроскоп обеспечивает работу в режимах регистрации вторичных и отраженных электронов и в режиме «на просвет». Принцип получения изображения в микроскопе электронном растровом JSM-6510 LV заключается в модуляции яркости монитора видеоконтрольного устройства сигналами, пропорциональными числу зарегистрированных электронов соответствующим детектором при сканировании сфокусированного электронного зонда поверхности объекта. Отношение размера изображения на мониторе к размеру раstra на образце определяет увеличение микроскопа. Создание устойчивого изображения диэлектрических объектов в режиме «Deceleration» обеспечивается благодаря торможению первичного пучка полем держателя образца, в результате чего сохраняется возможность наблюдения объекта при пониженных ускоряющих напряжениях с достаточно высоким разрешением.



Буквами V и VV обозначены клапана

■ Низковакуумная область

■ Высоковакуумная область

Рисунок 2.4. Принципиальная схема устройства растрового электронного микроскопа JSM-6510 LV (JEOL, Япония).

Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

Микроскоп конфокальный лазерный LEXT OLS 4100 относится к классу бесконтактных оптических приборов, принцип действия которых основан на смещении конфокальной плоскости освещения.

Метод конфокальной микроскопии основан на размещении исследуемых образцов в плоскости измерения апертуры, дающей возможность получения максимального контраста изображения при нахождении измеряемого участка поверхности в фокусе. Метод позволяет измерять поверхности с неровностями до 0,5 мм (в данном устройстве изображение программно сшивается после проведения замеров в заданном диапазоне высот).

Микроскоп состоит из блока осветителя с источниками света (полупроводниковый лазер и светодиод), конструктивно выполненного в виде моноблока, входящего в состав измерительной головки, расположенной на колонне с возможностью перемещения по вертикали. Колонна установлена на металлическом основании, оснащено антивибрационными подушками, и расположенном на металлической раме. Также в измерительной головке располагается оптическая система (набор диафрагм, фильтров, делитель светового пучка, объективы, определяющие поле зрения (являются сменными)), пьезопровод, цифровая камера и фотоприемник. На основании установлен автоматический предметный столик. В состав микроскопа входит компьютер и контроллер с интерфейсными платами для обработки видеосигнала, управления пьезопроводом, приемом-передачей прочих управляющих сигналов, а также приемом сигналов о результатах измерений.

Измерения проводятся в трехмерной системе координат. При вертикальном сканировании все точки поверхности поочередно проходят через фокус. По последовательности полученных картин фотоприемник фиксирует изменения интенсивности света в каждой точке в зависимости от расстояния.

2.5. Исследование шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности керамических образцов измеряли после каждой стадии предварительной обработки и химической металлизации с помощью прибора для измерения шероховатости поверхности – профилометра модели Mitutoyo SJ310. Генератором сигнала в профилометре является тонкая алмазная игла. Она перемещается по нормали к поверхности, шероховатость которой оценивается (Рис. 2.5.). Выработанный сигнал – механический – преобразуется в токовый с помощью преобразователя, который может быть пьезоэлектрическим, ёмкостным или индукционным. Затем сигнал поступает на электронный усилитель, а затем интегрируется и визуализируется на экране прибора, таким образом, виден уже усреднённый параметр, который характеризует поверхностные неровности на участке определённой длины не только качественно, но и количественно.

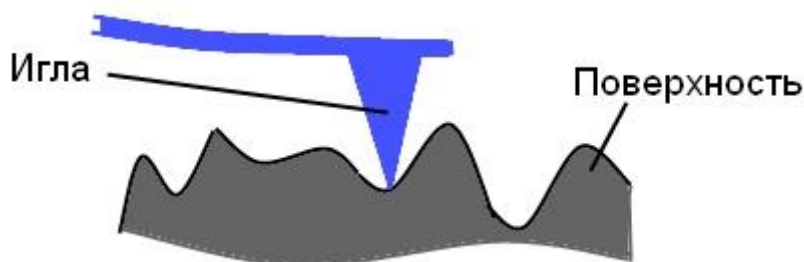


Рисунок 2.5. Схематическое изображение процесса сканирования исследуемой поверхности иглой профилометра.

2.6. Измерение pH растворов

Измерения pH растворов проводилось при помощи комбинированного стеклянного электрода марки ЭСК-10603 на pH-метре «pH-410» с термокомпенсатором.

2.7. Изготовление шлифов

Для изготовления шлифов металлизированные образцы пористой керамики погружали в форму, наполненную акриловой смолой «Юнискин» с отвердителем. После отвердевания полученные изделия вынимали из формы и распиливали в вертикальном направлении, затем шлифовали и полировали.

2.8. Анализ покрытия

Анализ полученного покрытия проводили на Энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu) согласно инструкции по эксплуатации.

2.9. Исследование каталитической активности образцов

2.9.1. Исследование каталитической активности в процессе окисления монооксида углерода.

Исследование каталитической активности окисления монооксида углерода на металлизированном керамическом носителе осуществляли на установке, представленной на рисунке 2.6.

1. Устанавливали тестируемый катализатор в рабочий канал с помощью металлического толкателя. Для этого установку разбирали на стыке соединения реактора (21) и дополнительной печи (14). Образец погружали на 10 – 15 см от начала трубы реактора.
2. Герметично фиксировали реактор (21) и дополнительную печь (14).
3. Проверили газовые баллоны. Определяли число используемых баллонов в зависимости от состава исходной смеси. Открывали нужные вентили на баллоне и по ротаметрам устанавливали нужный состав газовой смеси. Далее на регуляторе на выходе из смесителя (13) устанавливали требуемый расход газовой смеси, превышающий в 2 раза расход газа через газоанализатор (18) и корректировали состав исходной газовой смеси с помощью ротаметров.
4. С помощью ротаметра (20) устанавливали требуемый расход газовой смеси через газоанализатор (18).
5. Определяли состав исходной газовой смеси. Измерение фиксировалось после того, как на экране газоанализатора устанавливались постоянные значения концентраций анализируемых компонентов газовой смеси.
6. Включали вспомогательную (14) и основную (17) печи с помощью регуляторов (15, 16). Устанавливали требуемую температуру.
7. По достижении требуемой температуры проводили измерение.

8. После окончания эксперимента отключали газоанализатор (18) и контрольный ротаметр (20). Отключали печи (14,17). Далее закрывали баллоны (1,2,3,4) с исходными компонентами.

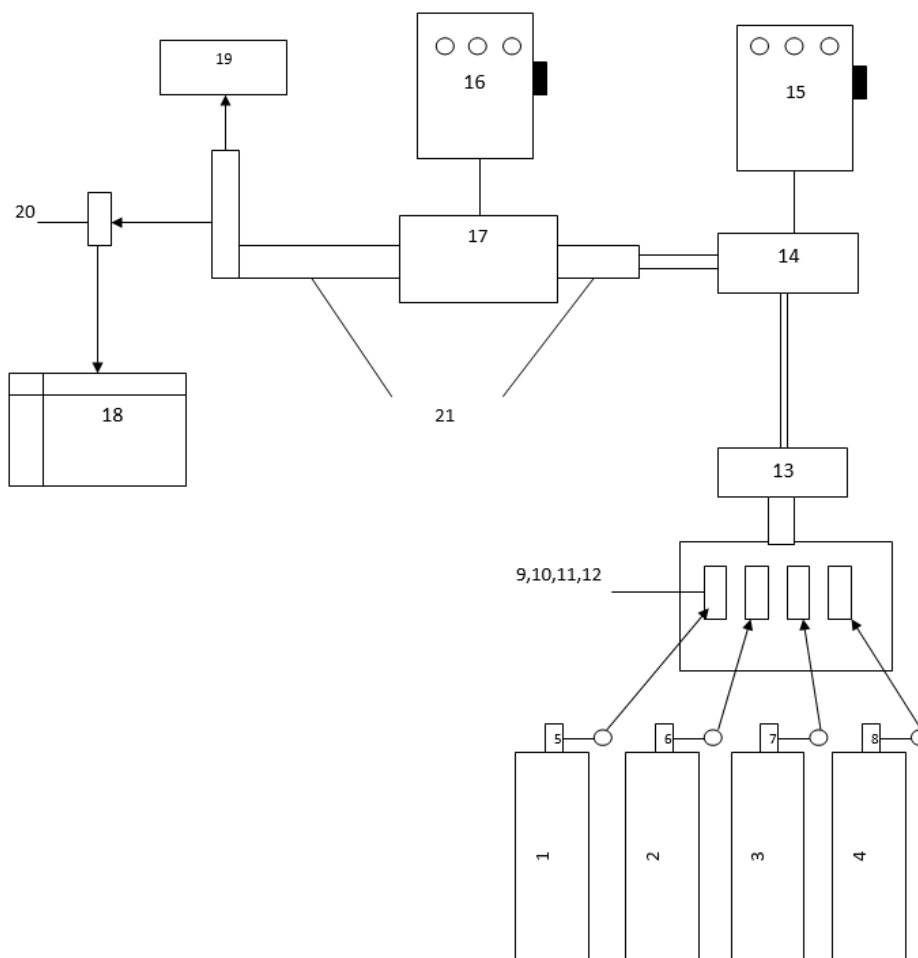


Рис. 2.6. Схема установки для гетерофазного газового катализа: 1,2,3,4 – Газовые баллоны; 5,6,7,8 – Вентили; 9,10,11,12 – Ротаметры; 13 – Смеситель; 14 – Вспомогательная печь; 15,16 – Регуляторы температур; 17 – Основная печь; 18 – Газоанализатор; 19 – Выход в атмосферу; 20 – Контрольный ротаметр; 21 – Реактор

Обработка полученных данных

Степень превращения (конверсия) показывает, как изменилась концентрация исходной смеси в ходе процесса по отношению к начальной концентрации: $X = (C_{нач} - C_{тек}) / C_{нач}$

Где X – степень превращения, $C_{нач}$, $C_{тек}$ – начальная и текущая концентрация вещества соответственно.

Время контакта вычисляли по формуле:

$$t_{\text{КОНТ}} = \frac{V_{\text{К}} * 0,06 * 273}{V_{\text{Смес}} * T_{\text{Смеси}}},$$

где $V_{\text{К}}$ – объем катализатора, м³,

$V_{\text{Смес}}$ – скорость потока газовой смеси, м/с,

$T_{\text{Смеси}}$ – температура смеси, °К.

2.9.2. Исследование сорбционной способности металлизированных ВПЯМ

Анализ сорбционной способности керамических высокопористых блочно-ячеистых сорбентов и их эффективности в процессе улавливания летучих соединений радиоактивного йода проводили путем исследования поглощения наиболее трудносорбируемого его соединения – метилйодида, так как этот метод является стандартным в зарубежной и отечественной практике. Считается, что сорбент, эффективно поглощающий CH_3I , будет поглощать йод в молекулярной форме I_2 с еще большей эффективностью.

Испытания проводили на аттестованном контрольно-исследовательском стенде "Йодстенд-1", созданном в РХТУ им. Д.И.Менделеева на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии совместно с ЗАО "Прогресс-Экология" (рис. 2.7).

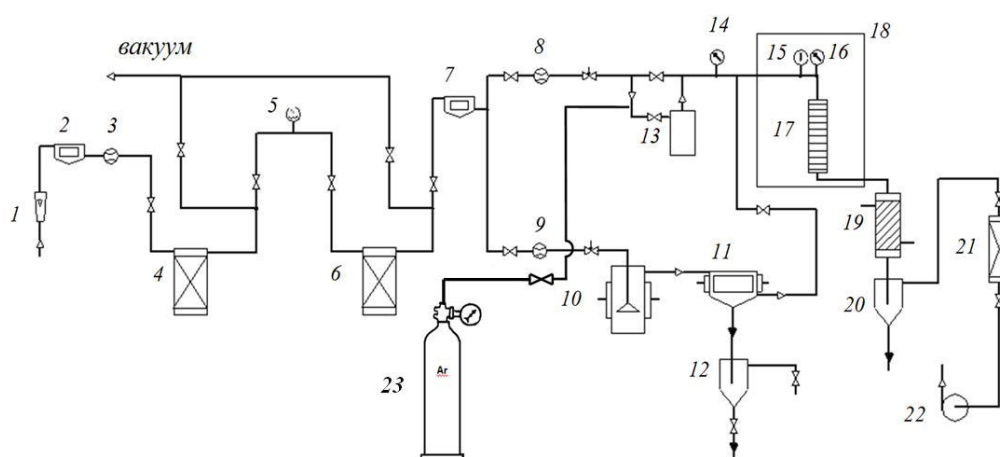


Рис. 2.7. Аппаратурно-технологическая схема установки

В ее состав входят: 1 - ротаметр; 2,7 - аэрозольные фильтры; 3,8,9 расходомеры; 4 - колонка с осушителем; 5 - влагомер; 6 - колонка с активированным углем; 10 - увлажнитель газа; 11 – стекловолоконный

аэрозольный фильтр; 12 - сборник уловленной капельной жидкости; 13 - испаритель CH_3I ; 14, 16 - манометр; 15 - термогигрометр; 17 - секционированная колонка с испытуемым сорбентом; 18 - термостат; 19 - конденсатор; 20 - сборник конденсата; 21- контрольно-защитная колонка; 22 - мембранный насос. Для проведения экспериментов в инертной среде вместо системы подачи и подготовки воздуха использовали баллонный аргон (23).

Метку радиоактивного I-131 вводили в стабильный йодистый метил в процессе изотопного обмена со стандартным раствором NaI без носителя. Активность отдельных блоков сорбента A_i после испытаний измеряли на гамма-рентгеновском спектрометре по энергетической линии 364 кэВ (тип детектора: сцинтилляционный NaI).

Сорбционную способность улавливания радионуклидов йода исследовали по разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева методике, определяющей граничные параметры угольных сорбентов, допустимые для их использования в промышленных аппаратах йодной очистки [112 - 116].

Эффективность улавливания вычисляли по формуле:

$$E = ((G_{\text{вх}} - G_{\text{вых}}) / G_{\text{вх}}) * 100\%,$$

где $G_{\text{вх}}$, $G_{\text{вых}}$ - массовые концентрации метилйодида, соответственно поступающего и выходящего из зоны массообмена.

2.9.3. Исследование каталитической активности в процессе разложения озона

Образцы исследовали на активность в процессе деструкции озона в интервале температур от 25 до 75°C, соответствующем условиям эксплуатации в реальном режиме. В Уобразный реактор загружали образцы катализатора объемом 2 см³, затем пропускали через них озono-воздушную смесь течением 20 минут на каждую температурную точку для каждого образца. Объемный расход озono-воздушной смеси составлял 8 м³/ч при концентрации озона 0,03 г/м³. Объем остаточного озона определяли методом обратной йодометрии, произведенной путем титрования раствора продукта реакции озона с иодидом

калия 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии индикатора крахмала до перехода от черно- фиолетовой окраски до бесцветной. Масса остаточного озона рассчитывалась по формуле (в пересчете на час):

$$m(\text{O}_3) = 3 \cdot V \cdot M(\text{O}_3) / V_m,$$

где V – объем тиосульфата натрия, м^3 ; V_m – молярный объем, $0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$; $M(\text{O}_3)$ – молярная масса озона, $\text{г}/\text{моль}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 3. ВЫБОР РЕЖИМА ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Для изготовленных по п.2.1.1 образцов при различных температурах обжига в соответствии с [84] определяли величины водопоглощения W , открытой пористости $\Pi_{\text{откр}}$ и плотности ρ , таблица 3.1.

Таблица 3.1. Свойства обожженных керамических образцов

Показатель	Свойства при температуре обжига, °С				
	1350	1400	1450	1500	1550
Водопоглощение W , %	15,5	11,6	7,0	4,3	3,2
Открытая пористость $\Pi_{\text{откр}}$, %	36,8	31,2	21,0	13,5	7,6
Плотность ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	2,3	2,6	2,9	3,1	3,1
Шероховатость R_a	1,34	1,36	1,14	1,17	1,18

Образцы металлизировали в соответствии с [29], таблица 3.2. Для приготовления всех растворов применяли дистиллированную воду.

Таблица 3.2. Стадии и режимы процесса металлизации керамических образцов

Операция	T , °С	τ , мин	Компонент	C , г/л
I Обезжиривание	60	20	NaOH	50

			Na ₂ CO ₃	80
			Na ₃ PO ₄	50
			OC-20*	8
II Травление	22	20	K ₂ Cr ₂ O ₇	30
			H ₂ SO ₄	600
III Сенсibilизация	22	5	HCl	50
			SnCl ₂	25
IV Активация	22	3	HCl	18
			PdCl ₂	1
V Серебрение	40	20	AgNO ₃	2
			C ₆ H ₁₂ O ₆	18
			KOH	11
			NH ₄ OH (25%)	230 мл/л

OC-20* - Смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции C₁₆ – C₁₈ (ГОСТ 10730 – 82 с Изм. 1 – 3).

После каждой стадии образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 100 °С до постоянной массы, при сенсibilизации сушку не проводили.

В процессе работы определили влияние температуры обжига керамических образцов на водопоглощение W , открытую пористость $P_{откр}$ и кажущуюся плотность ρ [см. табл. 3.1.]. Исследования показали, что с ростом температуры обжига в исследуемых пределах наблюдается уменьшение водопоглощения и пористости и увеличение плотности, что согласуется с общеизвестными представлениями.

Для образцов, полученных при различных температурах обжига, измеряли шероховатость поверхности и проводили процесс серебрения.

При определении влияния температуры обжига на шероховатость поверхности керамических образцов без покрытия было обнаружено наличие небольшого минимума шероховатости при температуре обжига примерно 1450 °С. При этой температуре обжига на керамических образцах получена наибольшая толщина серебряного покрытия (см. рис 3.1а,б.). Из полученных данных следует, что наилучшая температура обжига керамических образцов для последующей металлизации 1450 °С.



Рисунок 3.1а. Влияние температуры спекания керамических образцов на удельную массу осадка на поверхности образцов после металлизации

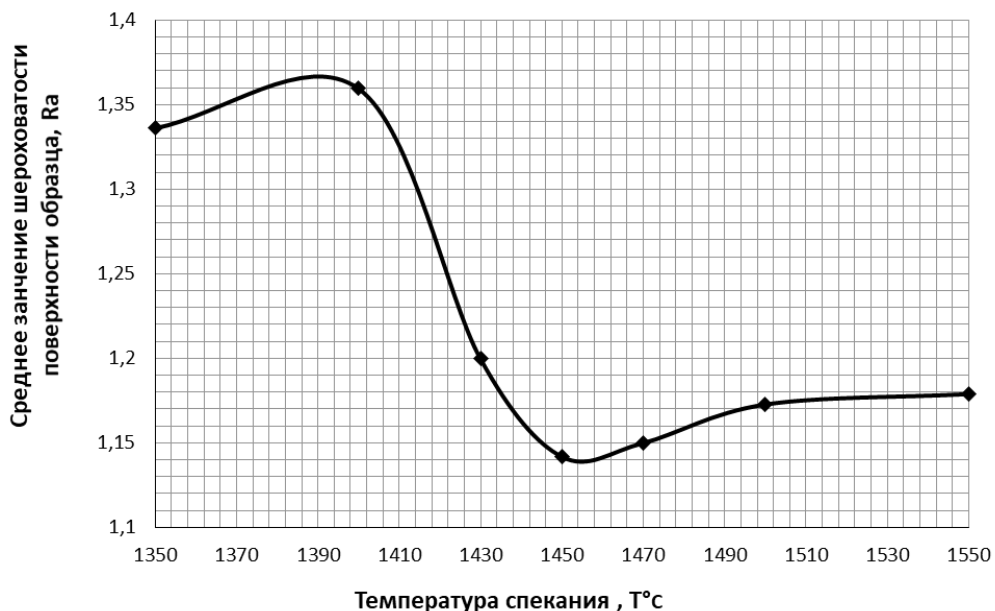


Рисунок 3.1б. Влияние температуры спекания керамических образцов на среднее значение шероховатости их поверхности

Была исследована структура поверхности керамических образцов, обожжённых при температурах 1400, 1450 и 1500 °C до и после металлизации.

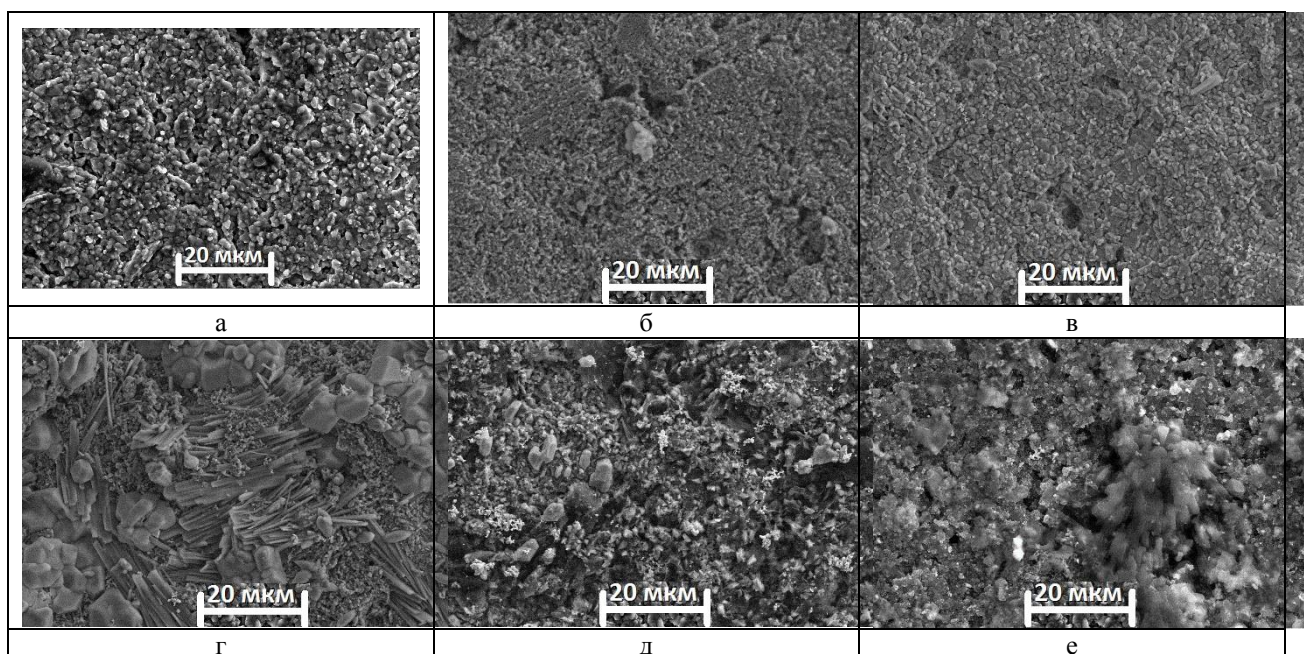


Рис. 3.2. Фотографии поверхности керамических образцов, полученные на растровом электронном микроскопе, до металлизации (а - $t_{\text{обж}}$ 1400 °С, б - $t_{\text{обж}}$ 1450 °С, в - $t_{\text{обж}}$ 1500 °С) и после металлизации (г - $t_{\text{обж}}$ 1400 °С, д - $t_{\text{обж}}$ 1450 °С, е - $t_{\text{обж}}$ 1500 °С) из раствора (г/л): AgNO_3 - 2; глюкоза - 18; NH_4OH - 230 мл/л. pH - 13.

Продолжительность процесса осаждения 20 минут. Температура процесса 40 °С.

Анализ полученных результатов (рис. 3.2., а-е) хорошо соотносится как с известными представлениями о процессе уплотнения используемой в работе керамической композиции в ходе обжига, так и с результатами определения пористости и водопоглощения образцов. Образцы, обожженные при температуре 1400 °С, имели развитую поверхность с высокой открытой пористостью, сформированную мелкими зернами без выраженного спекания. С повышением температуры обжига наблюдалось уменьшение числа и диаметра пор и при температуре 1500 °С формировалась плотная, практически беспористая структура.

При металлизации керамических образцов, полученных при температуре обжига 1400 °С, формируются слои покрытия с большим размером кристаллитов игольчатой и ромбоэдрической формы, что можно объяснить небольшим количеством центров кристаллизации. В случае металлизации образцов, полученных при температуре обжига 1450 °С, формируются слои с небольшим размером кристаллитов, вследствие большого количества центров

кристаллизации. При этом поверхность керамики полностью закрыта металлом и его слой толще по сравнению с образцами, обожженными при других температурах, что коррелирует с данными, полученными ранее. На фотографии (рис.3.2,е) для образца, полученного при температуре обжига 1500 °С, после металлизации образовались кристаллиты размером от 0,1 до 5 мкм ромбоэдрической формы, которые частично закрывают поверхность керамики, что было установлено при рассмотрении фотографии с увеличением в 50 000 раз.

Поскольку основным недостатком растворов химического серебрения диэлектриков, установленным на предварительном этапе испытаний, была низкая скорость металлизации, для предварительных исследований использовали плоские образцы, а затем лучшие результаты проверяли на ячеистых образцах, полученных при температуре спекания 1450 °С.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕСС ПОСЛЕДУЮЩЕЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

4.1. Исследование влияния стадии обезжиривания на процесс последующий металлизации

Изначально предполагалось, что стадия обезжиривания для образцов, полученных при повышенных температурах, не актуальна, но при исключении данной стадии скорость металлизации значительно уменьшалась.

Для определения параметров процесса было исследовано влияние щелочного раствора обезжиривания и органических растворителей на прочность сцепления металла с основой, на количество осевшего металла и скорость формирования покрытия.

Щелочной раствор

С учетом литературных сведений [29] был подобран щелочной раствор обезжиривания на основе ПАВ состава (г/л): $NaOH$ – 50; Na_2CO_3 – 80; Na_3PO_4 – 50; $OC-20$ – 8. При этом остальные растворы последующих стадий оставались

неизменными (таблица 3.2). На рисунке 4.1.1. представлены фотографии исходной поверхности керамических образцов.

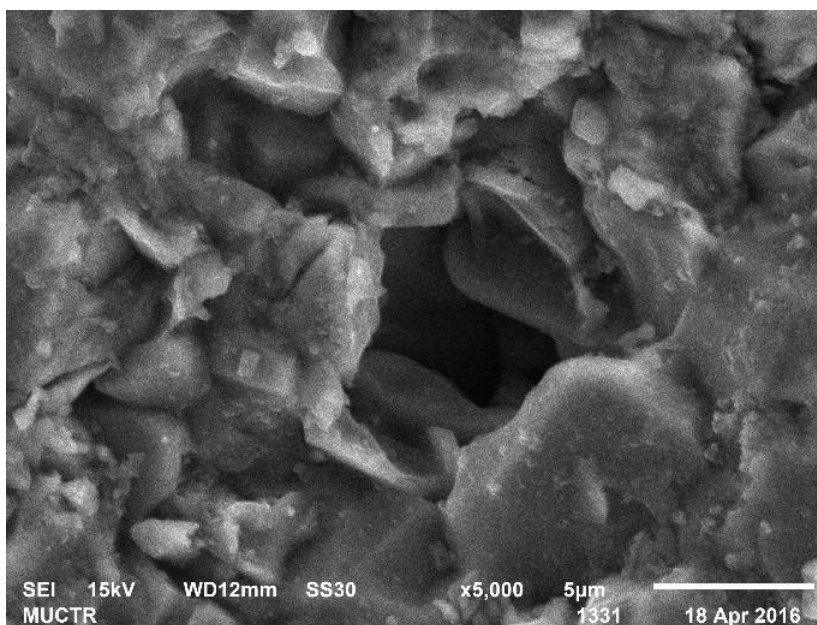
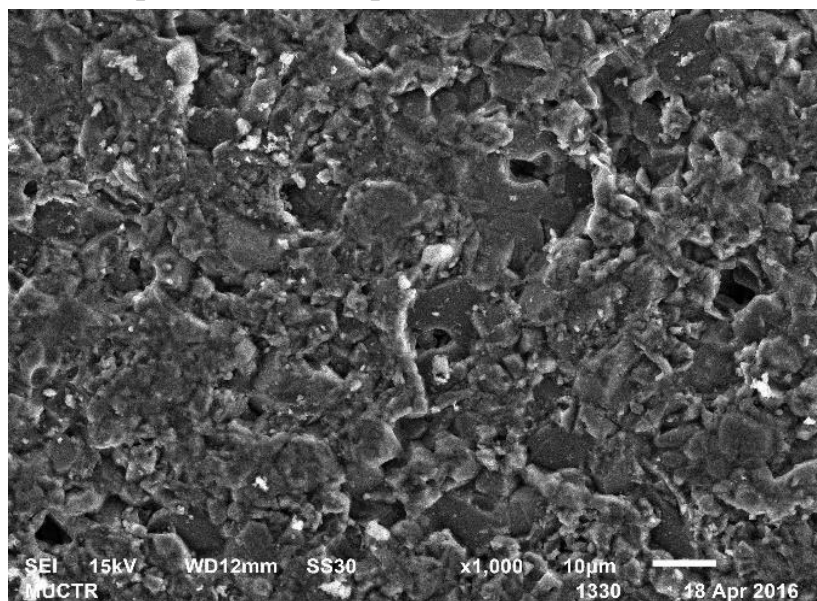


Рисунок 4.1.1. Фотографии исходной поверхности керамических образцов при различном увеличении, полученные на растровом электронном микроскопе

Были исследованы изменения шероховатости поверхности и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки в зависимости от наличия обезжиривания. Результаты измерений для образцов, обработанных щелочным раствором обезжиривания и с исключением данной стадии, представлены на рис.4.1.2.

Для образцов, обработанных щелочным раствором, после стадии обезжиривания значение шероховатости поверхности увеличилось (рис. 4.1.2.), что может быть обусловлено растворением и смыванием загрязнений из пор и неровностей поверхности. Значение шероховатости после стадии травления также немного увеличилось, вследствие растворения окисленных фракций с поверхности. Стадия активации привела к некоторому сглаживанию поверхности, по-видимому, связанному с преимущественным осаждением металла палладия в микроуглублениях поверхности, вследствие того, что олово после стадии сенсбилизации адсорбировалось преимущественно в микроуглублениях. В ходе стадии металлизации произошло выравнивание поверхности керамики в связи с осаждением металла. Динамика изменения массы керамических образцов в ходе обработки не противоречит вышеуказанным предположениям.

Были получены фотографии поверхности серебряных керамических образцов, обезжиривание которых проводилось в щелочном растворе (рис. 4.1.3.). Металлическое покрытие на поверхности керамики имеет мелкокристаллическую структуру, компактное, размер кристаллитов составляет от 1 до 10 мкм.

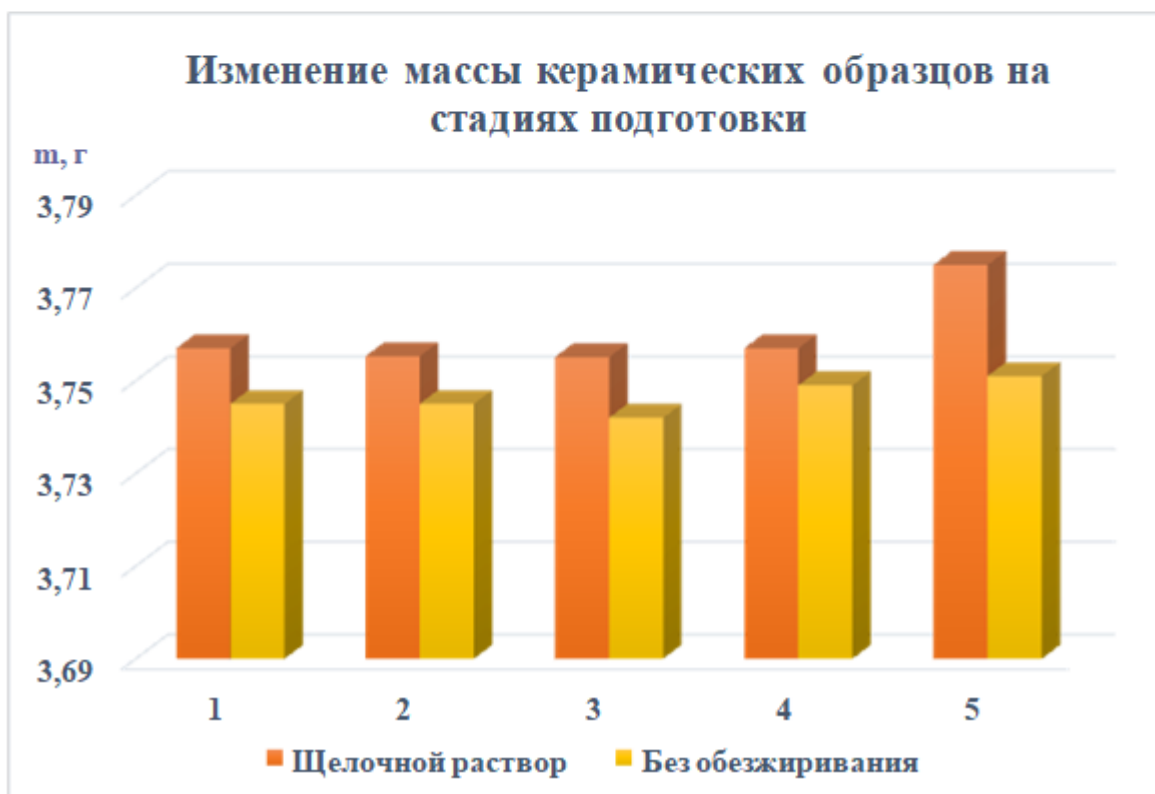
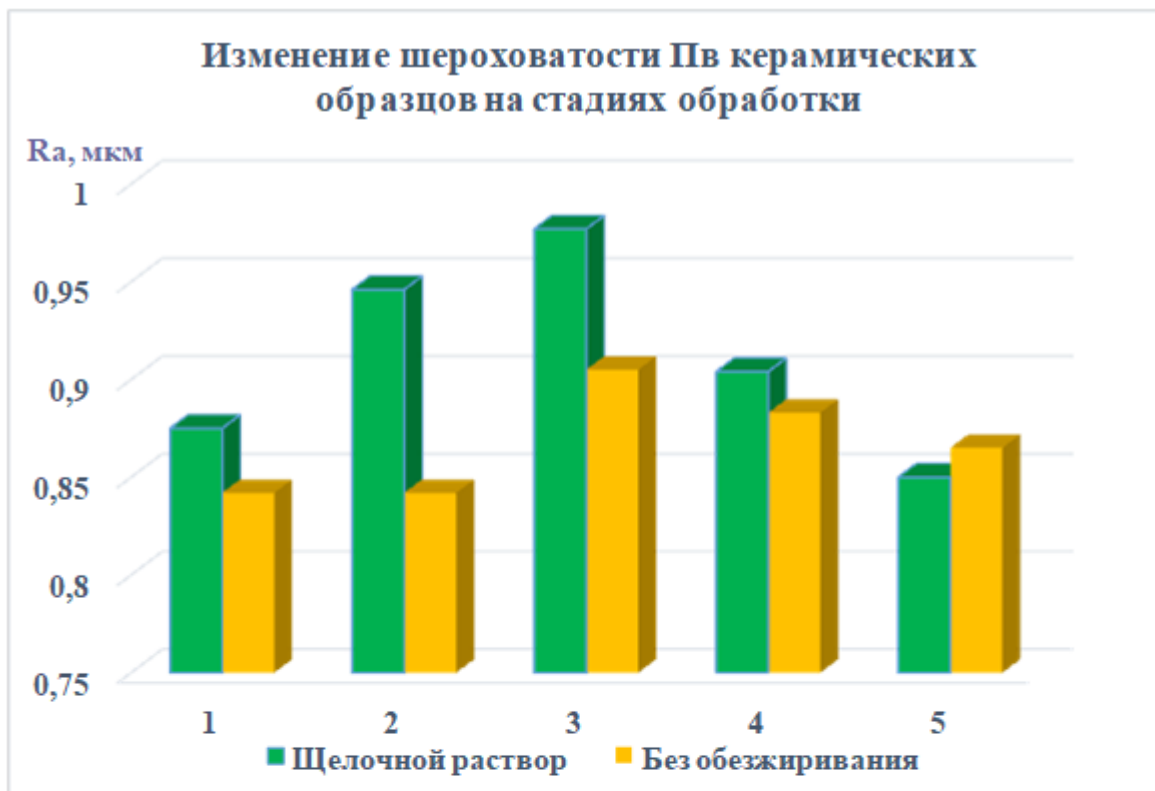


Рисунок 4.1.2. Изменение шероховатости Пв и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки (1 – исходная поверхность, 2 – обезжиривание, 3 – травление, 4 – активация, 5 – металлизация). Площадь образцов 13 см².

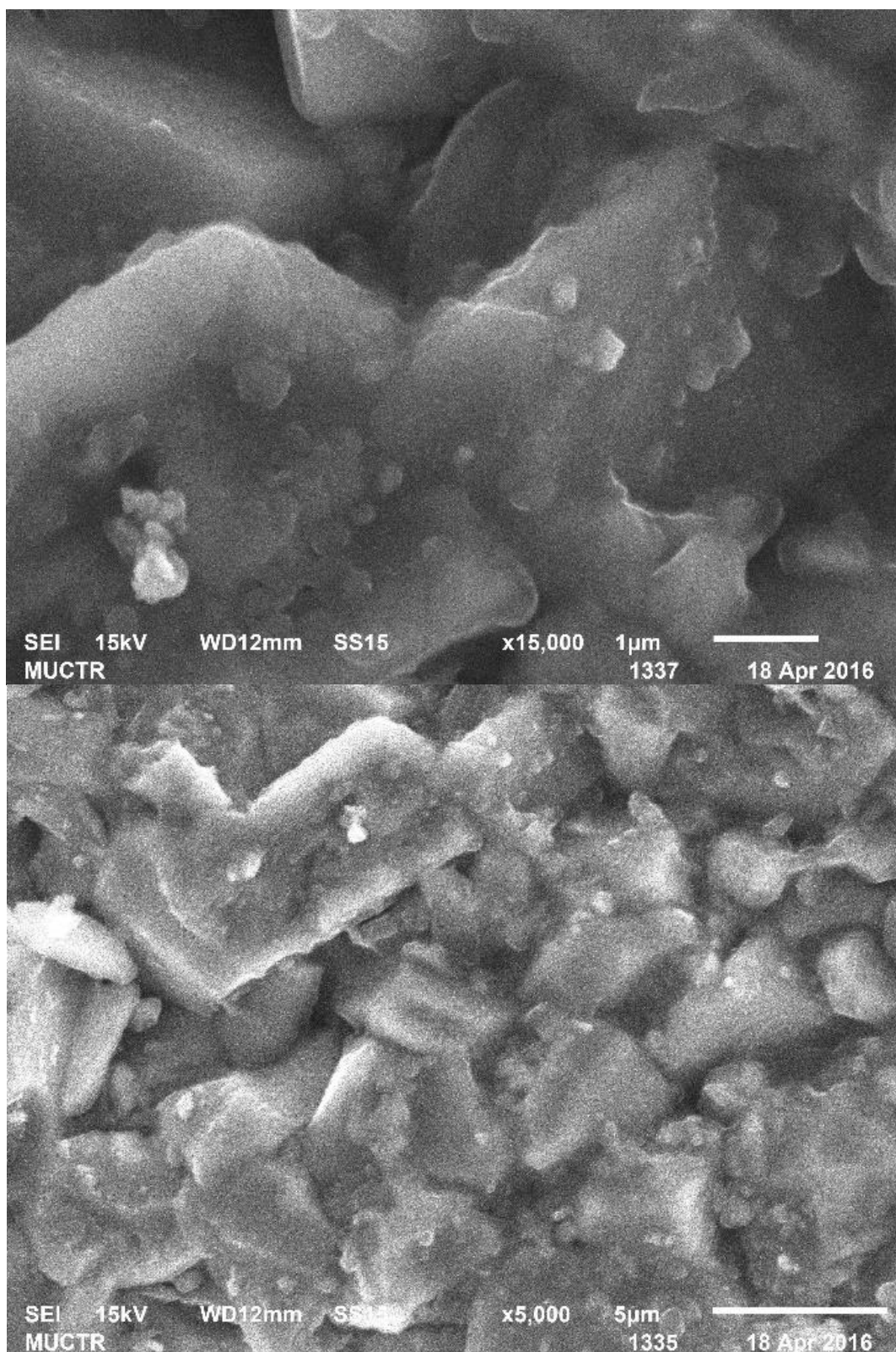


Рисунок 4.1.3. Фотографии металлизированной (Ag) поверхности керамических образцов, полученные на растровом электронном микроскопе, предварительно обработанных щелочным раствором обезжиривания состава (г/л): NaOH-50; Na₂CO₃-80; Na₃PO₄-50; ОС– 20-8. Температура-60⁰С. Продолжительность 20 минут.

Органические растворители

Исследовано влияние выбранных органических растворителей на качество осаждаемых покрытий. По изменениям шероховатости Пв и массы керамических материалов (рис. 4.1.4.) можно проследить, что изменения выбранных показателей идентичны изменениям, которые происходили с образцами, обработанными щелочным раствором обезжиривания.

Получены электронные фотографии поверхности керамических образцов, обезжиривание которых проводилось этиловым спиртом и ацетоном (рис. 4.1.5., рис. 4.1.6.). Поверхность образцов, обработанных этиловым спиртом, покрыта тонким, не сплошным слоем металла. Металлическое покрытие на образцах, которые обезжиривали ацетоном, частично покрывает поверхность керамики, имеется много темных, не металлизированных областей.

Сравнение полученных результатов

Показателями качества были выбраны сплошность покрытия, удельная масса металлического осадка и скорость формирования покрытия.

В табл. 4.1.1. представлены зависимости удельных масс осадка и скоростей формирования покрытия от способа обезжиривания. Из таблицы видно видно, что исключение стадии обезжиривания из цикла подготовки поверхности нецелесообразно, так как при ее отсутствии наблюдаются низкие скорость формирования Пк и удельная масса осадка по сравнению с проведением стадии обезжиривания щелочным раствором.

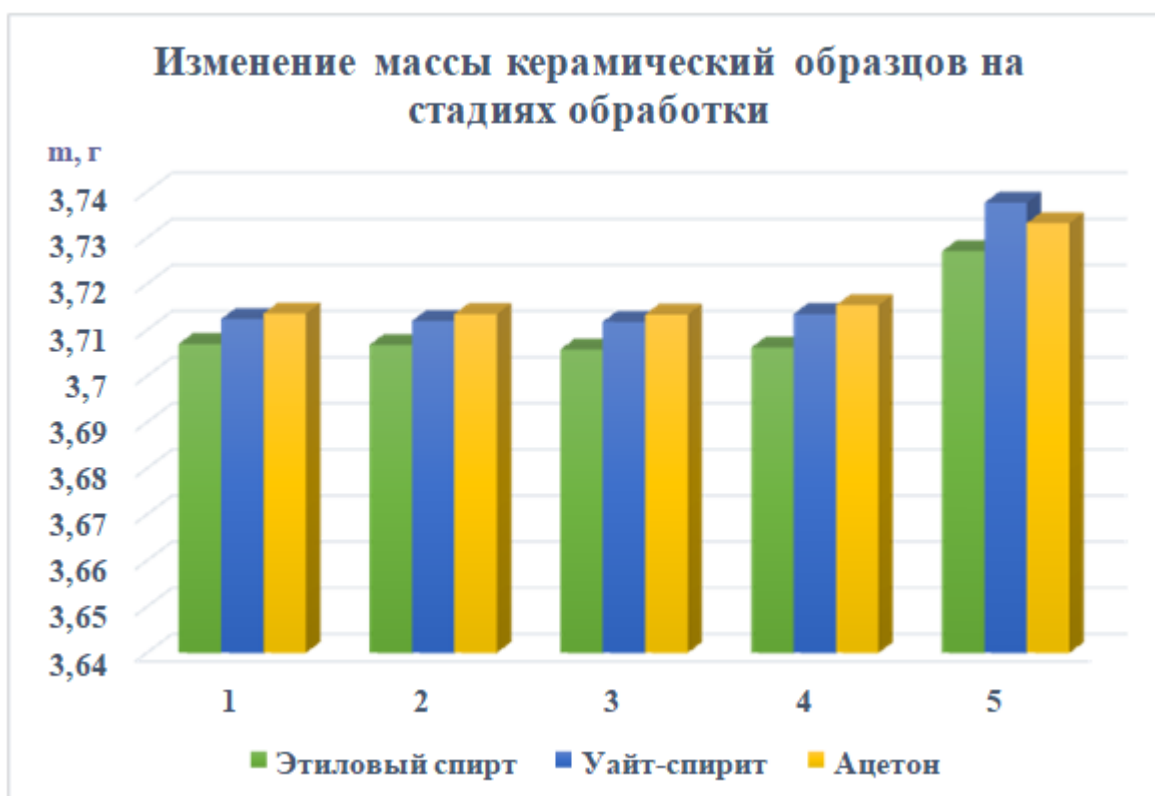
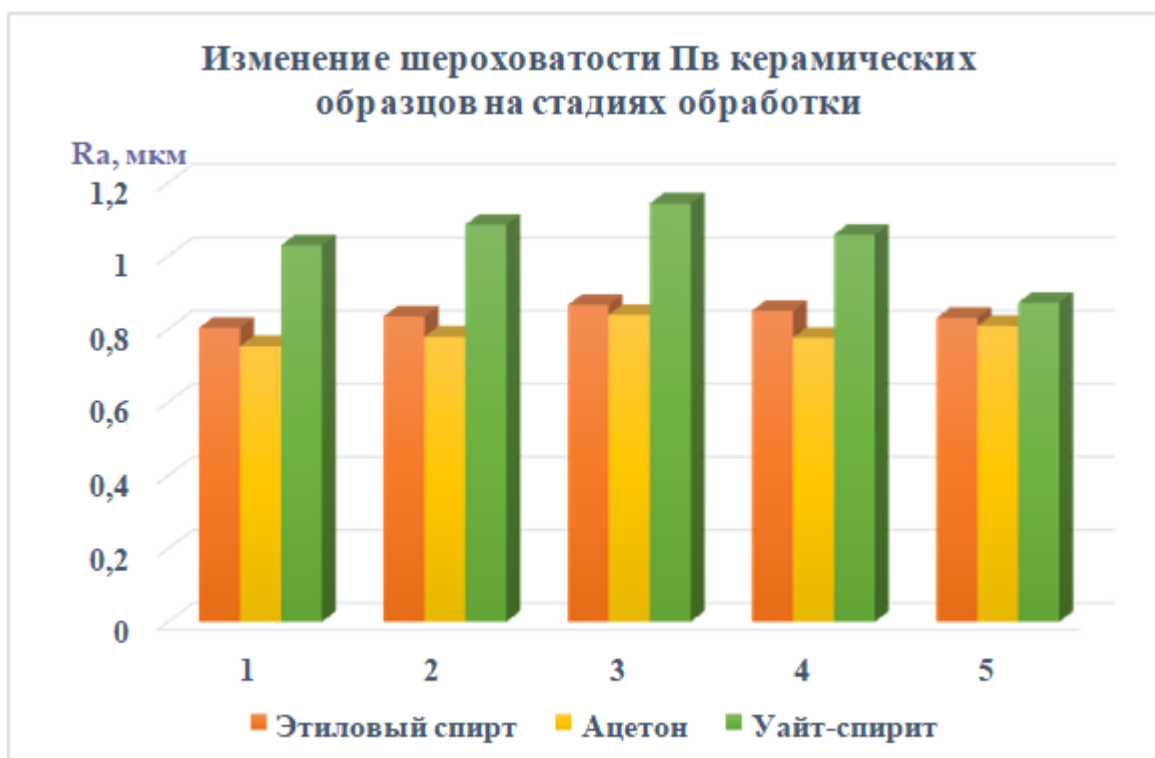


Рисунок 4.1.4. Изменение шероховатости Пв и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки (1 – исходная поверхность, 2 – обезжиривание, 3 – травление, 4 – активация, 5 – металлизация). Площадь образцов 13 см².

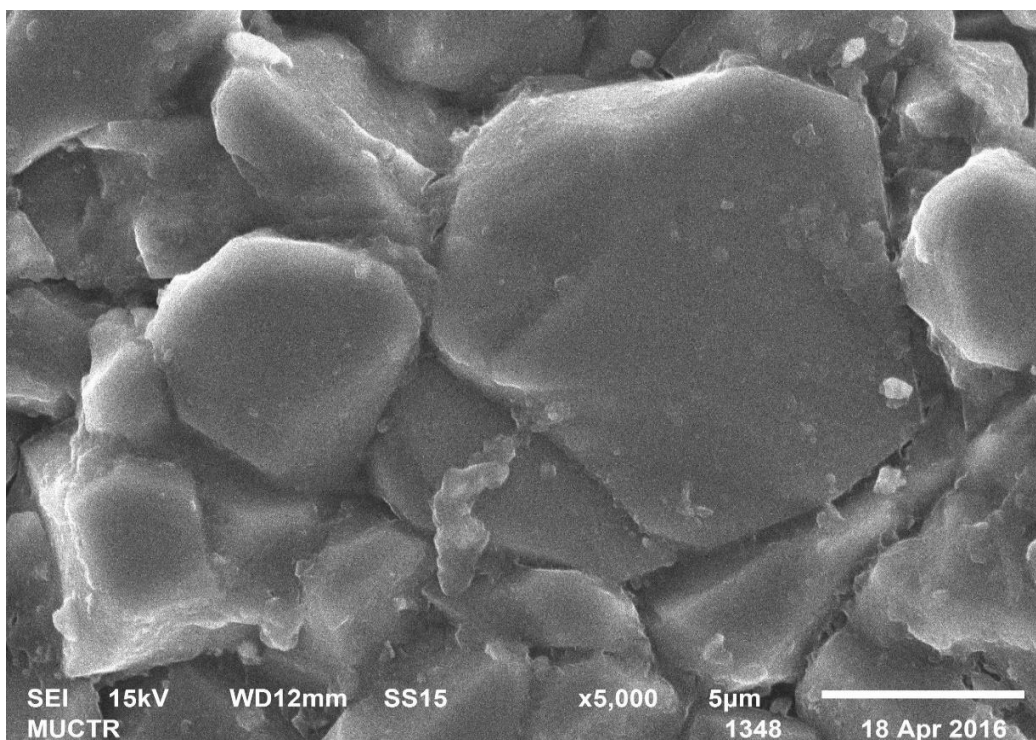


Рисунок 4.1.5. Фотография, полученная на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных (Ag) керамических образцов, предварительно обработанных этиловым спиртом

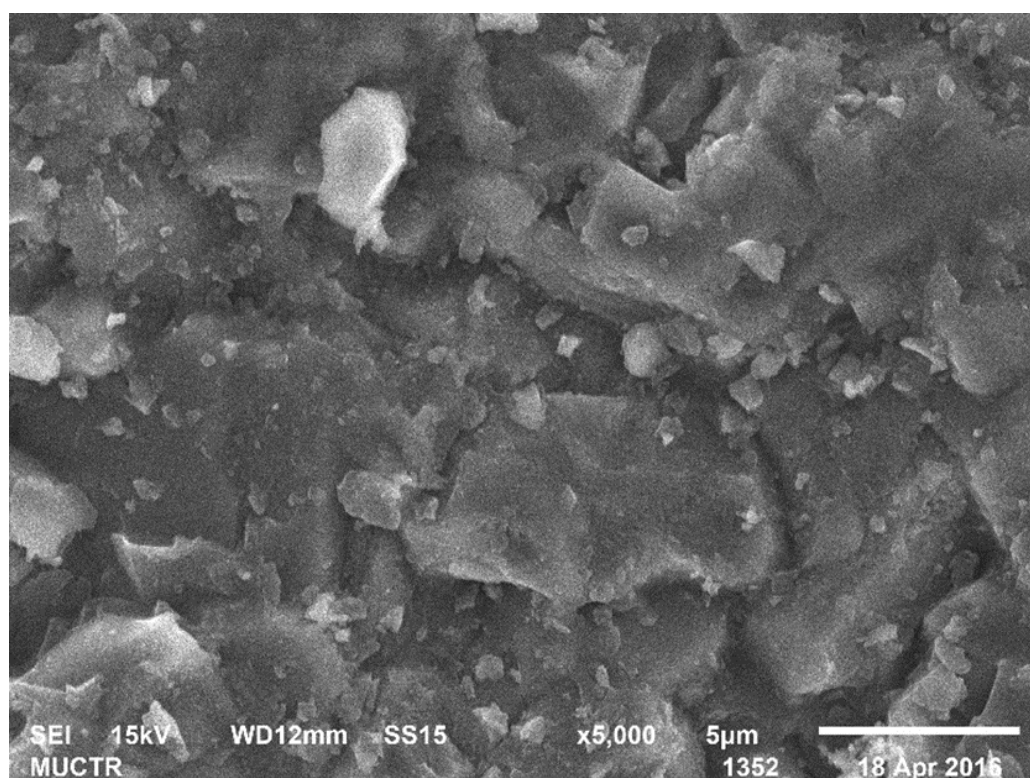


Рисунок 4.1.6. Фотография, полученная на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных (Ag) керамических образцов, предварительно обработанных ацетоном

Таблица 4.1.1. Зависимость удельной массы металлического осадка и скорости формирования Пк от способа обезжиривания поверхности керамических образцов

Показатель	Щелочной раствор	Без обезжиривания	Этиловый спирт	Ацетон	Уайт-спирит
$m_{уд}$, мг/см ²	1,15	0,6	1,238	1,225	2,2
$V_{Пк}$, мг/см ² · мин	0,58	0,03	0,062	0,061	0,11

Из выбранных органических растворителей наибольшая скорость формирования покрытия наблюдалась для образцов, обработанных уайт-спиритом. Таким образом, в дальнейших исследованиях обезжиривание проводилось уайт-спиритом, поскольку на образцах, полученных таким образом, наблюдалась наибольшая масса осадка, а, следовательно, и каталитическая активность. Данная стадия обработки поверхности названа обезжириванием по аналогии с процессом подготовки поверхности пластических масс, в действительности же происходит не обезжиривание, а какая-то модификация керамической поверхности.

4.2. Исследование влияния стадии травления на последующий процесс металлизации керамических образцов

Стадия травления направлена на увеличение микрошероховатости поверхности. Как правило, для пластических масс она осуществляется растворами, содержащими серную кислоту и бихромат калия или натрия. Согласно литературным источникам [20], в зависимости от состояния поверхности керамики стадия травления может быть исключена из процесса подготовки. В ходе экспериментов было установлено, что исключение стадии травления приводит к значительному уменьшению удельной массы осадка, а также снижению адгезии получаемого покрытия с основой.

Из литературных данных известно, что керамические материалы хорошо травятся в присутствии фтор-ионов, поэтому были опробованы растворы травления с различным содержанием плавиковой кислоты.

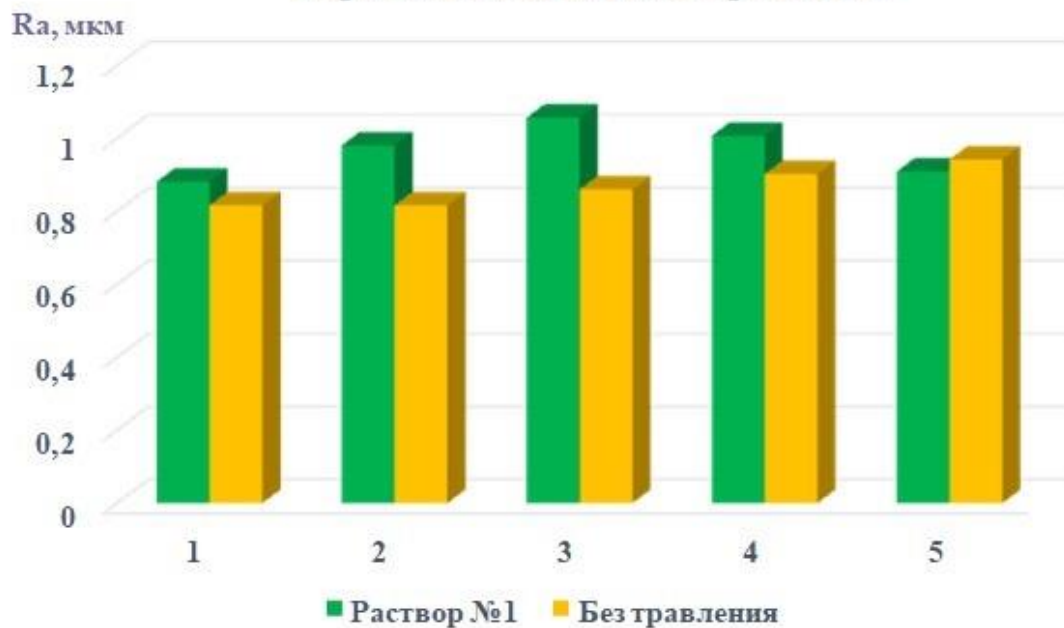
В табл. 4.2.1. приведены составы растворов травления. Раствор №1 – традиционный раствор, подходящий для травления пластических масс. Растворы №2, 3, 4 – использованные для керамических материалов.

Таблица 4.2.1. Составы и режимы растворов, использованных для травления керамической поверхности

Компонент	Растворы			
	1	2	3	4
K₂Cr₂O₇, г/л	10-30	-	-	-
H₂SO₄, мл/л	300-600	50	100	250
HF, мл/л	-	50	100	250
Температура, °С	22	50	50	50
Продолжительность обработки, мин	20	1	1	1

Были получены значения шероховатости P_v и удельной массы осадка (рис. 4.2.1.). Из представленных диаграмм видно, что исключение стадии травления привело к тому, что удельная масса осадка после металлизации была минимальной, поскольку на неотравленной керамической поверхности практически не происходило адсорбции олова, что не позволило в полной мере восстановиться палладию, а в дальнейшем сформировать однородное и сплошное металлическое покрытие.

Изменение шероховатости Пв керамических образцов на стадиях обработки



Изменение массы керамических образцов на стадиях обработки

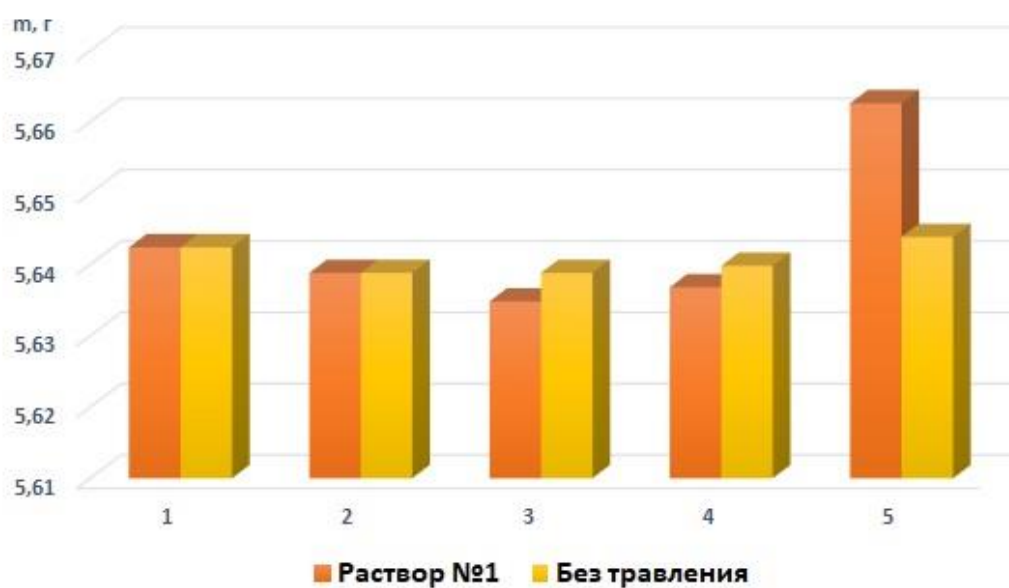


Рисунок 4.2.1. Изменение шероховатости Пв и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки (1 – исходная поверхность, 2 – обезжиривание, 3 – травление, 4 – активация, 5 – металлизация). Площадь образцов 13 см².

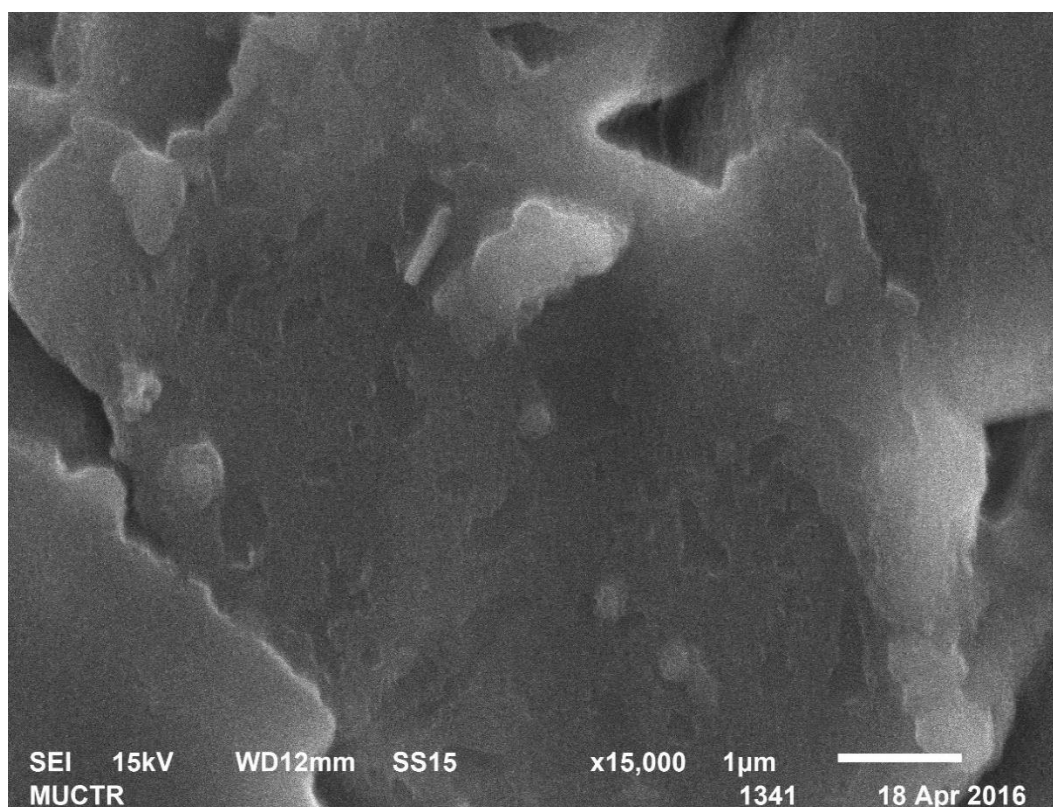
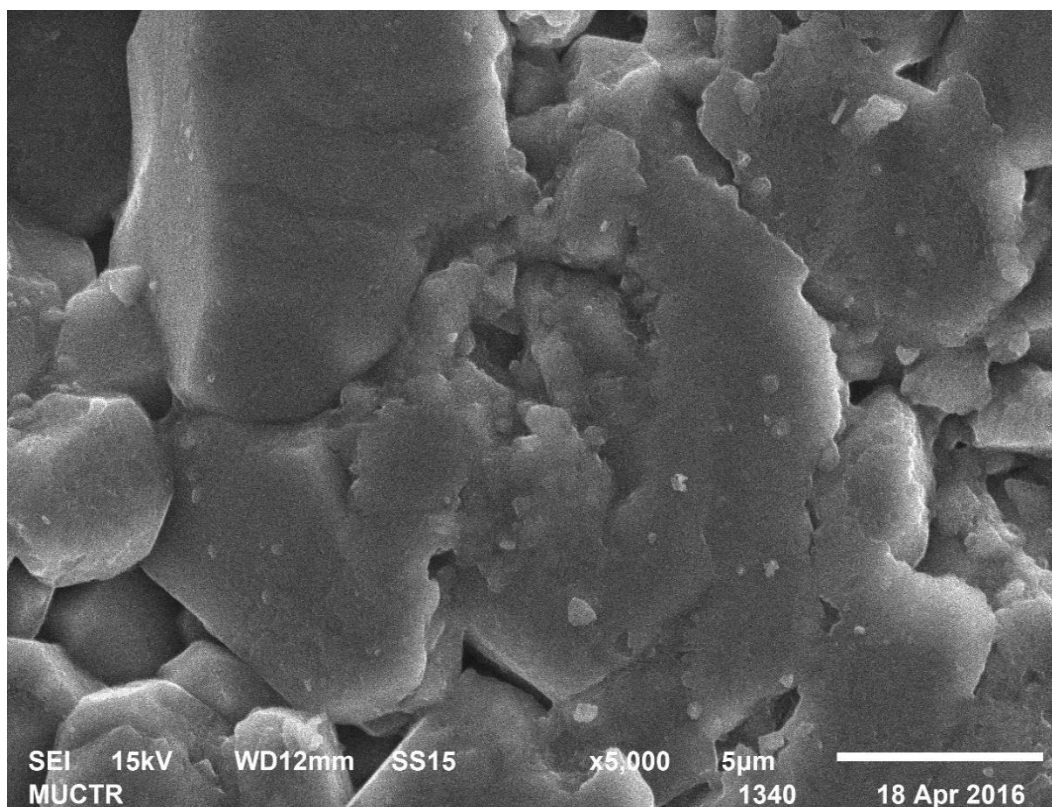


Рисунок 4.2.2. Фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных (Ag) керамических образцов, не подвергавшихся стадии травления при различном увеличении

Фотографии поверхности исследуемых керамических образцов (рис. 4.2.2.) подтверждают, что исключение стадии травления приводит к тому, что на поверхности керамики практически отсутствует металлическое покрытие. На образцах, обработанных традиционным для пластических масс раствором травления также не удалось сформировать сплошное металлическое покрытие.

Проведение стадии травления в растворах, содержащих HF (растворы №2, 3, 4), привело к увеличению значения шероховатости поверхности (рис. 4.2.3.).

На полученных фотографиях (рис. 4.2.4.) видно, что на образцах, обработанных наименее концентрированным раствором (раствор №2), металлическое покрытие на поверхности керамических образцов мелкокристаллическое, покрывает практически всю поверхность ровным слоем, размер кристаллитов составляет от 0,1 до 1 мкм. При увеличении концентрации фторид-ионов в растворе травления металлическое покрытие на поверхности керамики также имеет мелкокристаллическую структуру, однако, формируется с образованием микротрещин, что не исключает дальнейшего использования такой металлизированной керамики в качестве катализаторов (рис. 4.2.5.).

Наилучшие результаты были получены на образцах, подвергшихся травлению в растворе с наибольшим содержанием плавиковой кислоты. Удельная масса осадка составила 3 мг/см^2 , а скорость металлизации $0,15 \text{ мг/см}^2$ в минуту (табл. 4.2.2.).

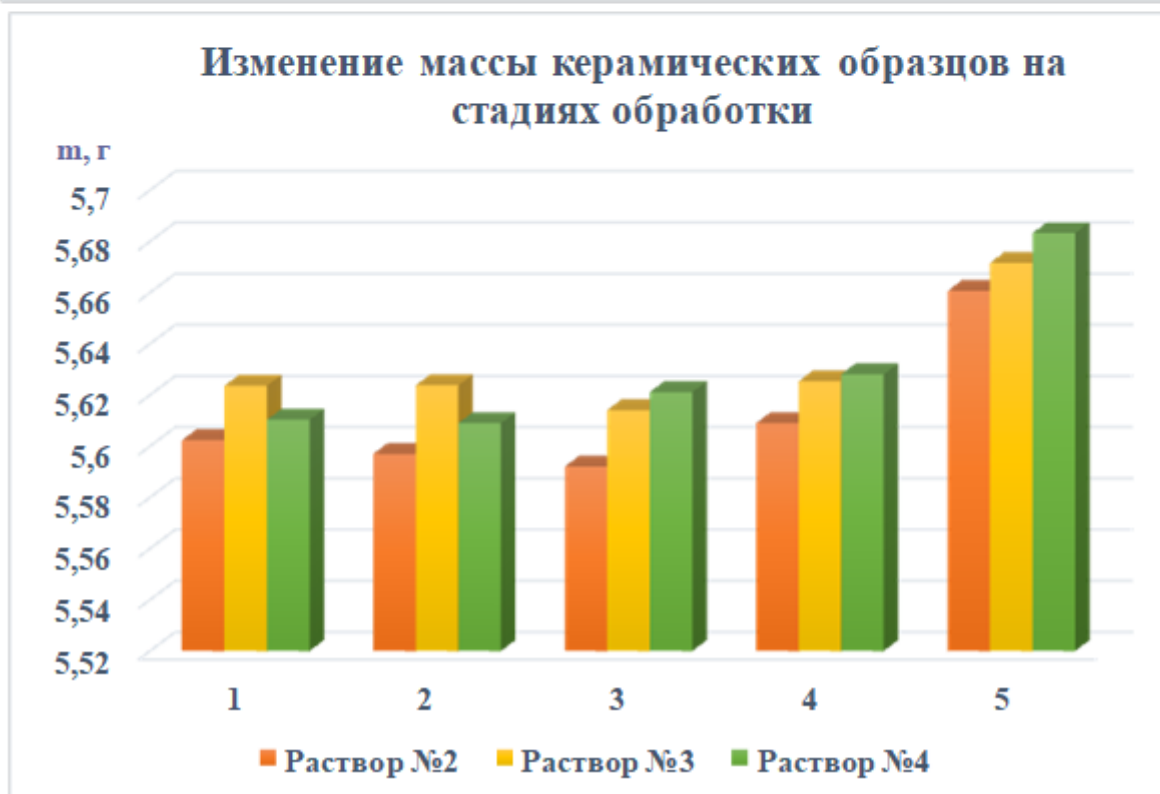
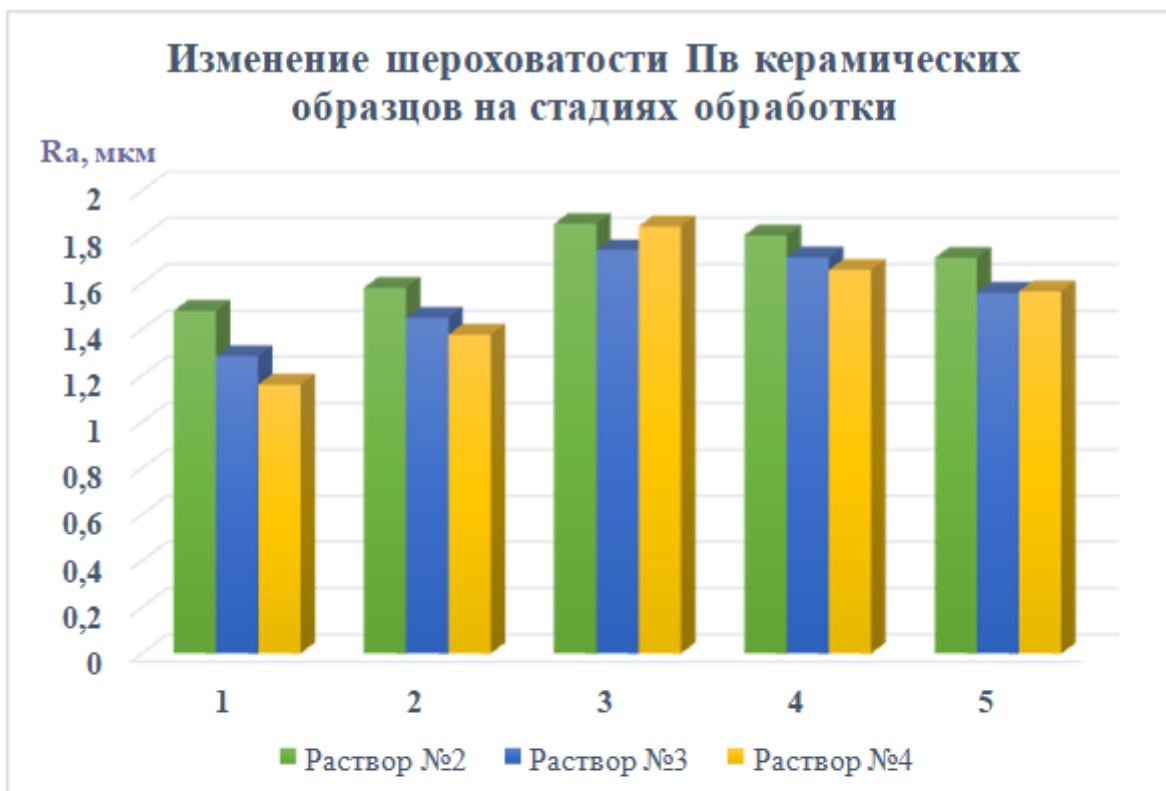


Рисунок 4.2.3. Изменение шероховатости Пв и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки (1 – исходная поверхность, 2 – обезжиривание, 3 – травление, 4 – активация, 5 – металлизация). Площадь образцов 13 см².

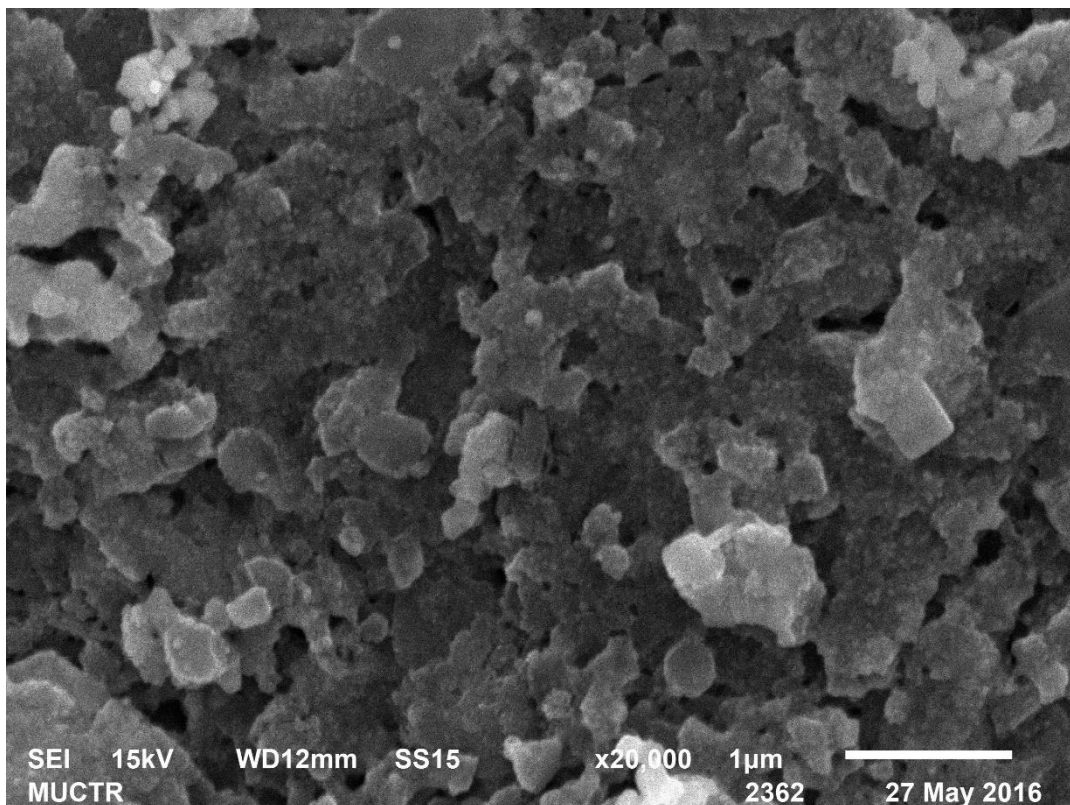
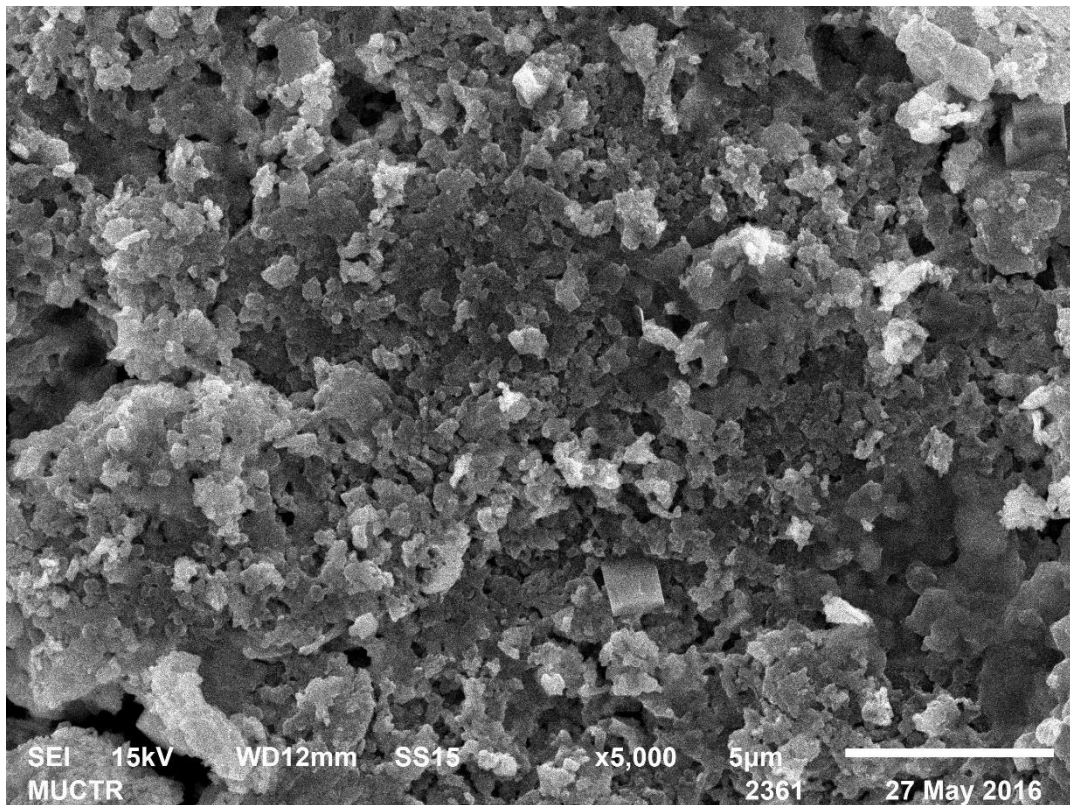


Рисунок 4.2.4. Фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных (Ag) керамических образцов, обработанных в растворе травления №2 при различном увеличении

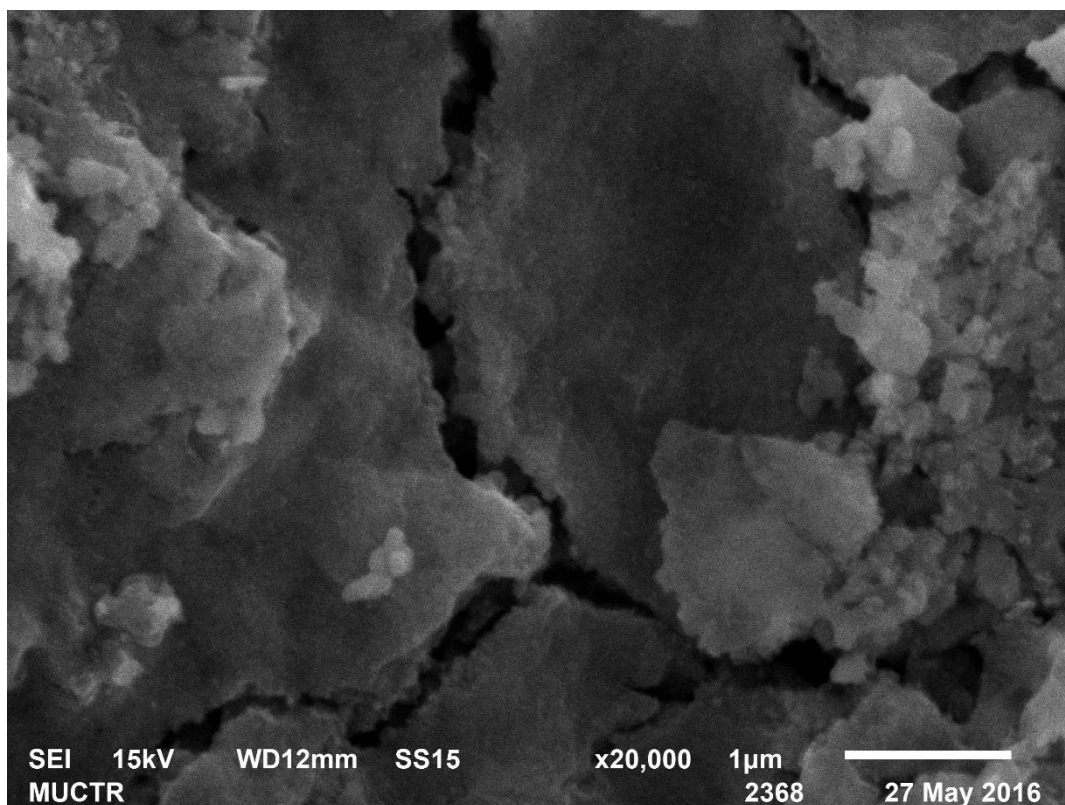
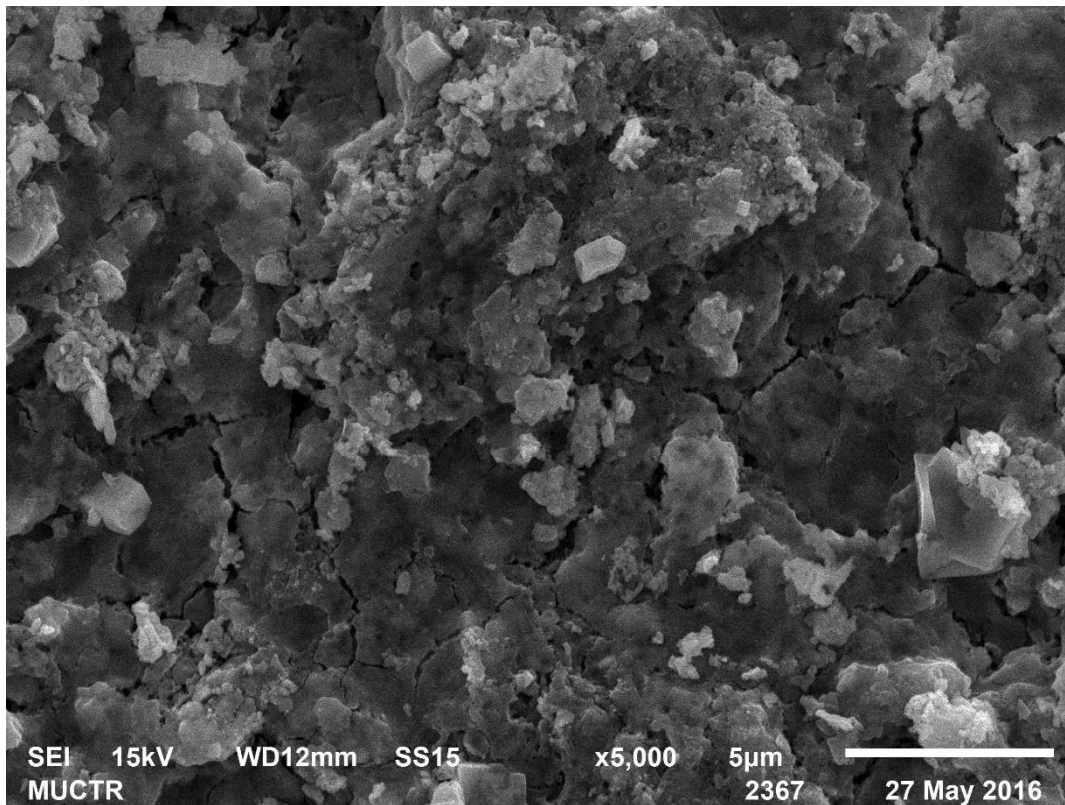


Рисунок 4.2.5. Фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных (Ag) керамических образцов, обработанных раствором травления №4 при различном увеличении

Таблица 4.2.2. Зависимость удельной массы металлического осадка и скорости формирования Пк от способа травления

Показатель	Раствор №1 (для пластмасс)	Без травления	Раствор №2 (HF -50 мл)	Раствор №3 (HF -100 мл)	Раствор №4 (HF -250 мл)
$m_{уд}$, мг/см ²	1,162	0,021	2,069	2,265	3,008
$V_{Пк}$, мг/см ² · мин	0,058	0,001	0,103	0,113	0,15

Исключение стадии травления из цикла подготовки поверхности приводит к тому, что формируемое на образце покрытие обладает плохой адгезией и удельная масса осадка не превышает 0,021 мг/см² за 20 минут. С ростом концентрации фторид-ионов в растворе травления увеличивается удельная масса осадка, и полученные покрытия обладают хорошей адгезией. Увеличение температуры выше 50⁰С или времени травления больше 1 минуты не приводит к значительному увеличению массы осадка серебра, но ухудшает его адгезию к поверхности керамики (Рис. 4.2.6., 4.2.7.).

Таким образом, последующие стадии процесса предварительной подготовки поверхности керамических образцов перед металлизацией разрабатывались при травлении в растворе номер 4 в течении 1 минуты при температуре 50⁰С.

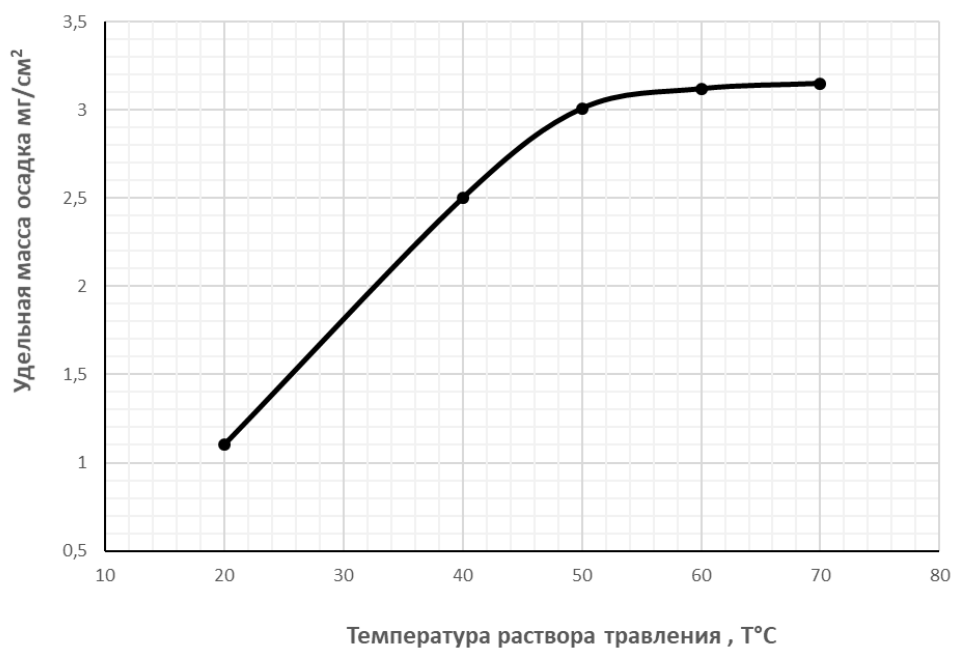


Рисунок 4.2.6. Зависимость удельной массы осадка на поверхности образцов после металлизации от температуры раствора травления. Продолжительность травления 1 минута.

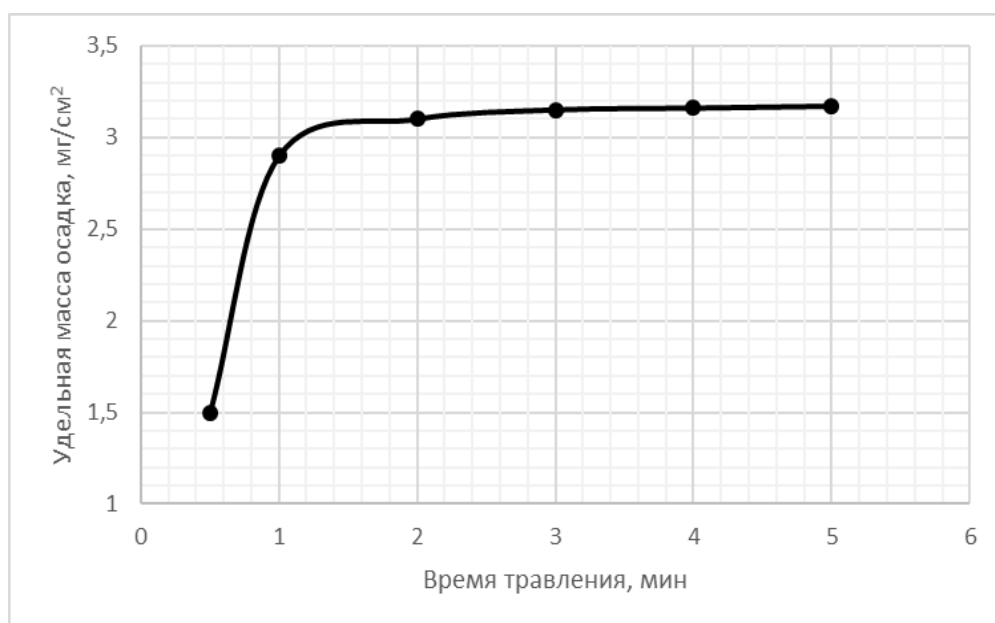


Рисунок 4.2.7. Зависимость удельной массы осадка на поверхности образцов после металлизации от времени травления. Температура раствора травления 50°C

4.3. Исследование влияния стадии прямого активирования на последующий процесс металлизации

Прямое активирование направлено на то, чтобы исключить необходимость корректировки двух взаимосвязанных растворов сенсбилизации и активации.

Данный процесс основан на способности развитой поверхности сорбировать такое количество металла-активатора, которое обеспечивает инициирование реакции последующего химического осаждения металла.

Состав раствора и режимы процесса прямого активирования [83]:

HCl-40 мл/л; SnCl₂-5,7 г/л; PdCl₂-0,05-0,1 г/л; NaCl-240 г/л; t = 40 °С; τ = 5 мин.

Были получены значения изменения шероховатости и массы на различных стадиях обработки керамических образцов, стадии сенсбилизации и активации которых были объединены в стадию прямого активирования (рис. 4.3.1.). Из полученных данных следует, что после обезжиривания и травления шероховатость увеличивается вследствие вымывания загрязнений и протравливания поверхности исследуемого материала. После стадии прямого активирования значение шероховатости немного уменьшается вследствие осаждения в углублениях палладия. В ходе химического серебрения происходит также выравнивание поверхности с нарастанием слоя металла на каталитически активном слое палладия. Удельная масса металлического осадка Ag составила – 1,76 мг/см², скорость формирования покрытия – 0,088 мг/см²·мин.

Были получены электронные фотографии поверхности металлизированных керамических образцов, подвергшихся стадии прямого активирования (рис. 4.3.2.). При использовании стадии прямого активирования на поверхности керамики сформировано металлическое покрытие в виде сросшихся кристаллитов размером от 0,1 до 1 мкм. Замена двух стадий (сенсбилизации и активации) на прямое активирование не повлияла на качество осаждаемого покрытия, поэтому для активации поверхности керамических материалов возможно использование совмещенного раствора.



Рисунок 4.3.1. Изменение шероховатости Пв и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки при замене двухстадийной активации на прямое активирование (1 – исходная поверхность, 2 – обезжиривание, 3 – травление, 4 – прямое активирование (без акселерации), 5 – металлизация). Площадь образцов 13 см².

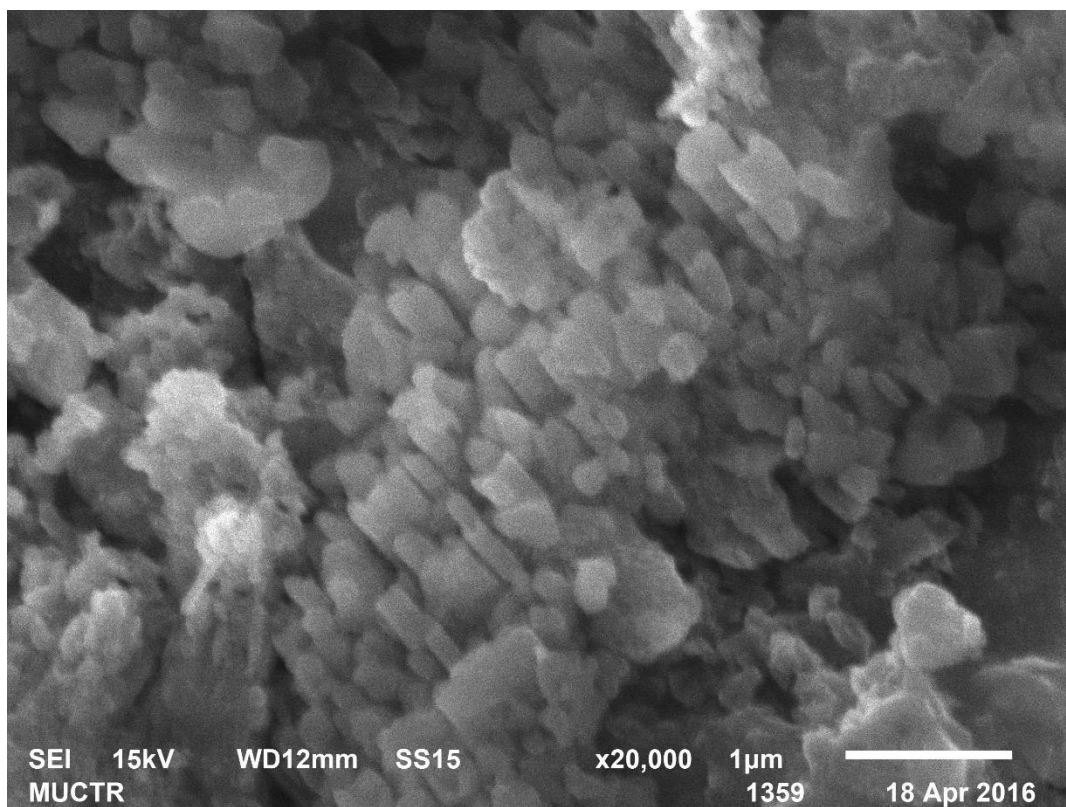
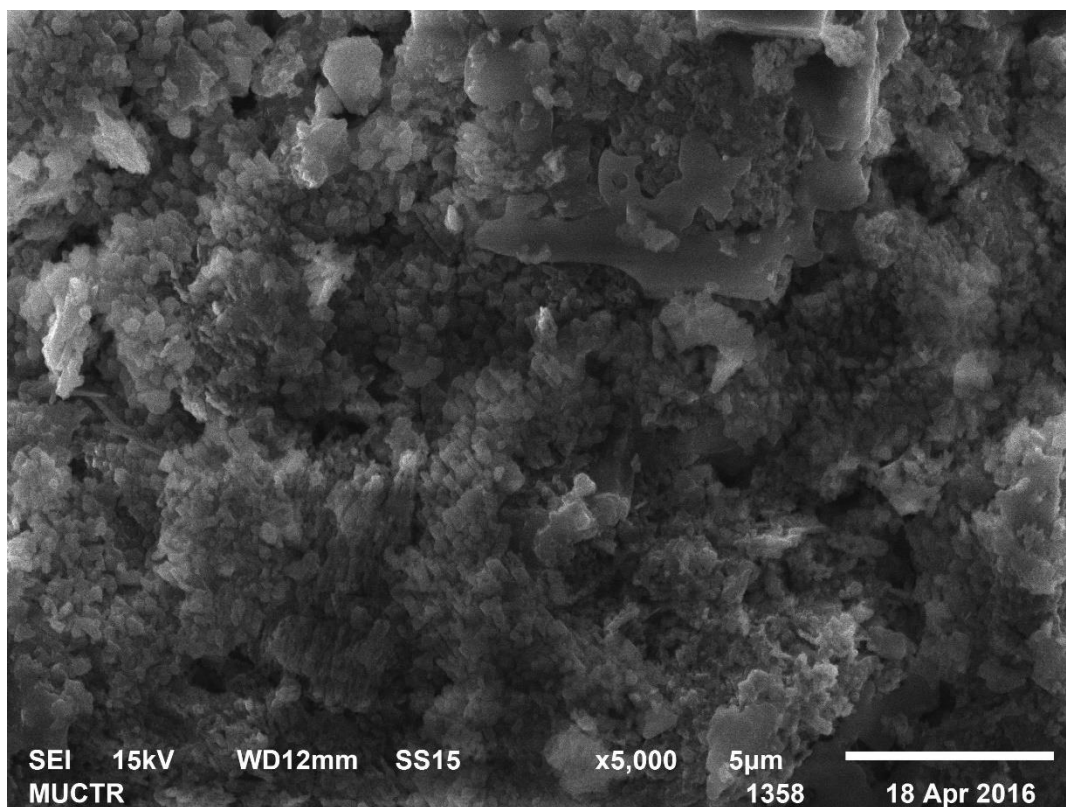


Рисунок 4.3.2. Фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных (Ag) керамических образцов, подвергшихся стадии прямого активирования

4.4. Исследование влияния стадии акселерации на последующий процесс металлизации

Стадия акселерации повышает эффективность активации и начальную скорость химического осаждения металла [29]. Иногда каталитические свойства поверхности после прямого активирования недостаточны для инициирования реакции химической металлизации и приходится её дополнительно обрабатывать раствором акселерации.

Состав и режим раствора акселерации [20]:

H₂SO₄ (1,83 г/см³) 50-80 мл/л

NaH₂PO₂·H₂O 50-150 г/л

t = 40 °C

τ = 5 мин.

При обработке исследуемых керамических образцов в растворе акселерации после стадии прямого активирования наблюдались схожие с традиционной подготовкой изменения шероховатости поверхности и удельной массы осадка (рис. 4.4.1.). Скорость формирования покрытия составила 0,092 мг/см²·мин, удельная масса металлического осадка – 1,84 мг/см².

На основании данных о скорости металлизации, удельной массы осадка и каталитической активности металлизированных керамических образцов установлены оптимальные составы растворов и режимы процесса предварительной подготовки керамической поверхности к металлизации, которые заключаются в обезжиривании уайт-спиритом, травлении в растворе, содержащем плавиковую и серную кислоты, прямом активировании (в растворе, содержащем хлориды олова и палладия, хлорид натрия, соляную кислоту), акселерации (из раствора, содержащего серную кислоту и гипофосфит натрия).



Рисунок 4.4.1 Изменение шероховатости Пв и массы керамических образцов после каждой из стадий обработки при введении стадии акселерации после прямого активирования (1 – исходная поверхность, 2 – обезжиривание, 3 – травление, 4 – прямое активирование, 5 – акселерация, 6 - металлизация). Площадь образцов 13 см².

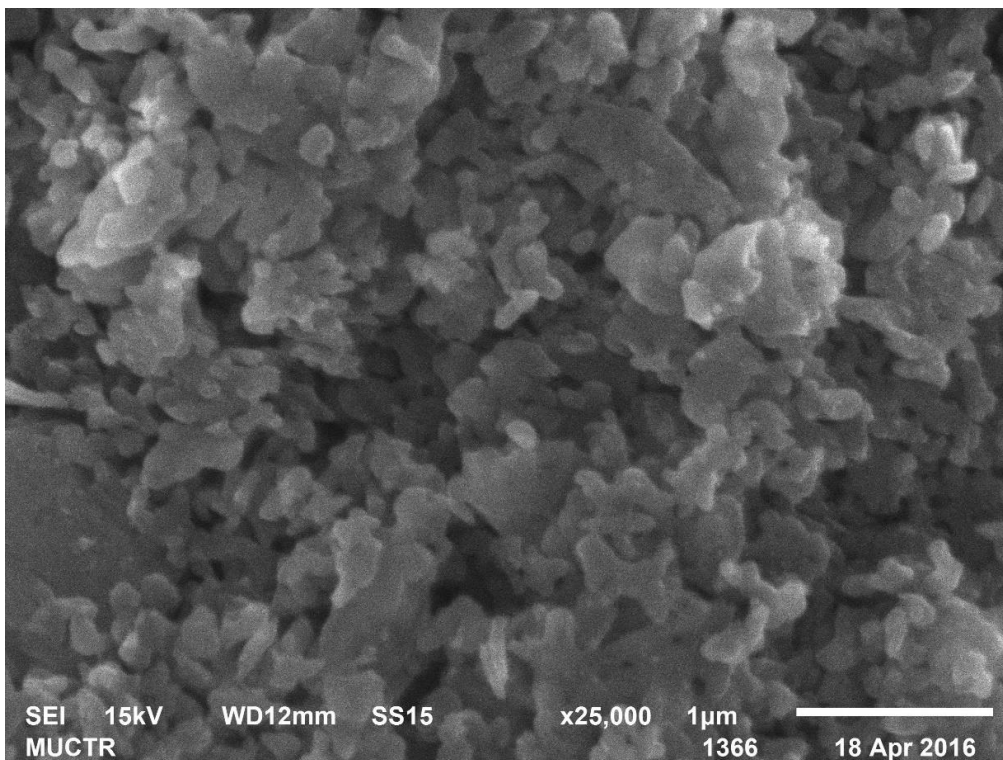
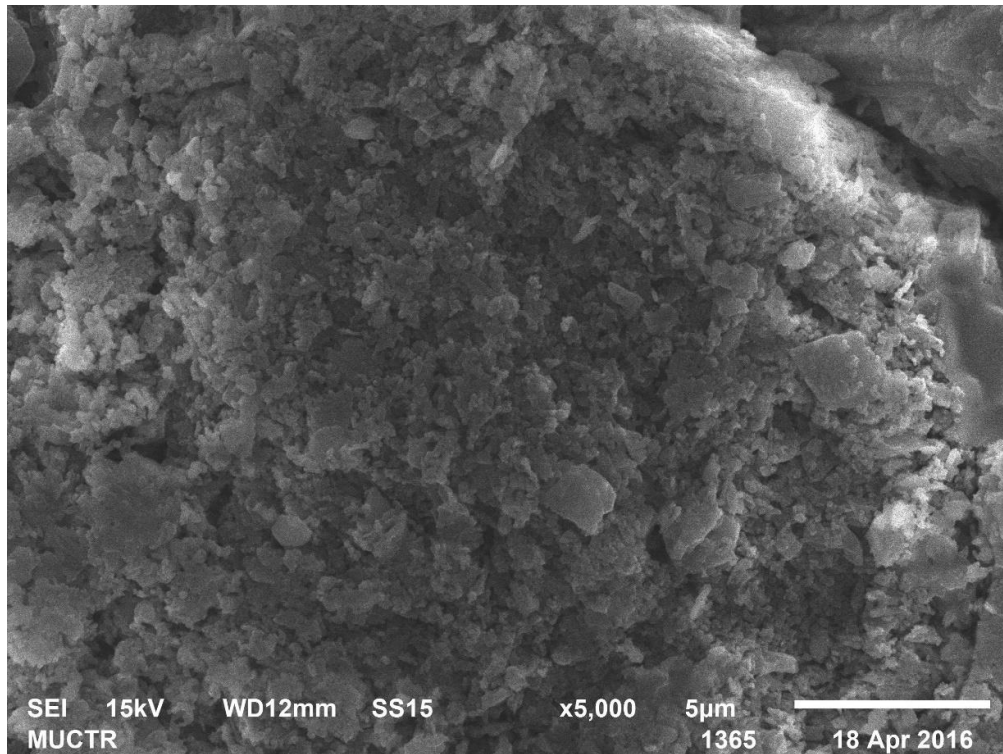


Рисунок 4.4.2. Фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, поверхности металлизированных Ag керамических образцов, обработанных в растворе акселерации при различном увеличении

Разработанный процесс подготовки поверхности керамики, в отличие от процесса, предназначенного для пластических масс, позволяет сформировать на поверхности образцов плотное шероховатое покрытие с хорошей адгезией.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Следующим этапом работы была разработка процесса химического серебрения керамической поверхности плоских и ячеистых образцов.

Образцы ВПЯМ, после предварительной подготовки поверхности по разработанному нами процессу, металлизированные в стандартном аммиачном растворе серебрения (Табл. 5.1.), по-прежнему обладали низкой каталитической активностью в сравнении с образцами, полученными путем восстановления оксидов серебра на поверхности ВПЯМ в токе водорода.

Можно предположить, что каталитическая активность металлизированных ВПЯМ возрастает как с увеличением количества осажденного серебра, так и с равномерностью его распределения по толщине внутри образцов ВПЯМ.

Таблица 5.1. Состав раствора и режим процесса серебрения,
применяемые для пластических масс

№	Компонент	Рабочее значение
1	Нитрат серебра	2 г/л
2	Глюкоза	18 г/л
3	Гидроксид аммония (25%)	180 мл/л
	Режим	
1	Температура, °С	40
2	рН	13,5
3	Продолжительность обработки, τ мин	20

Поэтому дальнейшие усилия были направлены на увеличение скорости процесса осаждения серебра при сохранении его адгезии к поверхности керамики и на улучшение равномерности его распределения внутри ВПЯМ. Увеличение скорости осаждения серебра в существенной мере определяется соотношением концентрации ионов серебра и комплексообразующего лиганда в растворе химического серебрения.

При изменении мольного соотношения комплексообразующего лиганда к ионам серебра от 100 до 130 увеличивается удельная масса осадка, что связано с преимущественным осаждением металла на поверхности образца, а не в объеме раствора (Рис. 5.1.). Дальнейшее увеличение данного соотношения приводит к уменьшению удельной массы осадка, связанное с тем, что серебро не успевает восстановиться из комплекса за установленное время металлизации.

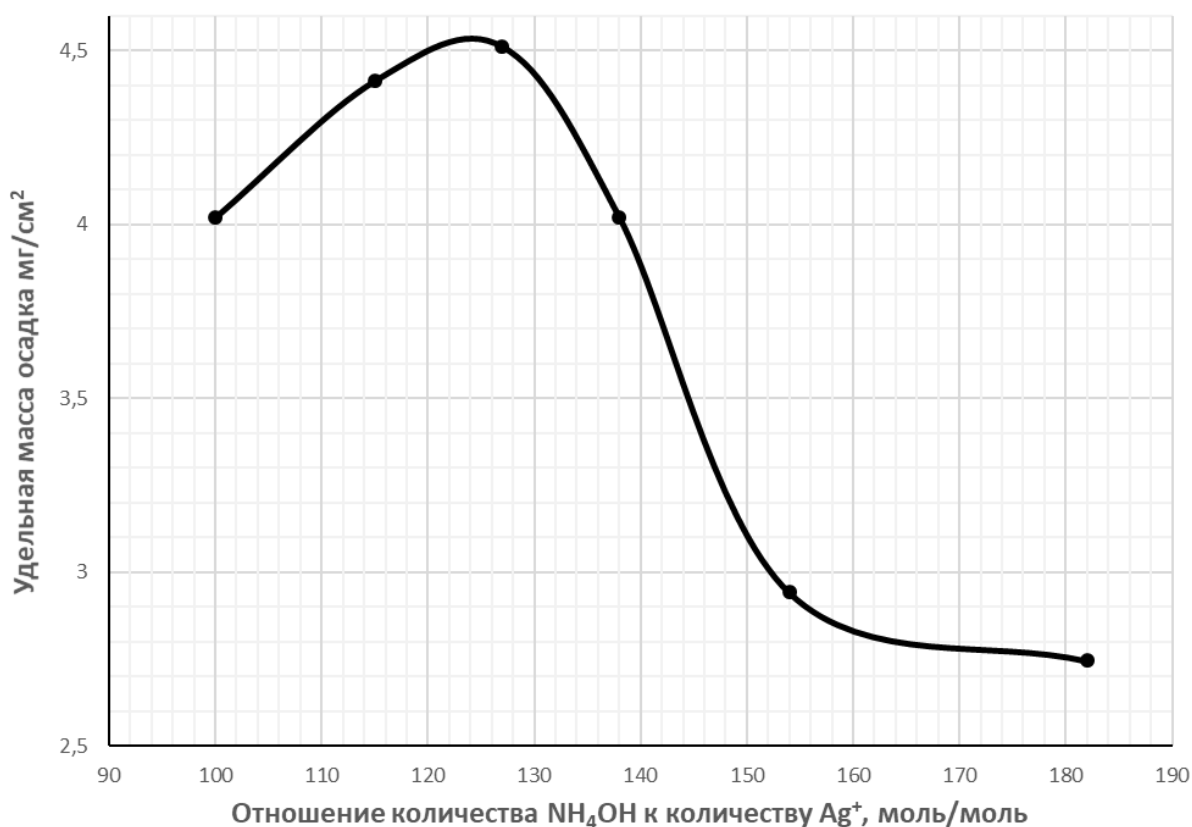


Рисунок 5.1. Влияние отношения количества лиганда к количеству ионов металла на удельную массу осадка на поверхности образцов. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40°C .

При увеличении концентрации серебра в растворе с сохранением мольного соотношения к комплексообразующему лиганду удельная масса осадка также возрастает (Рис. 5.2.), но в то же время значительно падает коэффициент использования Ag (Рис. 5.3.). Коэффициент использования — это отношение массы металла в покрытии к общей массе восстановленного металла.

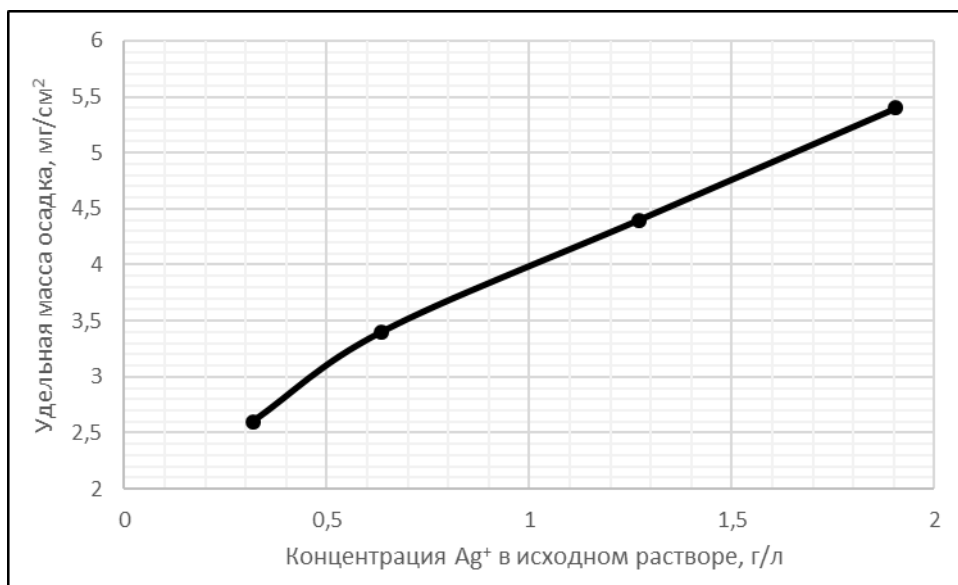


Рисунок 5.2. Влияние концентрации ионов серебра в исходном растворе на удельную массу осадка на поверхности образцов. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40⁰С.

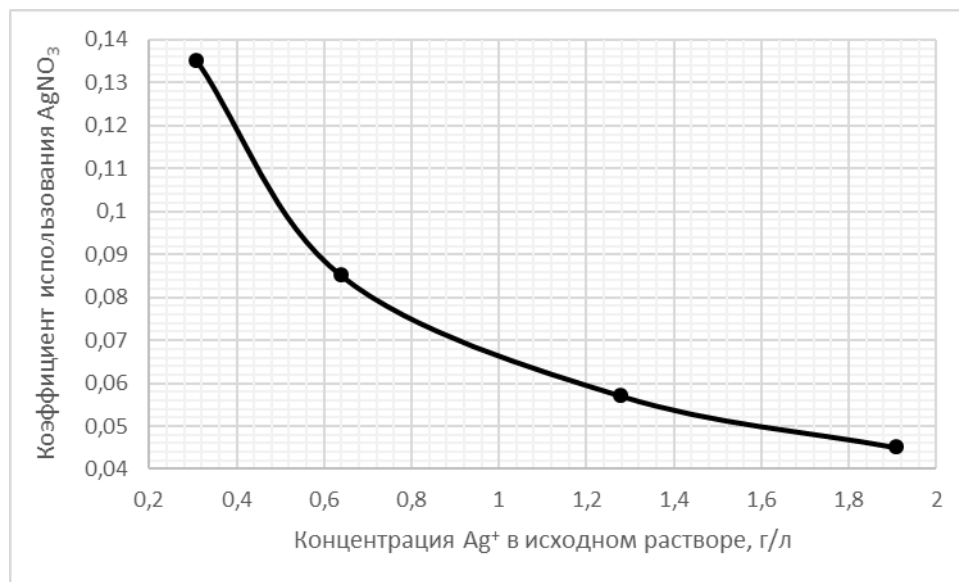


Рисунок 5.3. Влияние концентрации ионов серебра в исходном растворе на коэффициент его использования

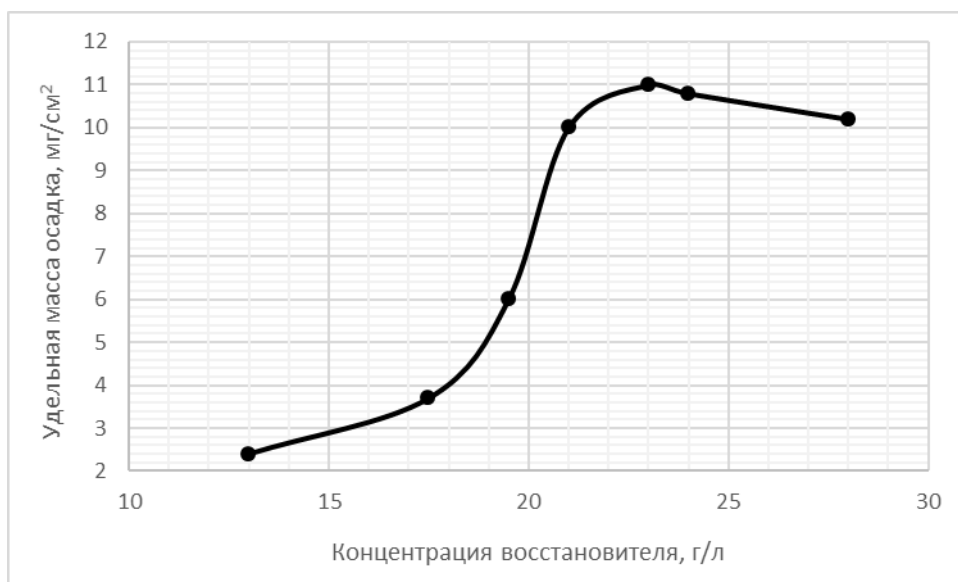


Рисунок 5.4. Влияние концентрации восстановителя (глюкозы) на удельную массу осадка на поверхности образцов. Раствор: AgNO_3 – 2 г/л; глюкоза – 13-28 г/л; NH_4OH (25%) - 230 мл/л. рН – 13,5. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40°C .

Увеличение концентрации восстановителя до 23 г/л позволяет значительно увеличить удельную массу осадка (Рис. 5.4.). При меньшем значении концентрации глюкозы её недостаточно для полного восстановления металла, а при увеличении концентрации восстановителя более 23 г/л удельная масса осадка уменьшается из-за того, что всё большая часть серебра восстанавливается в объеме раствора.

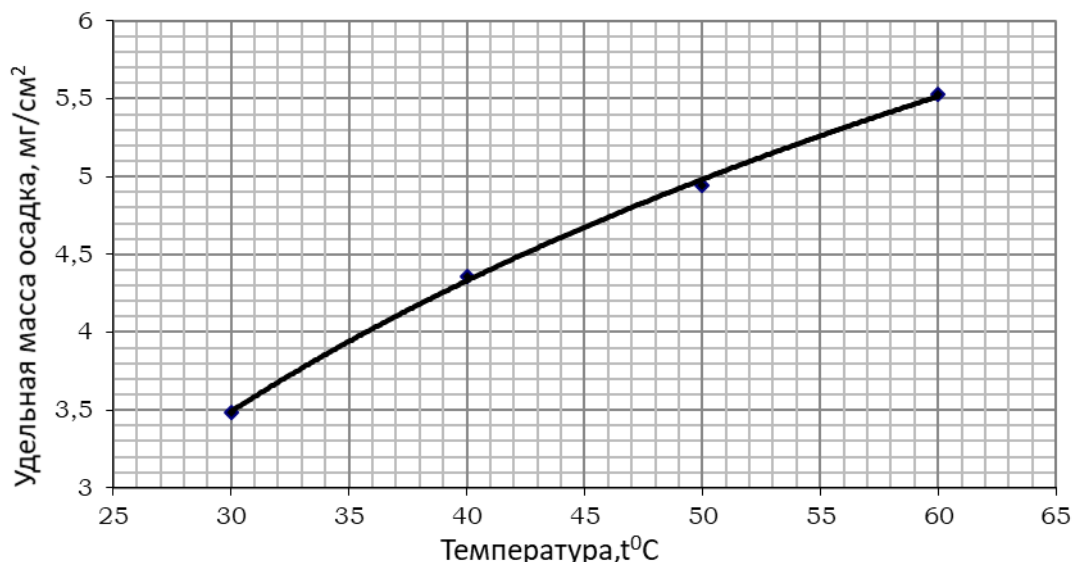


Рисунок 5.5. Влияние температуры раствора серебрения на удельную массу осадка на поверхности образцов. Раствор: AgNO_3 – 2 г/л; глюкоза – 23 г/л; NH_4OH (25%) - 230 мл/л. рН – 13,5.

Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 30 - 60°C .

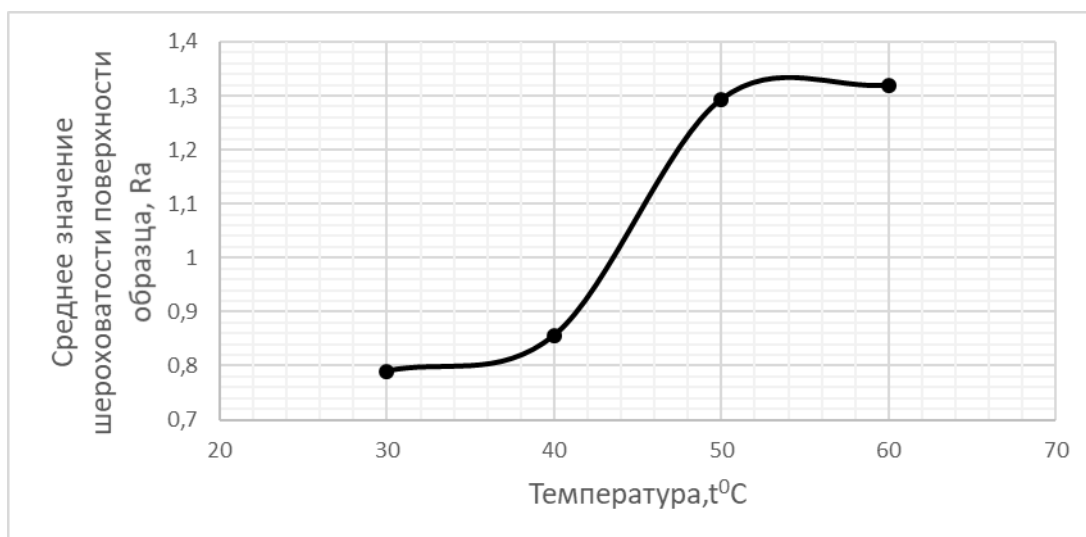


Рисунок 5.6. Влияние температуры раствора серебрения на среднее значение шероховатости поверхности образца.

Раствор: AgNO₃ – 2 г/л; глюкоза – 23 г/л; NH₄OH (25%) - 230 мл/л. pH – 13,5.
Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 30-60⁰C.

С ростом температуры скорость металлизации также возрастает (Рис. 5.5., 5.6.), но при температуре свыше 40⁰C формируются рыхлые покрытия с плохой адгезией.

Раствор серебрения не отличается высокой стабильностью и уже через 20 мин после введения глюкозы процесс металлизации практически полностью прекращается.

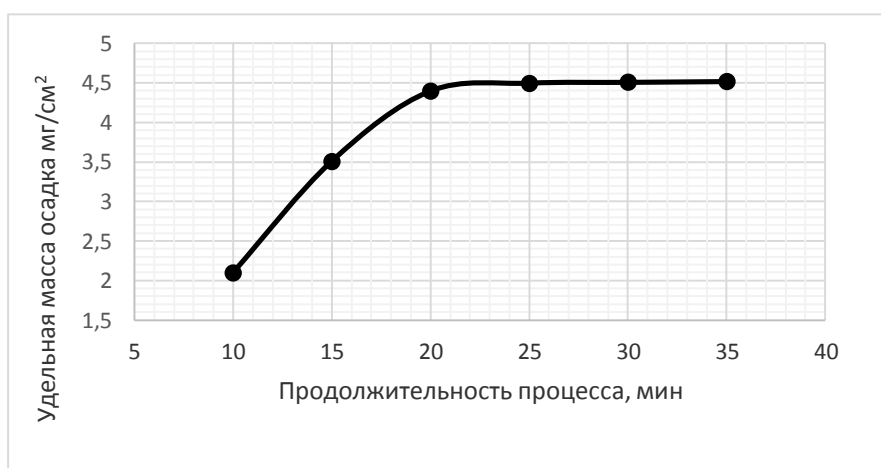


Рисунок 5.7. Влияние продолжительности процесса серебрения на удельную массу осадка на поверхности образцов. Раствор: AgNO₃ – 2 г/л; глюкоза – 23 г/л; NH₄OH (25%) - 230 мл/л. pH – 13,5. Температура процесса 40⁰C.

Был проведен эксперимент, в котором в раствор через каждые пять минут помещался предварительно подготовленный новый образец. Начиная с

четвертого образца, помещенного в раствор через 20 минут, удельная масса осадка не превышала 0,14 мг/см² (Рис. 5.8.).

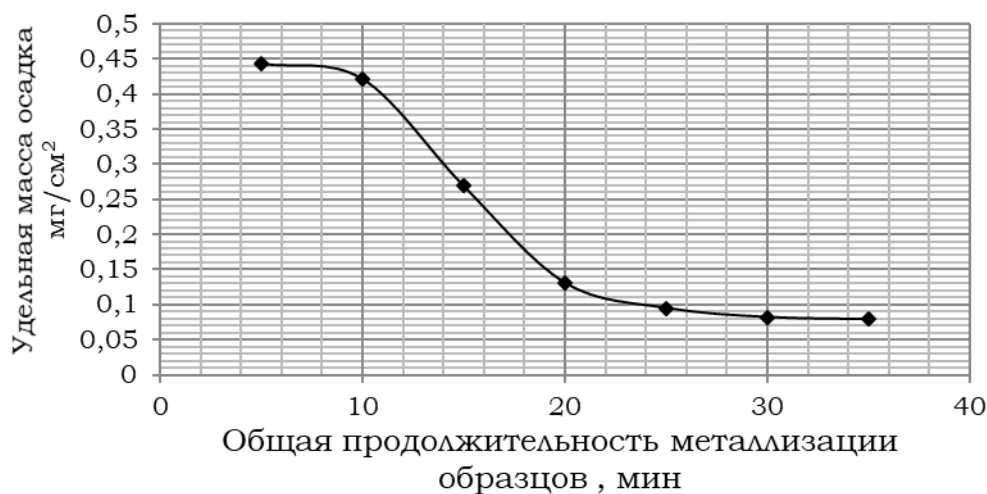


Рисунок 5.8. Изменение удельной массы осадка на поверхности образцов в ходе эксплуатации раствора серебрения при продолжительности металлизации образца $\tau = 5$ мин, $t = 40^{\circ}\text{C}$. Раствор: $\text{AgNO}_3 - 2$ г/л; глюкоза – 23 г/л; NH_4OH (25%) - 230 мл/л. pH – 13,5. Температура процесса 40°C .

При использовании ион-селективного серебряного электрода было установлено, что концентрация ионов серебра в растворе за 20 минут падает более чем в 4 раза (Рис. 5.9.).

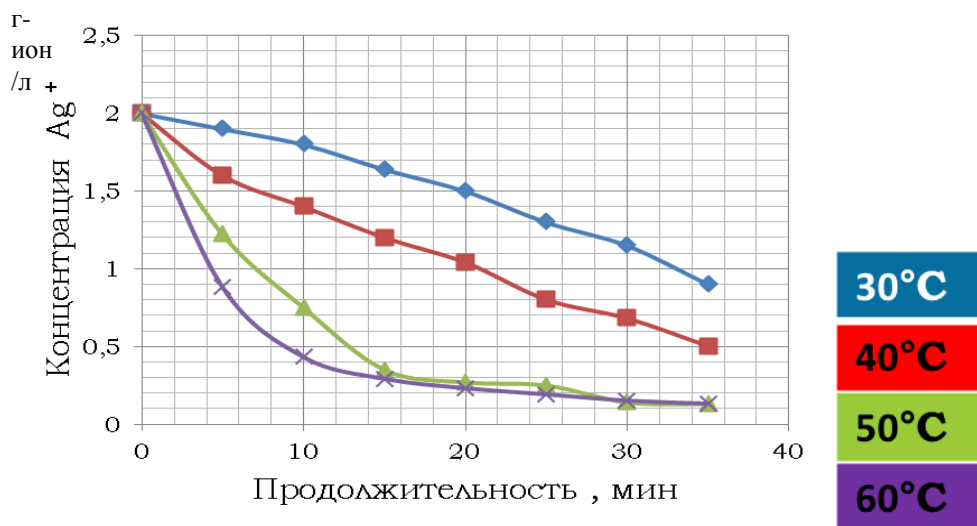


Рисунок 5.9. Изменение концентрации ионов серебра в растворе в ходе процесса металлизации при различных температурах.

Раствор: $\text{AgNO}_3 - 2$ г/л; глюкоза – 23 г/л; NH_4OH (25%) - 230 мл/л. pH – 13,5.

Продолжительность процесса 20 минут.

Процесс серебрения осуществляется в узком интервале pH = 13-13,5. В более кислой среде процесс металлизации практически полностью

прекращается, а увеличение pH более 13,5 приводит к формированию неоднородного покрытия (Рис. 5.10., 5.11.).

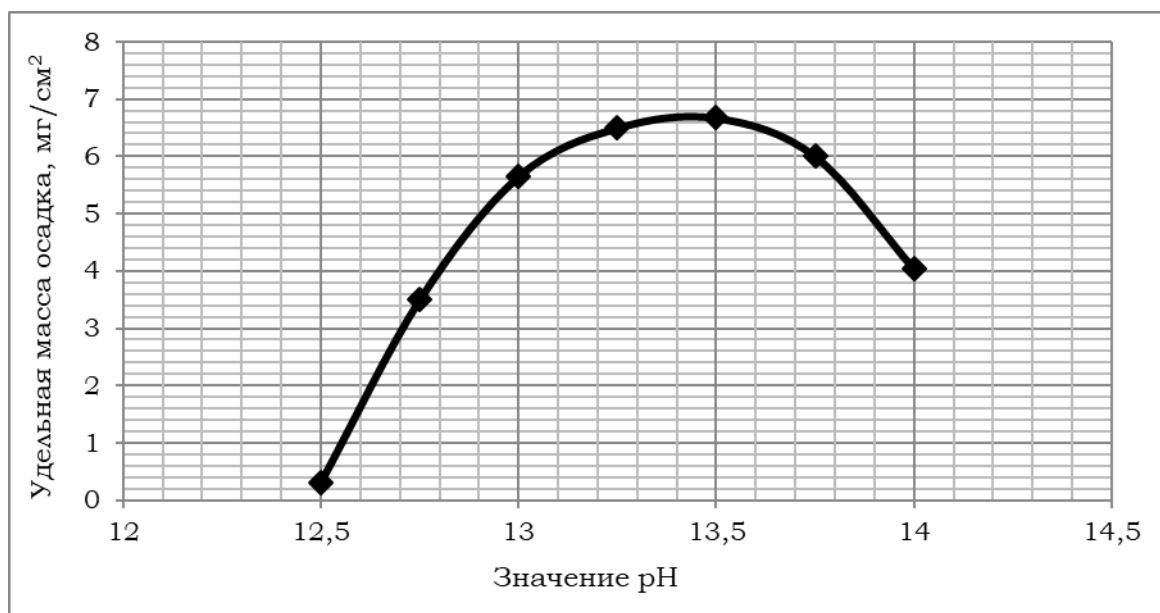


Рисунок 5.10. Влияние pH раствора серебрения на удельную массу осадка на поверхности образцов. Раствор: AgNO_3 – 2 г/л; глюкоза – 23 г/л; NH_4OH (25%) - 230 мл/л. pH – 12,5-14. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40°C .

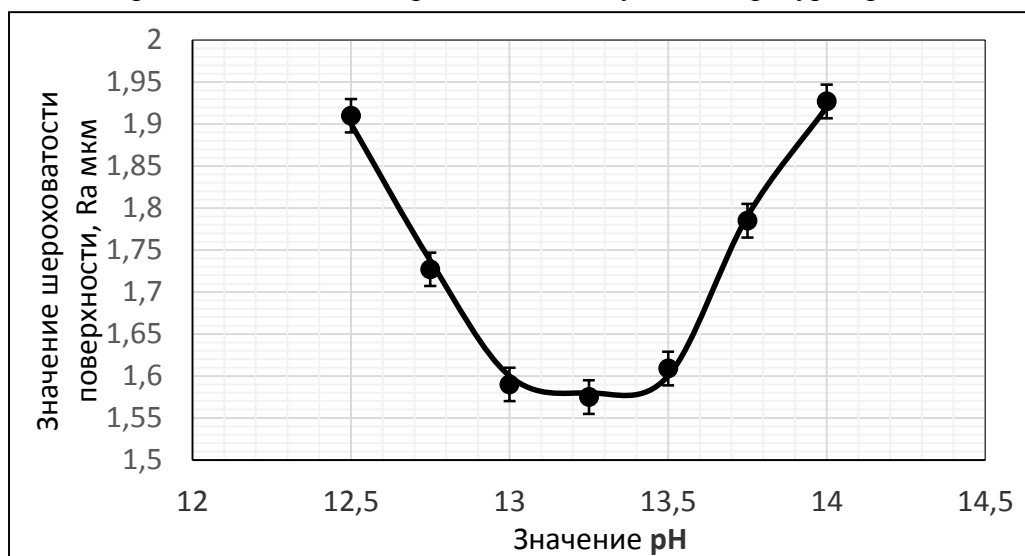


Рисунок 5.11. Влияние pH раствора серебрения на значение шероховатости покрытия. Раствор: AgNO_3 – 2 г/л; глюкоза – 23 г/л; NH_4OH (25%) - 230 мл/л. pH – 12,5-14. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40°C .

Таблица 5.2. Сравнение исходного и разработанного растворов серебрения

Компонент	Исходный раствор	Разработанный раствор
-----------	------------------	-----------------------

Нитрат серебра, г/л	2	2
Глюкоза, г/л	18	23
Гидроксид аммония, мл/л	180	230
Режим		
Температура	40 ⁰ С	40 ⁰ С
рН	13	13-13,5
Продолжительность	20 мин	20 мин
Удельная масса осадка мг/см ²	4	11

Таким образом разработанный раствор, отличающийся соотношением комплексообразующего лиганда к металлу и концентрацией восстановителя, позволил увеличить удельную массу осадка практически в три раза (Табл. 5.2.).

Однако данный раствор обладал низкой стабильностью, поэтому были исследованы другие составы раствора серебрения. Наилучшей стабильности удалось добиться в растворе, в котором в качестве комплексообразующего лиганда использовалась оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) (Табл. 5.3.).

Таблица 5.3. Состав раствора и режимы процесса с серебрения с ОЭДФ

Компонент	Рабочее значение
Нитрат серебра, г/л	2
Глюкоза, г/л	54
ОЭДФ, г/л	1,5
Режим	
Температура	40 ⁰ С
рН	13,5
Продолжительность	20 мин

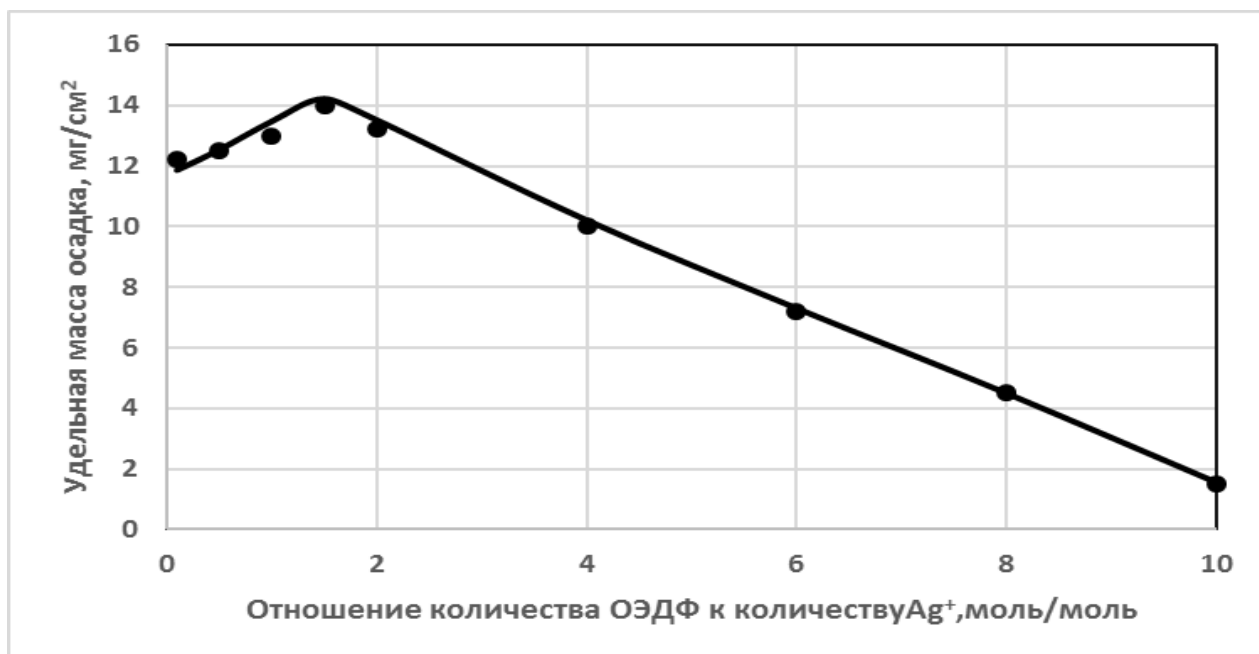


Рисунок 5.12. Влияние мольного отношения количества лиганда к количеству ионов металла на удельную массу осадка на поверхности образцов. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40⁰С.

В ходе исследований было установлено, что наилучшим мольным соотношением количества ОЭДФ к количеству серебра является 1,5 (Рис. 5.12.), при котором достигается наибольшая масса осадка, что в дальнейшем приводит к увеличению каталитической активности образцов металлизированных ВПЯМ.

Комплекс серебра с ОЭДФ более устойчив [21], чем с аммиаком, поэтому для восстановления металла необходимо содержание глюкозы порядка 50 г/л (Рис. 5.13.). В то же время повышенная устойчивость комплекса позволяет осаждать не отслаивающиеся покрытия при более высокой температуре, и, следовательно, дает возможность получить более толстый слой металла (Рис. 5.14.). Зависимость удельной массы осадка от значения рН раствора серебрения, содержащего ОЭДФ, идентична зависимости для аммиачного раствора (Рис. 5.10.).

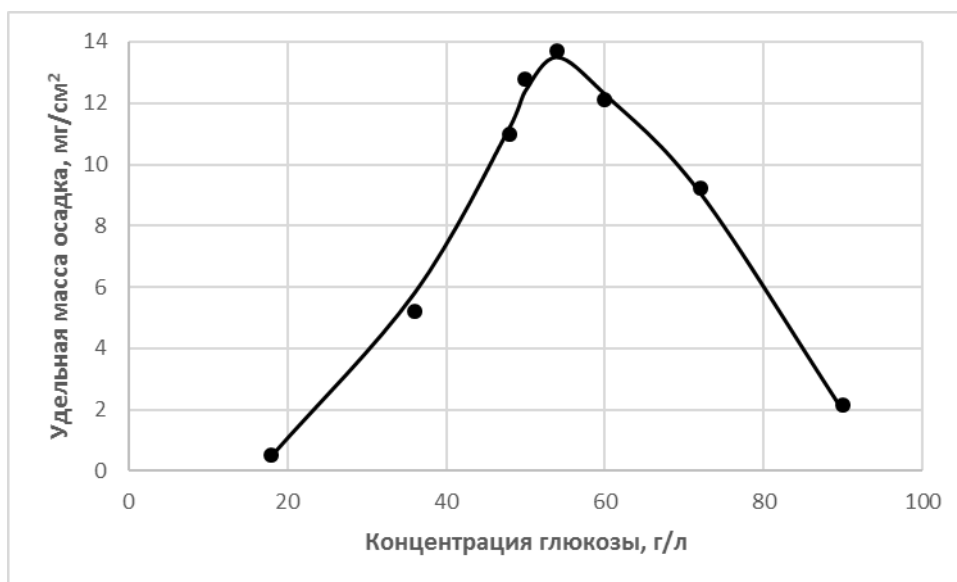


Рисунок 5.13. Влияние концентрации восстановителя на удельную массу осадка на поверхности образцов. Раствор (г/л): AgNO_3 – 2; глюкоза – 18-90; ОЭДФ - 1,5. рН – 13,5. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40⁰С.

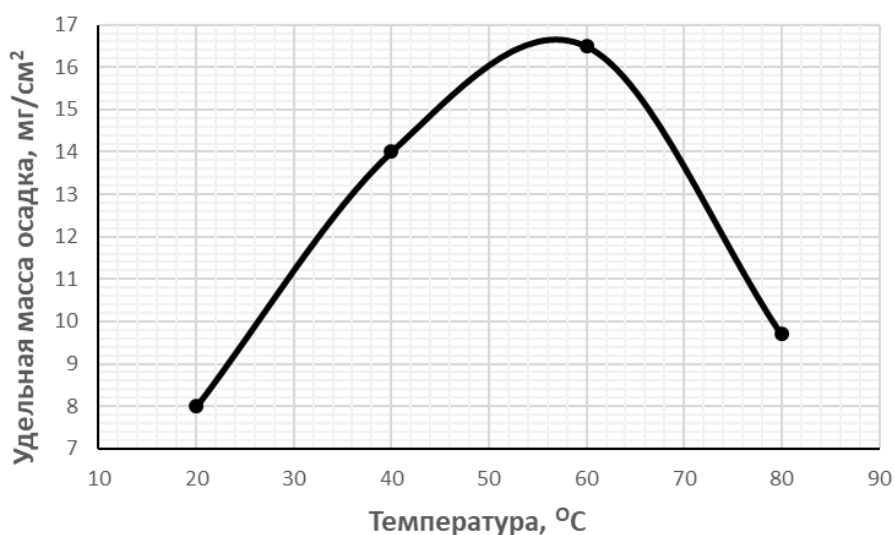


Рисунок 5.14. Влияние температуры раствора металлизации на удельную массу осадка на поверхности образцов. Раствор (г/л): AgNO_3 – 2; глюкоза – 54; ОЭДФ - 1,5. рН – 13,5. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 20-80⁰С.

Таблица 5.4. Сравнение аммиачного и содержащего ОЭДФ

растворов серебрения

Компонент	Аммиачный раствор	Раствор с ОЭДФ
Нитрат серебра, г/л	2	2
Глюкоза, г/л	23	54
Гидроксид аммония, мл/л	230	-
ОЭДФ, г/л	-	1,5
Режим		
Температура	40 ⁰ С	40 ⁰ С
рН	13,5	13,5
Продолжительность	20 мин	20 мин
Удельная масса осадка мг/см ²	11	14

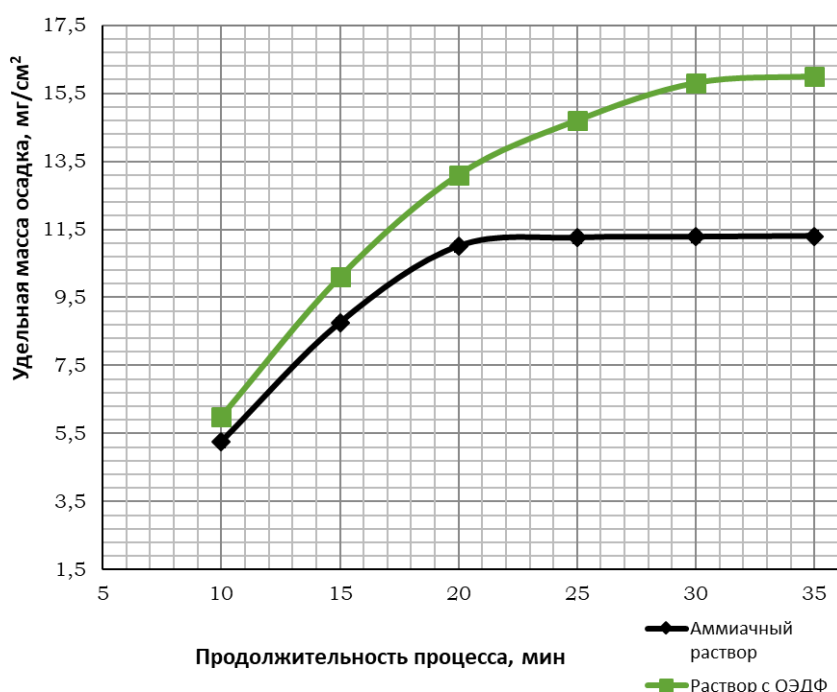


Рисунок 5.15. Зависимость удельной массы осадков Ag, осажденных из аммиачного и содержащего ОЭДФ растворов серебрения

Таким образом, замена комплексообразующего лиганда на ОЭДФ позволила увеличить скорость осаждения Ag и получать покрытия большей толщины с хорошей адгезией (Табл. 5.4., Рис. 5.15.). Удельная масса серебряного осадка составила 14 г/л за 20 минут и 15,5 г/л за 30 минут.

Было исследовано влияние линейной скорости потока раствора химического серебрения через ВПЯМ на равномерность распределения осадка серебра внутри ВПЯМ (рис. 5.16.).

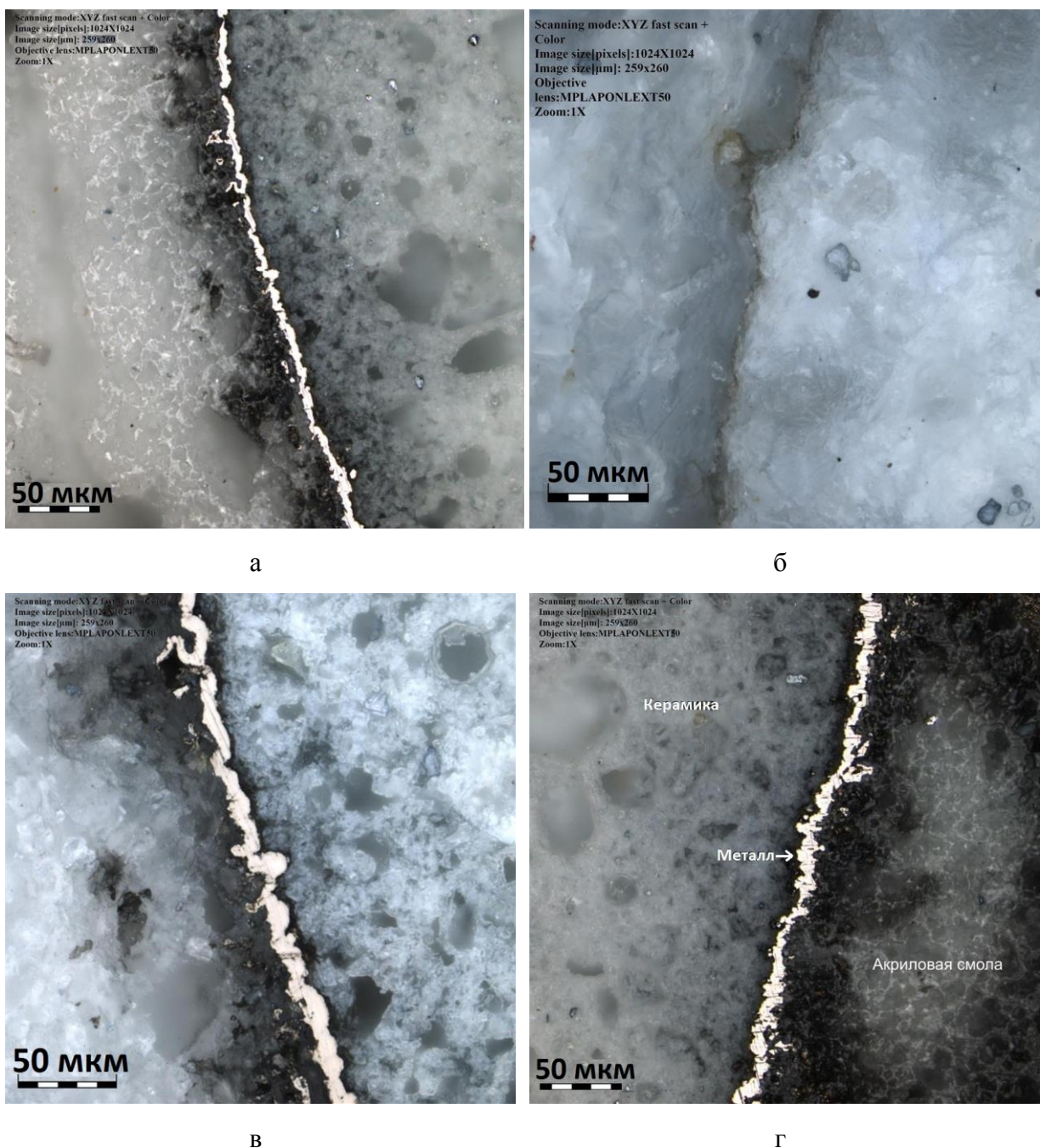


Рисунок 5.16. Фотографии шлифов металлизированных ВПЯМ, полученные на конфокальном микроскопе

(а – 1 мм от края образца без циркуляции электролита,

б – 10 мм от края образца без циркуляции электролита,

в – 1 мм от края образца при линейной скорости течения электролита 0,8 мм/с,

г – 10 мм от края образца при линейной скорости течения электролита 0,8 мм/с)
из раствора (г/л): AgNO_3 – 2; глюкоза – 54; ОЭДФ - 1,5. рН – 13,5.

Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40 °С.

Установлено, что приемлемая степень равномерности распределения осадка серебра внутри ВПЯМ достигается при линейной скорости течения раствора внутри ВПЯМ равной 0,8 мм/с (Рис. 5.16 в, г). Большие скорости течения не приводят к существенным изменениям в распределении металла

внутри ВПЯМ, при более медленном движении электролита осаждение металла происходит преимущественно вблизи поверхности ВПЯМ (Рис. 5.16, а, б.), что приводит к снижению удельной массы осадка и каталитической активности металлизированных ВПЯМ.

Металлизированные из описанных выше электролитов (Табл. 5.4.) высокопористые ячеистые образцы были испытаны в процессах улавливания метилйодида и разложения озона.

Таблица 5.5. Сравнение эффективности улавливания (Е) метилйодида на различных адсорбентах

Тип адсорбента	ФИЗХИМИН	ТЕРМОКСИД - 58	ВПЯМ, с покрытием из известн. раствора (для пласт. масс)	ВПЯМ, с покрытием из разраб. аммиачного раствора	ВПЯМ, с покрытием из разраб. раствора с ОЭДФ
Е, %	80 – 99		50,4	92,5	97,7

Замена электролита на разработанный с ОЭДФ позволила увеличить эффективность улавливания метилйодида до 97,7% (Табл. 5.5.). Следует отметить, что по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами гранулированных катализаторов, ВПЯМ обладают более низким газодинамическим сопротивлением, меньшей зависимостью эффективности очистки от влажности газа. Жесткий керамический каркас увеличивает надежность работы поглотителя, препятствует образованию каналов (прорывов) и позволяет использовать материал одновременно для очистки потоков газа от йода, его соединений и от аэрозолей, а также обеспечивает возможность регенерации. Собственная прочность материала позволяет изготавливать из него фильтрующие блоки произвольных размеров, что упрощает транспортировку, перегрузку и герметизацию, обеспечивает удобство эксплуатации материала и

уменьшение занимаемых фильтрационной установкой объемов. Кроме того, химическая металлизация ВПЯМ является более дешевым и эффективным методом металлизации по сравнению с методами пропитки с последующим разложением солей.

Таблица 5.6. Сравнение степени превращения озона на различных катализаторах

Тип катализатора	КНК*	На основе феррита марганца	Ag на ячеисто-каркасных металлических структурах	Ag на ВПЯМ
Степень превращения, %	75-95	92	75	100

*композиционный нанокатализатор

Степень превращения озона на ВПЯМ составила 100% (Табл. 5.6.), что объясняется более развитой поверхностью. Кроме того, способ химической металлизации является более простым, и образцы полученные таким образом обладают лучшими механическими свойствами по сравнению с аналогами.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ, НИКЕЛИРОВАНИЯ И КОБАЛЬТИРОВАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

По аналогии с раствором серебрения были исследованы составы и режимы растворов меднения, никелирования и кобальтирования, так как нанесенные на ВПЯМ Ni, Co и Cu могли бы стать заменой дорогостоящему палладию, используемому в настоящее время в процессе конверсии монооксида углерода.

За исходные электролиты были взяты растворы, предназначенные для пластических масс, а стадии предварительной подготовки поверхности проводили по схеме, описанной ранее (Глава 4).

6.1. Разработка процесса меднения ВПЯМ

Были исследованы влияния состава и режимов проведения процесса химического меднения на структуру, скорость формирования покрытия и его каталитическую активность на ВПЯМ. За исходный был выбран наиболее распространенный раствор меднения [29], применяемый для металлизации пластических масс. Состав и режим исходного раствора приведен в таблице 6.1.1.

Таблица 6.1.1. Состав раствора и режим процесса меднения, применяемые для пластических масс

Компонент	Концентрация
Медь сернокислая (кристаллогидрат), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30 г/л
Натрий углекислый, Na_2CO_3	35 г/л
Трилон Б	80 г/л
Формалин	30 мл/л
Режим	
Температура, $^{\circ}\text{C}$	22
рН	10,5-12
Продолжительность, τ мин	20



Рисунок 6.1.1. Влияние мольного отношения количества лиганда к количеству ионов Си на удельную массу осадка на поверхности керамических образцов. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 22⁰С.

При увеличении мольного соотношения количества лиганда к металлу от 1,8 моль/моль до 2-2,1 моль/моль, удельная масса медного осадка возрастает с 3,5 мг/см² до 6 мг/см² (Рис. 6.1.1.).

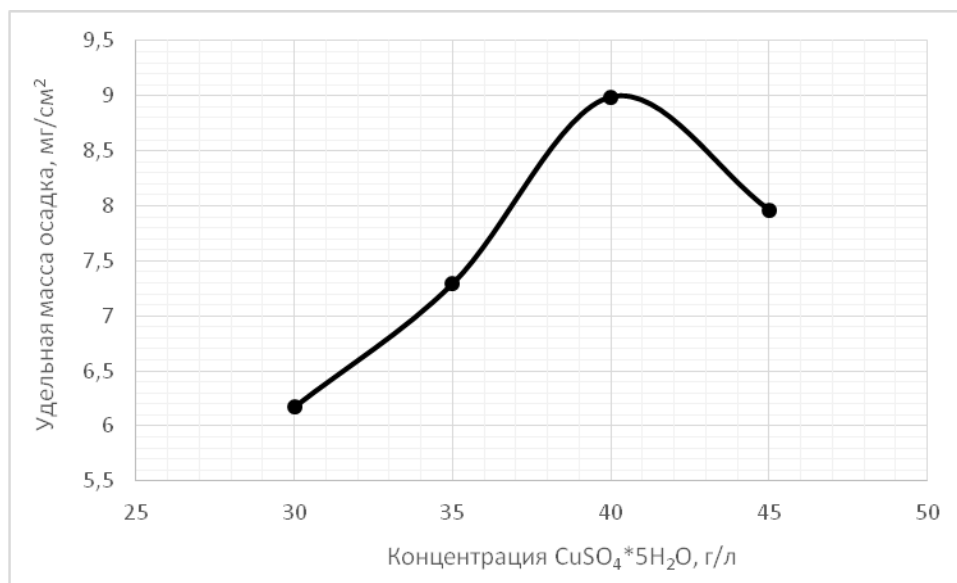


Рисунок 6.1.2. Влияние концентрации соли меди на удельную массу осадка на поверхности образцов за 20 минут. Раствор: CuSO₄·5H₂O – 30-45 г/л; формалин – 30 мл/л; трилон Б – 90 г/л; Na₂CO₃ – 35 г/л. pH – 12. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 22⁰С.

При увеличении концентрации соли меди до 40 г/л и сохранении мольного соотношения лиганд/металл удельная масса осадка возрастает до 9 мг/см². Дальнейшее увеличение приводит к образованию рыхлого, легко смывающегося покрытия (Рис. 6.1.2.).

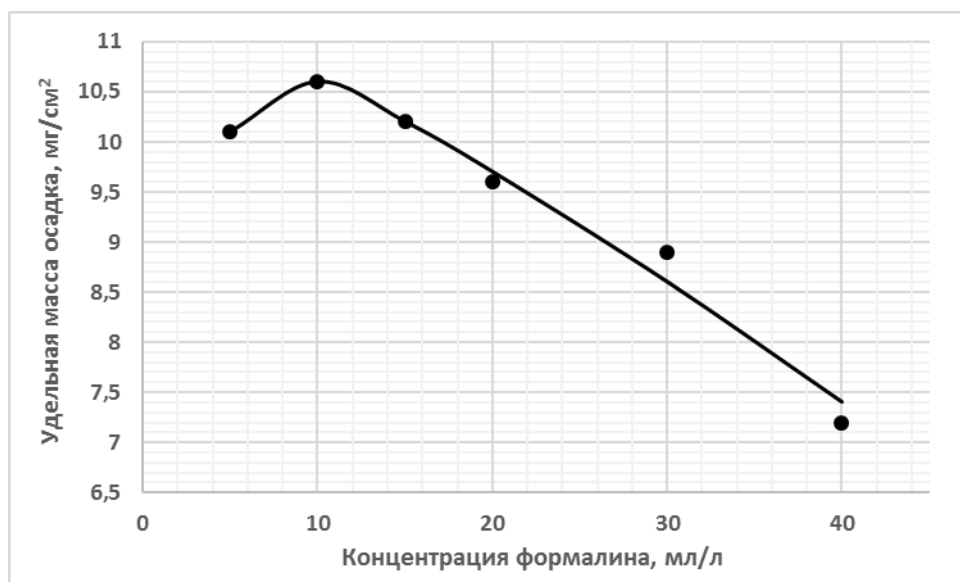


Рисунок 6.1.3. Влияние концентрации восстановителя на удельную массу осадка. Раствор: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л; формалин – 5-40 мл/л; трилон Б – 90 г/л; Na_2CO_3 – 35 г/л. pH – 12. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 22⁰С.

Увеличение концентрации формалина более 10 г/л приводило к снижению удельной массы осадка вследствие интенсивного восстановления меди в объеме раствора. За рабочую была принята концентрация восстановителя 10 мл/л, при которой удельная масса осадка составила 10,5 мг/см² (Рис.6.1.3).

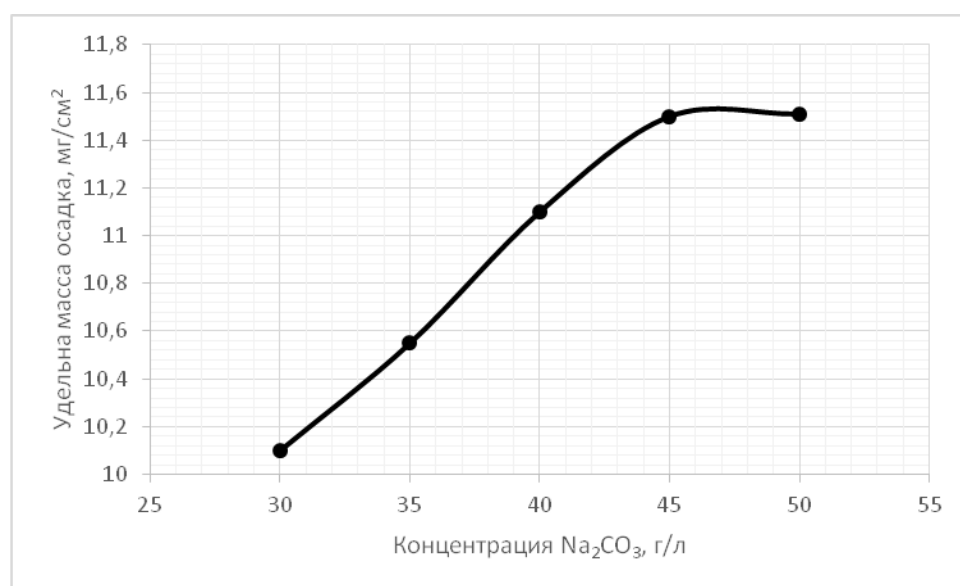


Рисунок 6.1.4. Влияние концентрации карбоната натрия на удельную массу осадка. Раствор: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л; формалин – 20 мл/л; трилон Б – 90 г/л; Na_2CO_3 – 30-50 г/л. pH – 12. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 22⁰С.

Карбонат натрия в растворе выполняет роль стабилизатора, а также ускоряет процесс меднения. Повышение его концентрации до 45г/л приводит к незначительному увеличению удельной массы осадка, при дальнейшем увеличении его содержания в растворе скорость химического меднения не меняется (Рис. 6.1.4.).

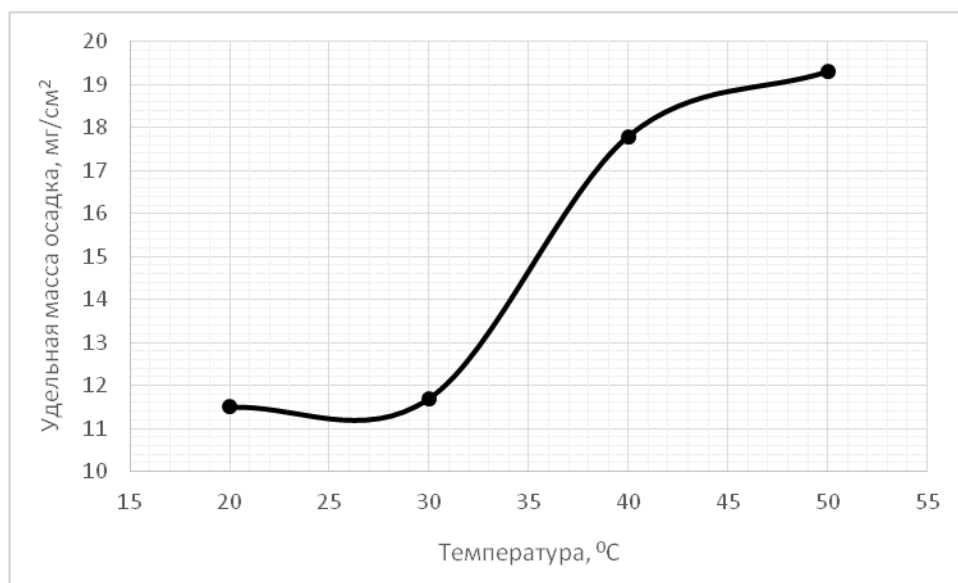


Рисунок 6.1.5. Влияние температуры раствора химического меднения на удельную массу осадка. Раствор: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л; формалин – 20 мл/л; трилон Б – 90 г/л; Na_2CO_3 – 45 г/л. рН – 12. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 20-50°C.

С ростом температуры до 40 °C происходит резкое увеличение скорости металлизации, и удельная масса осадка достигает 18 мг/см². Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что формируется рыхлое, легко смываемое покрытие (Рис.6.1.5).

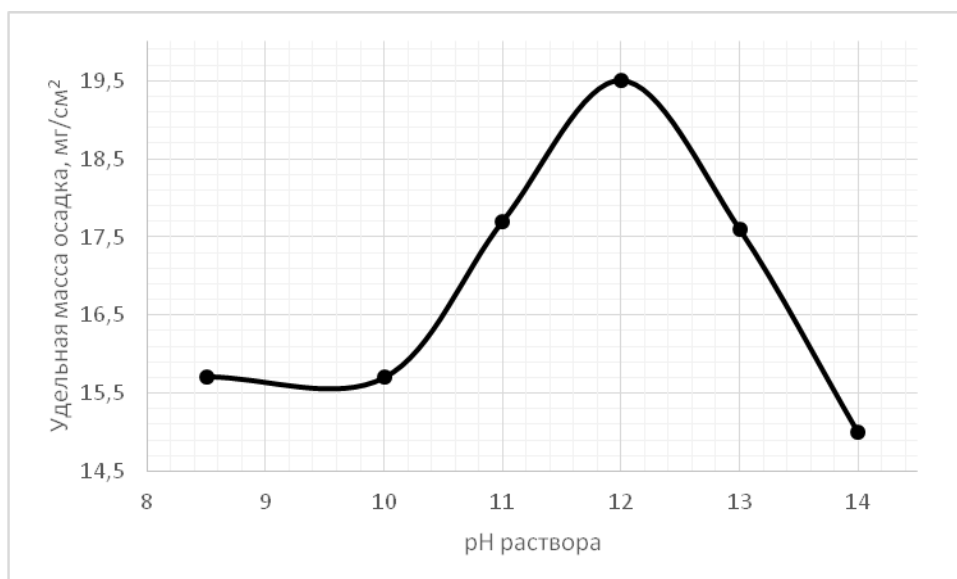


Рисунок 6.1.6. Влияние pH раствора химического меднения на удельную массу. Раствор: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л; формалин – 20 мл/л; трилон Б – 90 г/л; Na_2CO_3 – 45 г/л. pH – 8,5-14. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40⁰С.

Максимальная удельная масса осадка была получена при pH раствора меднения 12. Изменение pH в большую или меньшую сторону приводит к снижению скорости металлизации (Рис.6.1.6).

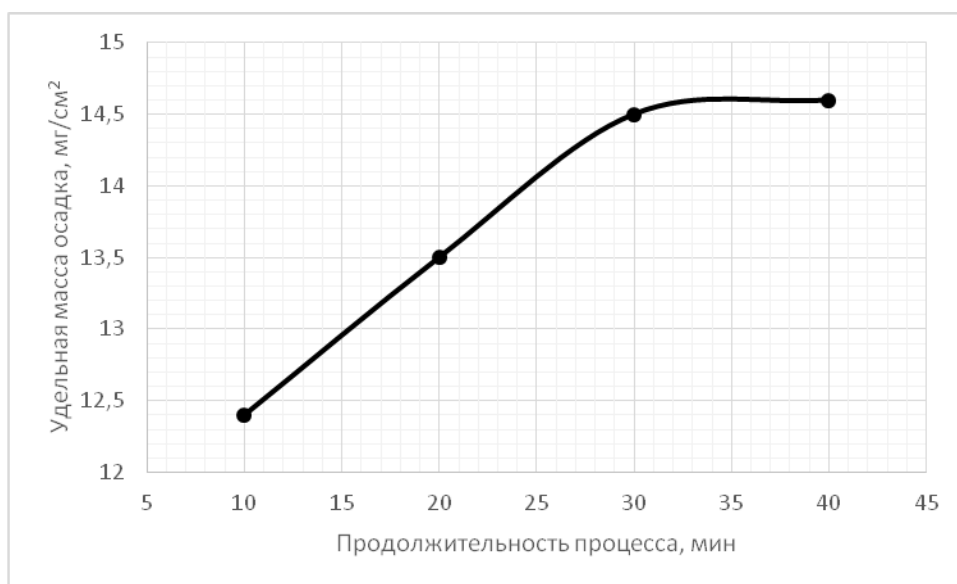


Рисунок 6.1.7. Влияние продолжительности процесса меднения на удельную массу осадка. Раствор: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л; формалин – 20 мл/л; трилон Б – 90 г/л; Na_2CO_3 – 45 г/л. pH – 13,5. Температура процесса 40⁰С.

Было установлено, что процесс металлизации по истечении 30 минут можно прекращать, поскольку за это время процесс осаждения полностью завершается (Рис. 6.1.7.).

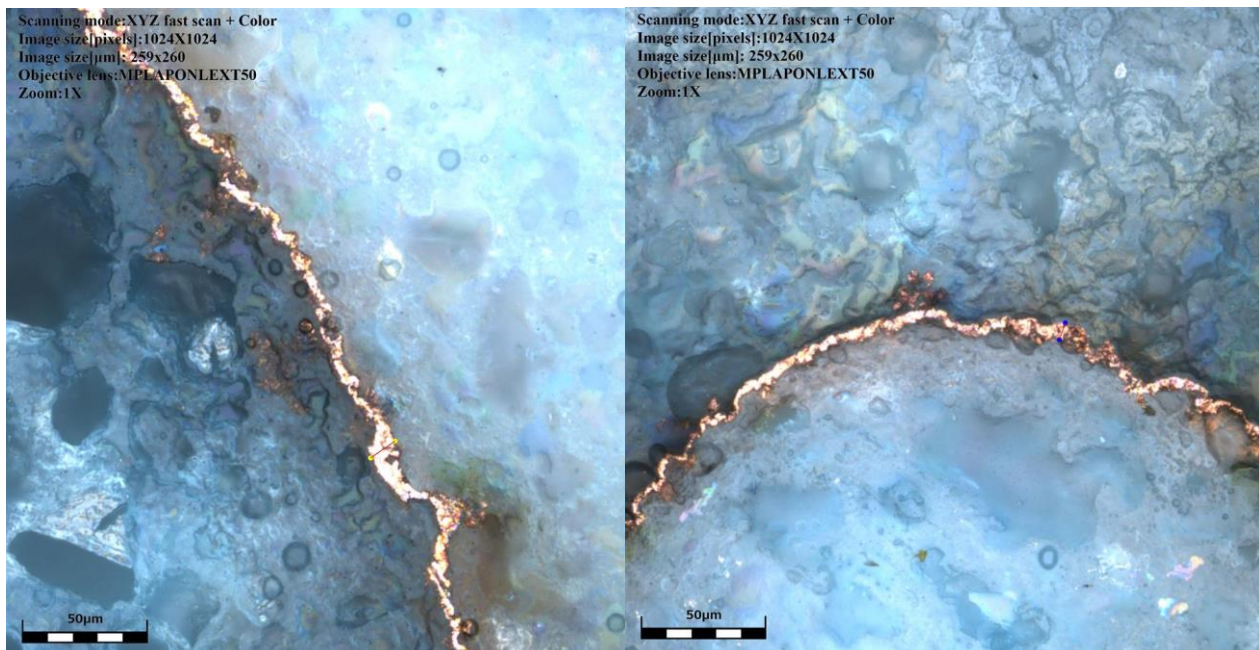
Таблица 6.1.2. Состав и режимы работы исходного и разработанного растворов меднения

Компонент	Исходный раствор	Разработанный раствор
Медь сернокислая (кристаллогидрат), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30 г/л	40 г/л
Натрий углекислый, Na_2CO_3	35 г/л	45 г/л
Трилон Б	80 г/л	90 г/л
Формалин	30 мл/л	20 мл/л
Режим		
Температура, $^{\circ}\text{C}$	22	40
pH	10,5-12	12
Продолжительность, τ мин	20	30
Удельная масса осадка, $\text{мг}/\text{см}^2$	3,5	14,5

Таким образом, в ходе проведенных исследований был разработан процесс меднения высокопористой ячеистой керамики, применяемой для гетерогенных каталитических процессов, в частности конверсии CO до CO₂ (Табл. 6.1.2.). Данный процесс по сравнению с исходным, применяемым для пластических масс, отличается соотношением концентраций компонентов и температурой и позволяет увеличить удельную массу осадка с 3,5 до 14,5 мг/см². Каталитическая активность медненных из данного раствора ВПЯМ представлена в разделе 6.4.

Исследование шлифов высокопористой ячеистой керамики показало, что для равномерности распределения металла внутри ВПЯМ необходима линейная скорость потока раствора химического меднения 0,8 мм/с (рис. 6.1.8.). Большие скорости течения не приводят к существенным изменениям в распределении металла внутри ВПЯМ, при более медленном движении электролита осаждение металла происходит преимущественно вблизи поверхности ВПЯМ, что

приводит к снижению удельной массы осадка и каталитической активности металлизированных ВПЯМ.



а

б

Рисунок 6.1.8. Фотографии шлифов металлизированных ВПЯМ, полученные на конфокальном микроскопе,

(а – 2 мм от края образца при линейной скорости течения электролита 0,8 мм/с, б – 10 мм от края образца при линейной скорости течения электролита 0,8 мм/с)

Раствор (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 40; Na_2CO_3 – 45; Трилон Б - 90; формалин- 20мл/л. pH – 12. Продолжительность процесса 30 минут. Температура процесса 40 °С.

6.2. Разработка процесса никелирования ВПЯМ

Исследованы влияния состава растворов и режимов проведения процесса никелирования на структуру, скорость формирования покрытия и каталитическую активность металлизированных керамических ВПЯМ. За исходный был выбран наиболее распространенный раствор химического никелирования, разработанный для пластических масс. Состав и режим работы исходного раствора приведен в таблице 6.2.1.

Таблица 6.2.1. Состав раствора и режимы процесса химического никелирования, применяемые для пластических масс

Компонент	Концентрация
Хлорид никеля,	30 г/л

NiCl_2	
Гипофосфит натрия, NaH_2PO_2	40 г/л
Хлорид аммония, NH_4Cl	45 г/л
Нитрит натрия, NaNO_2	0.02 г/л
Гидроксид аммония, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%)	70-90 мл/л
Режим	
Температура, $^{\circ}\text{C}$	80
pH	8
Продолжительность, τ мин	20

Хлорид аммония в растворе никелирования используется в качестве комплексообразующего лиганда. Повышение его концентрации до 65 г/л приводит к увеличению стабильности раствора и к увеличению удельной массы осадка за счет уменьшения доли никеля, восстанавливающегося в объеме раствора (Рис 6.2.1.). При увеличении концентрации хлорида аммония более 65 г/л удельная масса осадка уменьшается, поскольку никель медленнее восстановится из более прочного комплекса.

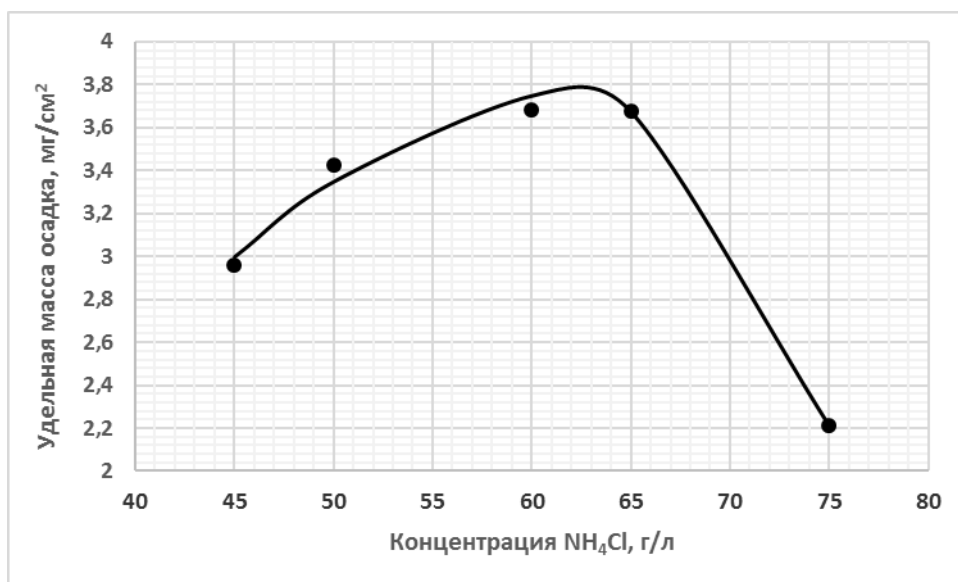


Рисунок 6.2.1. Влияние концентрации хлорида аммония на удельную массу осадка.
 Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40 г/л; NH_4Cl – 45-75 г/л; NaNO_2 – 0,02 г/л; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70 мл/л. pH – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 70⁰С.

Гидроксид аммония так же, как и хлорид, в растворе никелирования выполняет роль комплексообразующего лиганда, поэтому влияние его концентрации на удельную массу осадка является схожей.

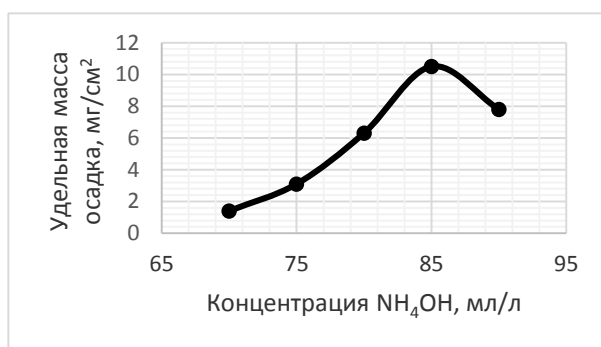


Рисунок 6.2.2. Влияние концентрации гидроксида аммония на удельную массу осадка.
 Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40 г/л; NH_4Cl – 45 г/л; NaNO_2 – 0,02 г/л; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70-90 мл/л. pH – 8.

Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 70⁰С.

При исследовании влияния концентрации хлорида никеля на удельную массу осадка было установлено, что при содержании соли 40 г/л достигается

наибольшая скорость осаждения, а при превышении этой концентрации покрытие начинает осыпаться (Рис. 6.2.3.).



Рисунок 6.2.3. Влияние концентрации хлорида никеля на удельную массу осадка. Раствор: NiCl₂ – 30-50 г/л; NaH₂PO₂ – 40 г/л; NH₄Cl – 45 г/л; NaNO₂ – 0,02 г/л; NH₃*H₂O (25%) – 70 мл/л. pH – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 70°C.

При увеличении концентрации гипофосфита натрия до 55 г/л скорость формирования покрытия существенно возрастает, дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению удельной массы осадка, поскольку большая часть металла начинает восстанавливаться в объеме раствора (Рис. 6.2.4.)

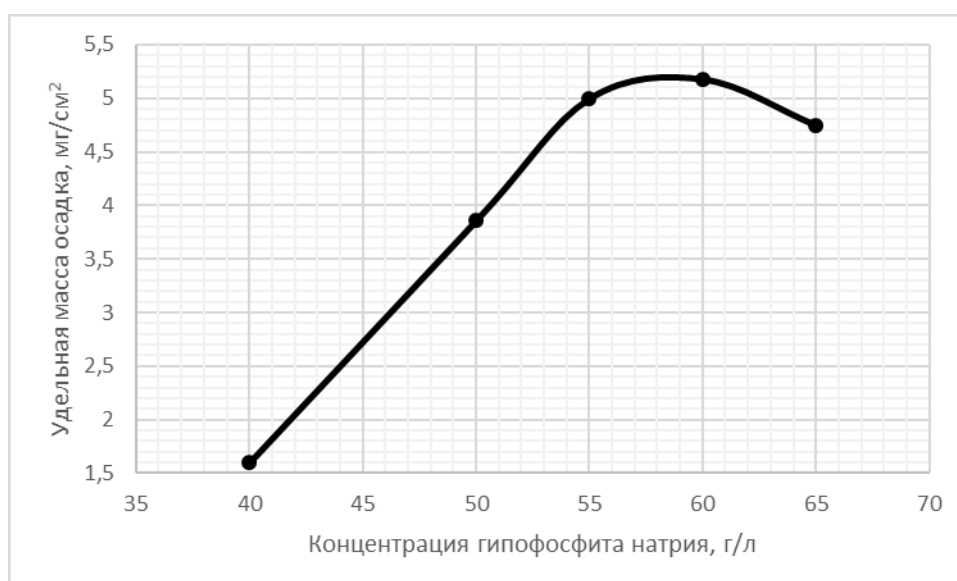


Рисунок 6.2.4. Влияние концентрации гипофосфита натрия на удельную массу осадка.

Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40-65 г/л; NH_4Cl – 45 г/л; NaNO_2 – 0,02 г/л;
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70 мл/л. pH – 8.

Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 70⁰С.

Нитрид натрия в растворе никелирования является стабилизирующей добавкой, и увеличение его концентрации до 0,1 г/л приводит к увеличению удельной массы осадка (Рис 6.2.5.). Увеличение концентрации NaNO_2 более 0,1 г/л приводит к снижению скорости восстановления никеля.

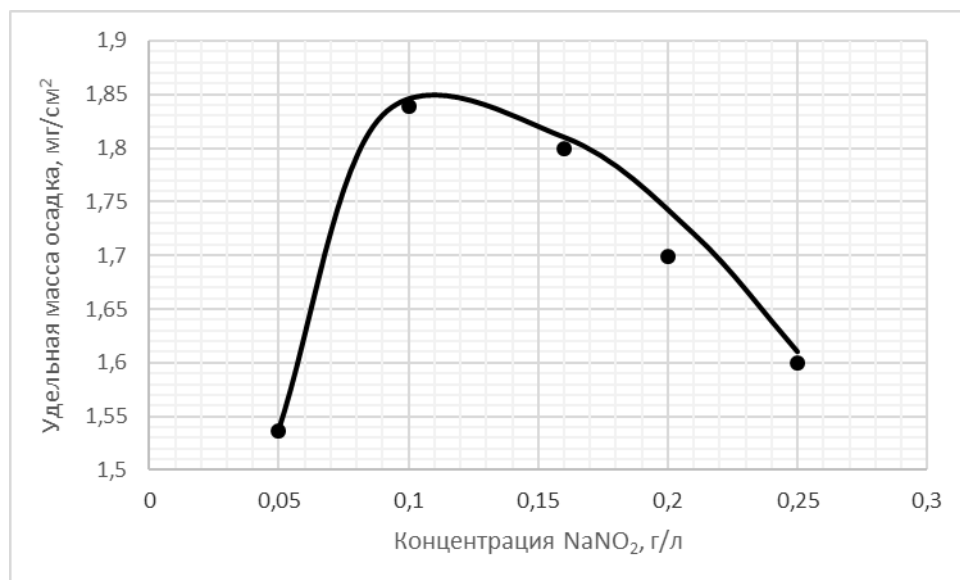


Рисунок 6.2.5. Влияние концентрации нитрида натрия на удельную массу осадка.

Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40 г/л; NH_4Cl – 45 г/л; NaNO_2 – 0,05-0,025 г/л; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70 мл/л. pH – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 70⁰С.

Одним из основных факторов, влияющих на процесс никелирования, является температура. Установлено, что при низких температурах процесс металлизации проходит с очень низкой скоростью. Из рисунка 6.2.6. видно, что скорость восстановления никеля возрастает с повышением температуры. При увеличении температуры более 85 ⁰С происходит интенсивное восстановления Ni в объеме раствора.

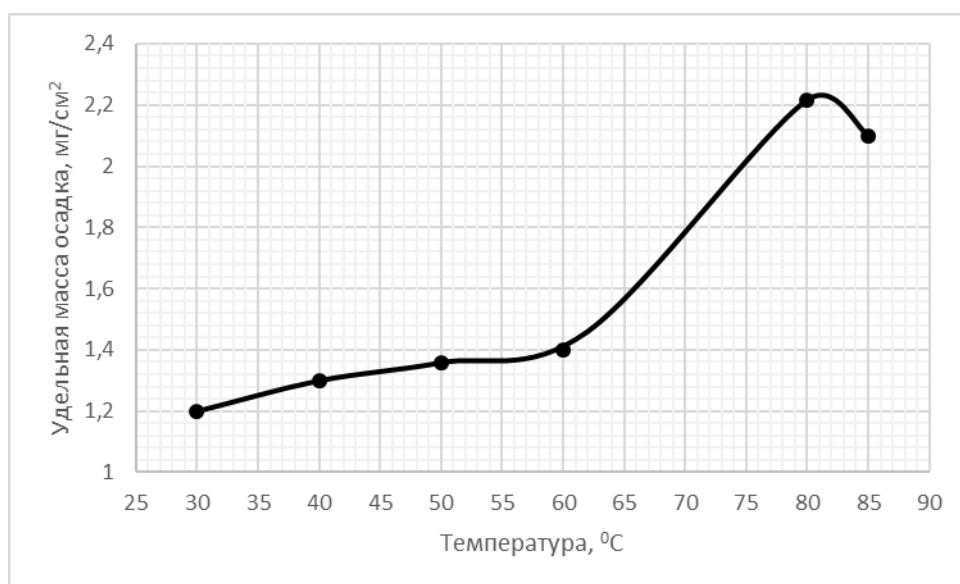


Рисунок 6.2.6. Влияние температуры раствора никелирования на удельную массу осадка. Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40 г/л; NH_4Cl – 45 г/л; NaNO_2 – 0,02 г/л; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70 мл/л. pH – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 30-85 $^{\circ}\text{C}$.

Как отмечалось в обзоре литературы, раствор никелирования работает в узком интервале pH. Из рисунка 6.2.7. видно, что при значении pH раствора равном десяти достигается максимальная удельная масса осадка никеля.

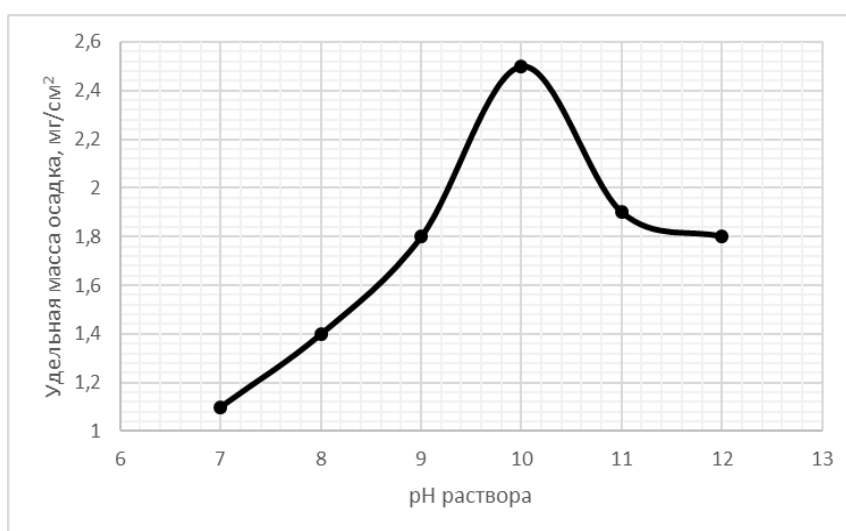


Рисунок 6.2.7. Влияние pH раствора никелирования на удельную массу осадка.

Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40 г/л; NH_4Cl – 45 г/л; NaNO_2 – 0,02 г/л; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70 мл/л. pH – 7-12. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 70 $^{\circ}\text{C}$.

Разработанный раствор никелирования является работоспособным в течении 30 минут, после этого процесс металлизации в нем практически полностью прекращается (Рис. 6.2.8.).



Рисунок 6.2.8. Влияние продолжительности процесса никелирования на удельную массу осадка.

Раствор: NiCl_2 – 30 г/л; NaH_2PO_2 – 40 г/л; NH_4Cl – 45 г/л; NaNO_2 – 0,02 г/л;
 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) – 70 мл/л. pH – 8.

Продолжительность процесса 20-40 минут. Температура процесса 70⁰С.

С помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра было установлено, что при проведении процесса никелирования более длительное время содержание фосфора в покрытии уменьшается, что может положительно сказаться на каталитической активности образцов, поскольку фосфор является отравляющей примесью во многих гетерогенных каталитических процессах.

Таблица 6.2.2. Составы исходного и разработанного растворов химического никелирования

Компонент	Исходный раствор	Разработанный раствор
Хлорид никеля, NiCl_2	30 г/л	40 г/л
Гипофосфит натрия, NaH_2PO_2	40 г/л	55-60 г/л
Хлорид аммония, NH_4Cl	45 г/л	60-65 г/л
Нитрит натрия, NaNO_2	0.02 г/л	0,1 г/л
Гидроксид аммония, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70 мл/л	85 мл/л
Режим		
Температура, $^{\circ}\text{C}$	70	80
pH*	8	10
Продолжительность, τ мин	20	20
Удельная масса осадка, мг/см ²	2	12

Таким образом, в ходе проведенных исследований был разработан раствор для никелирования высокопористой ячеистой керамики, применяемой для гетерогенных каталитических процессов, в частности конверсии CO до CO₂ (Табл. 6.2.2.). Данный раствор по сравнению с исходным, применяемым для пластических масс, позволяет увеличить удельную массу осадка от 2 до 12 мг/см². Каталитическая активность никелированных из данного раствора ВПЯМ представлена в разделе 6.4.

6.3. Разработка процесса кобальтирования ВПЯМ

Были исследованы влияния состава растворов и режимов проведения процесса химического кобальтирования на структуру, скорость формирования

покрытия и каталитическую активность металлизированных ВПЯМ. За исходный был выбран наиболее распространенный раствор кобальтирования [20], применяемый для пластических масс. Состав и режим работы исходного раствора приведен в таблице 6.3.1.

Таблица 6.3.1. Состав раствора и режим процесса кобальтирования, применяемые для пластических масс

Компонент	Концентрация
Хлорид кобальта, CoCl_2	35 г/л
Гипофосфит натрия, NaH_2PO_2	15 г/л
Хлорид аммония, NH_4Cl	40 г/л
Цитрат натрия, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80 г/л
Режим	
Температура, $^{\circ}\text{C}$	80
pH	8-9
Продолжительность, τ мин	20

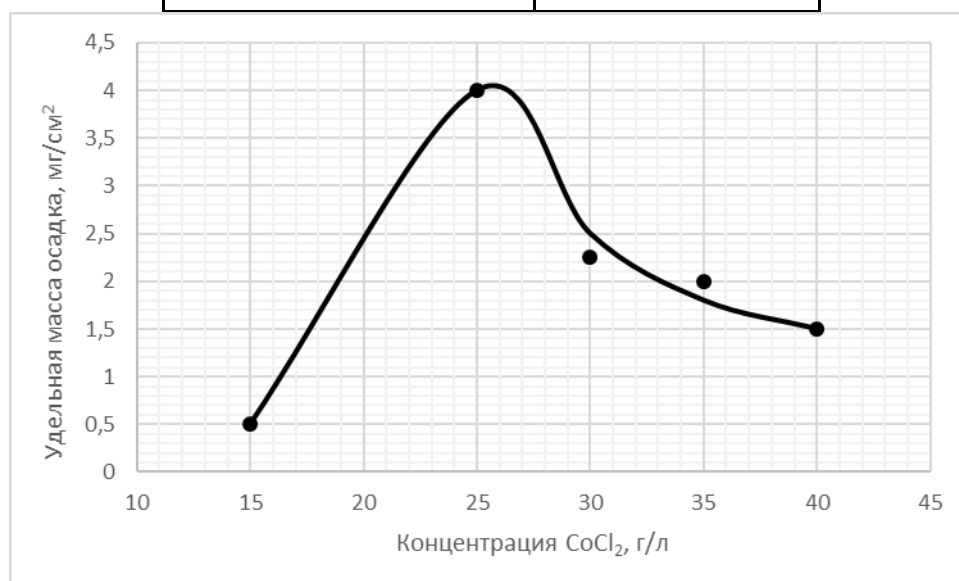


Рисунок 6.3.1. Влияние концентрации хлорида кобальта на удельную массу осадка. Раствор: CoCl_2 – 15-40 г/л; NaH_2PO_2 – 15 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат натрия – 80 г/л. рН – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 80°C .

Из графической зависимости (Рис. 6.3.1.) видно, что толщина кобальтового покрытия максимальна при концентрации хлорида кобальта 25 г/л. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации хлорида кобальта в растворе более 25 г/л покрытие становится рыхлым и легко осыпается.

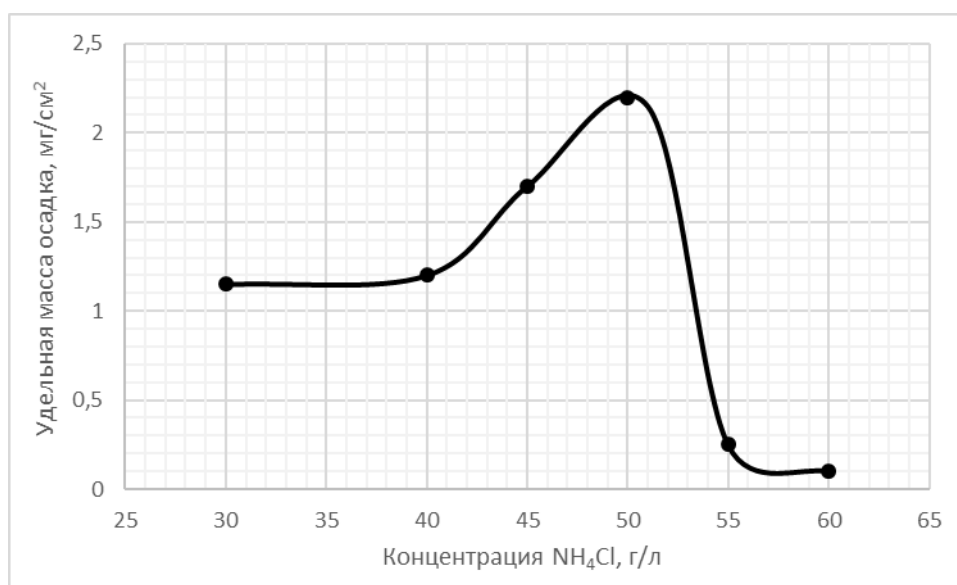


Рисунок 6.3.2. Влияние концентрации хлорида аммония на удельную массу. Раствор: CoCl_2 – 35 г/л; NaH_2PO_2 – 15 г/л; NH_4Cl – 30-60 г/л; цитрат натрия – 80 г/л. рН – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 80°C .

Хлорид аммония в данном растворе выполняет функцию комплексообразующего лиганда. Из графической зависимости (Рис. 6.3.2.) видно, что при концентрации 50 г/л достигается наибольшая удельная масса осадка. При дальнейшем увеличении концентрации замедляется скорость восстановления Co из более прочного комплекса.

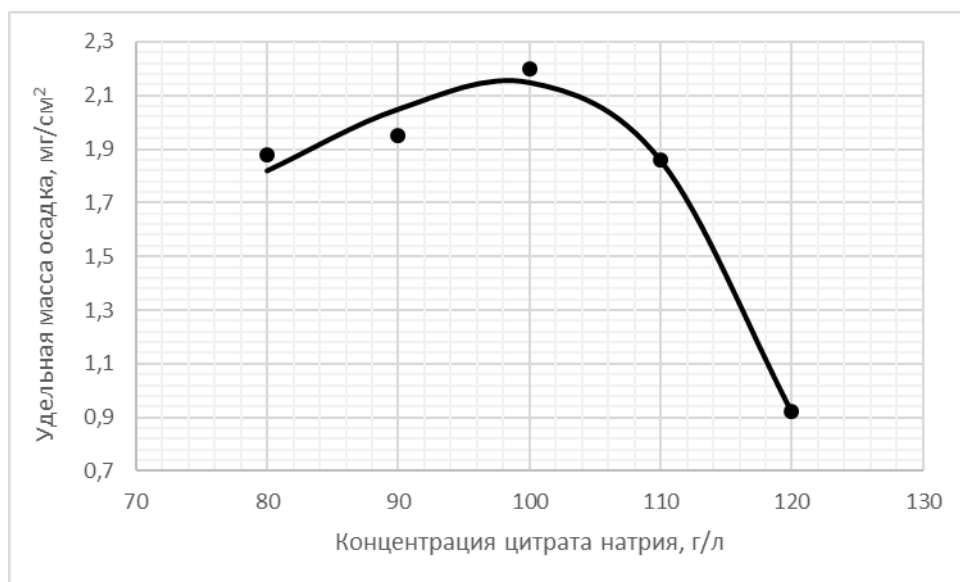


Рисунок 6.3.3. Влияние концентрации цитрата натрия на удельную массу. Раствор: CoCl_2 – 35 г/л; NaH_2PO_2 – 15 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат натрия – 80-120 г/л. pH – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 80°C .

Цитрат натрия так же, как и хлорид аммония, является поставщиком комплексообразующих лигандов. Установлено, что при концентрации 100 г/л цитрата натрия толщина покрытия достигает своего максимума (Рис. 6.3.3.).



Рисунок 6.3.4. Влияние концентрации гипофосфита натрия на удельную массу. Раствор: CoCl_2 – 35 г/л; NaH_2PO_2 – 10-30 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат натрия – 80 г/л. рН – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 80⁰С.

Гипофосфит натрия в процессе химического кобальтирования является восстановителем кобальта. Из графической зависимости (Рис. 6.3.4.) видно, что максимальная скорость осаждения покрытия наблюдается при концентрации гипофосфита 20 г/л.

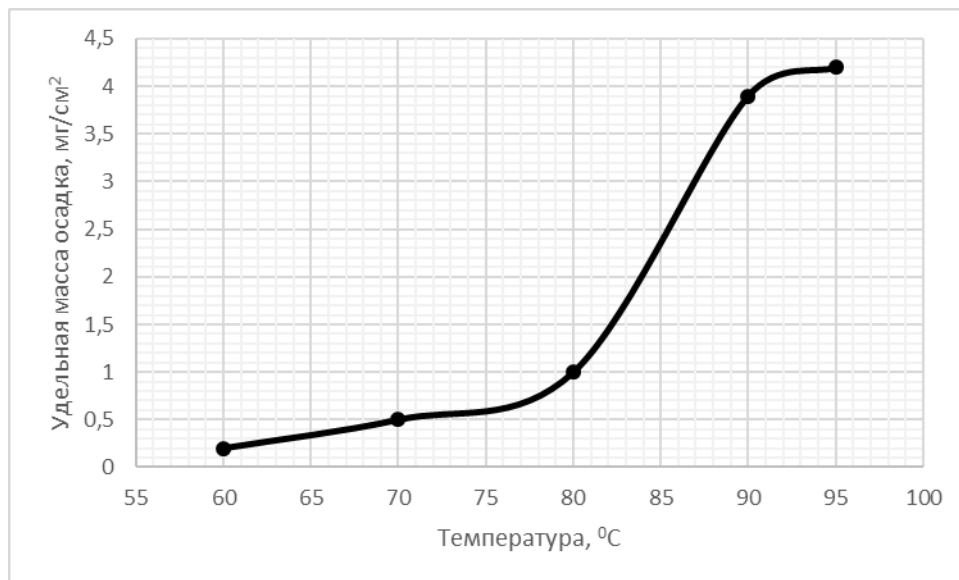


Рисунок 6.3.5. Влияние температуры раствора кобальтирования на удельную массу осадка. Раствор: CoCl_2 – 35 г/л; NaH_2PO_2 – 15 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат натрия – 80 г/л. рН – 8. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 60-95⁰С.

Скорость осаждения Со имеет экспоненциальную зависимость от температуры, аналогичную таковой для процесса осаждения никелевых покрытий. Из графической зависимости (Рис. 6.3.5.) видно, что осаждение кобальта происходит, начиная с температуры 60 °С, но покрытия такой толщины недостаточно для придания поверхности хороших каталитических свойств. Максимальная скорость металлизации наблюдается при температуре 95 °С.

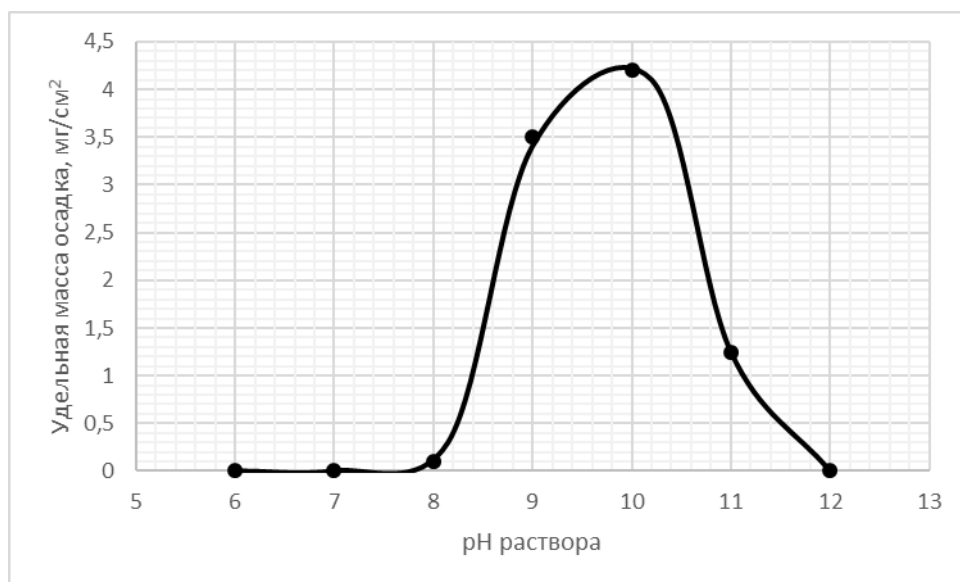


Рисунок 6.3.6. Влияние pH раствора кобальтирования на удельную массу осадка. Раствор: CoCl_2 – 35 г/л; NaH_2PO_2 – 15 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат натрия – 80 г/л. pH – 6-12. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 80°C .

Скорость процесса кобальтирования сильно зависит от pH раствора. При увеличении pH раствора от 8 до 10 скорость осаждения покрытия резко увеличивается, но при дальнейшем росте pH скорость осаждения так же стремительно падает (Рис 6.3.6.). Процесс восстановления кобальта останавливается уже при pH=12.

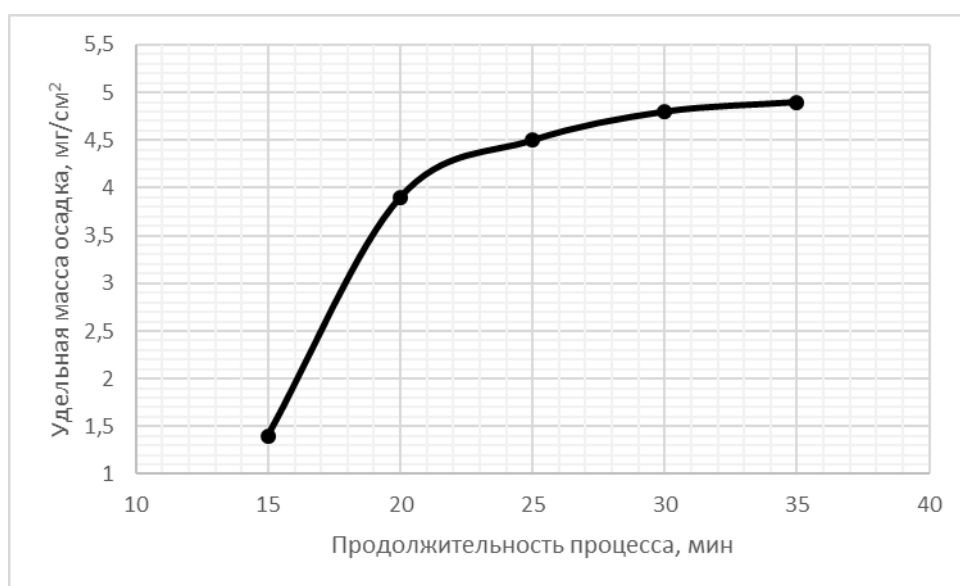


Рисунок 6.3.7. Влияние продолжительности процесса кобальтирования на удельную массу осадка. Раствор: CoCl_2 – 35 г/л; NaH_2PO_2 – 15 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат натрия – 80 г/л. рН – 8. Продолжительность процесса 15-35 минут. Температура процесса 80°C.

В течении первых 20 минут наблюдается наибольшая скорость металлизации (Рис 6.3.7.). В дальнейшем скорость роста покрытия снижается, но в то же время уменьшается содержание фосфора в покрытии.

Колич. результат				
Аналит	Рез-т	[3-сигма]	Мет.расч.	Лин Инт.(имп/с/мкА)
Со	96.284 %	[0.149]	Кол-ФП СоКа	2398.0073
Р	3.716 %	[0.400]	Кол-ФП Р Ка	1.2968

Рисунок 6.3.8. Результаты количественного анализа для образца, металлизированного в течение 15 минут

Колич. результат				
Аналит	Рез-т	[3-сигма]	Мет.расч.	Лин Инт.(имп/с/мкА)
Со	98.036 %	[0.142]	Кол-ФП СоКа	3399.1045
Р	1.964 %	[0.302]	Кол-ФП Р Ка	0.9472

Рисунок 6.3.9. Результаты количественного анализа для образца, металлизированного в течение 30 минут

Из рисунков 6.3.8-6.3.9. видно, что при проведении процесса кобальтирования более длительное время содержание фосфора в покрытие уменьшается, что может положительно сказаться на каталитической активности образцов, поскольку фосфор является отравляющей примесью во многих гетерогенных каталитических процессах.

Таблица 6.3.2. Составы исходного и разработанного растворов кобальтирования

Компонент	Исходный раствор	Разработанный раствор
Хлорид кобальта, CoCl_2	35 г/л	25

Гипофосфит натрия, NaH_2PO_2	15 г/л	20
Хлорид аммония, NH_4Cl	40 г/л	50
Цитрат натрия, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80 г/л	100
Режим		
Температура, $^{\circ}\text{C}$	80	90
pH	8-9	10
Продолжительность, τ , мин	20	30
Удельная масса осадка, $\text{мг}/\text{см}^2$	2	8

Таким образом в ходе проведенных исследований был разработан раствор для кобальтирования высокопористой ячеистой керамики, применяемой для гетерогенных каталитических процессов, в частности конверсии CO до CO₂ (Табл. 6.3.2.). Данный раствор по сравнению с исходным, применяемым для пластических масс, позволяет увеличить удельную массу осадка от 2 до 8 мг/см². Каталитическая активность кобальтированных из данного раствора ВПЯМ представлена в разделе 6.4.

6.4. Исследование каталитической активности металлизированных высокопористых ячеистых материалов в процессе конверсии CO до CO₂

Металлизированные ВПЯМ были испытаны в гетерогенном каталитическом процессе конверсии CO до CO₂ на установке, представленной на рисунках 2.6. – 2.8.

Для сравнения каталитических свойств были испытаны образцы ВПЯМ, покрытые палладием при различном его содержании. При содержании 0,3 массовых процента конверсия на палладиевом катализаторе составила

практически 100% при температуре около 250°C (Рис. 6.4.1.). При содержании 0,8 массовых процента конверсия на палладиевом катализаторе составила практически 100% при температуре около 170°C (Рис. 6.4.2.).

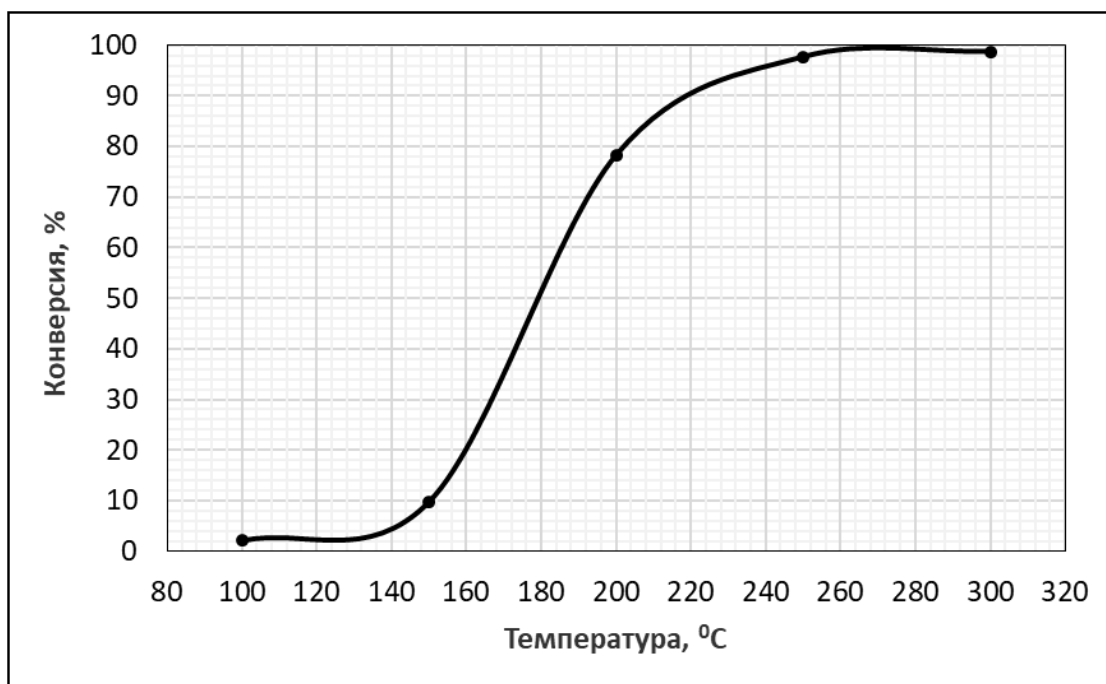


Рисунок 6.4.1. Зависимость конверсии CO до CO₂ от температуры на палладированном ВПЯМ при содержании Pd на ВПЯМ 0,3 масс% (толщина покрытия 1 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

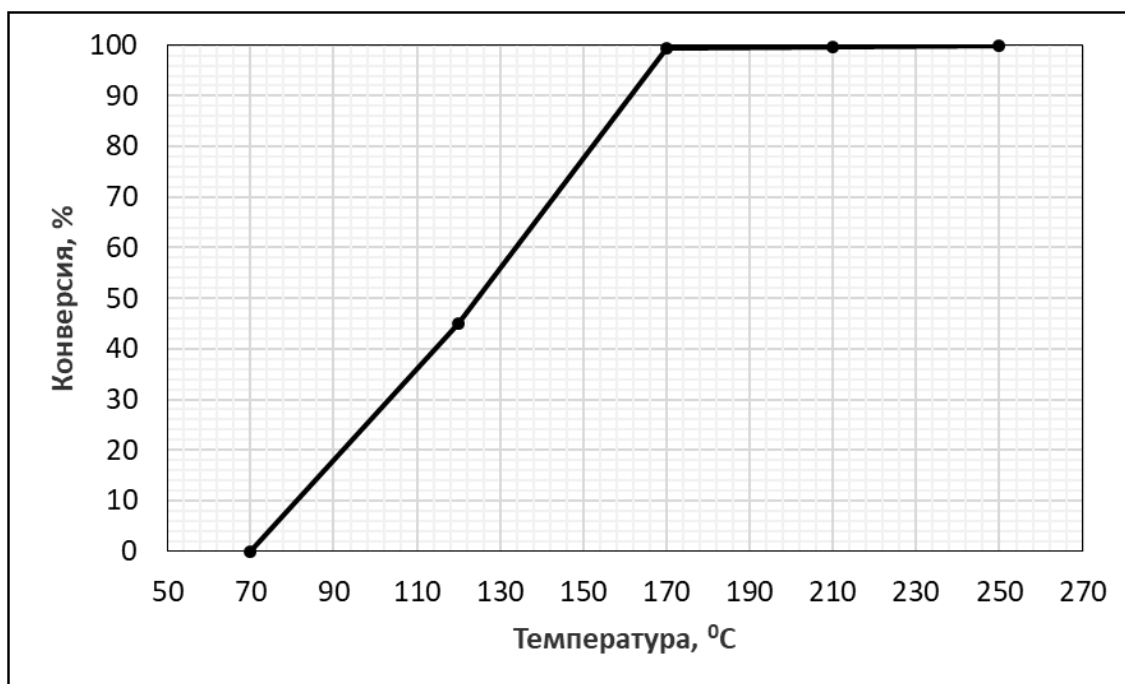


Рисунок 6.4.2. Зависимость конверсии CO до CO₂ от температуры на палладированном ВПЯМ при содержании Pd на ВПЯМ 0,8 масс% (толщина покрытия 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

В предыдущих работах [21] исследовались металлоксидные катализаторы, например, оксид кобальта, полученные путем пропитывания солями с последующим их разложением при нагревании до оксидов. Данные катализаторы показывали степень превращения порядка 30% (Рис. 6.4.3.).

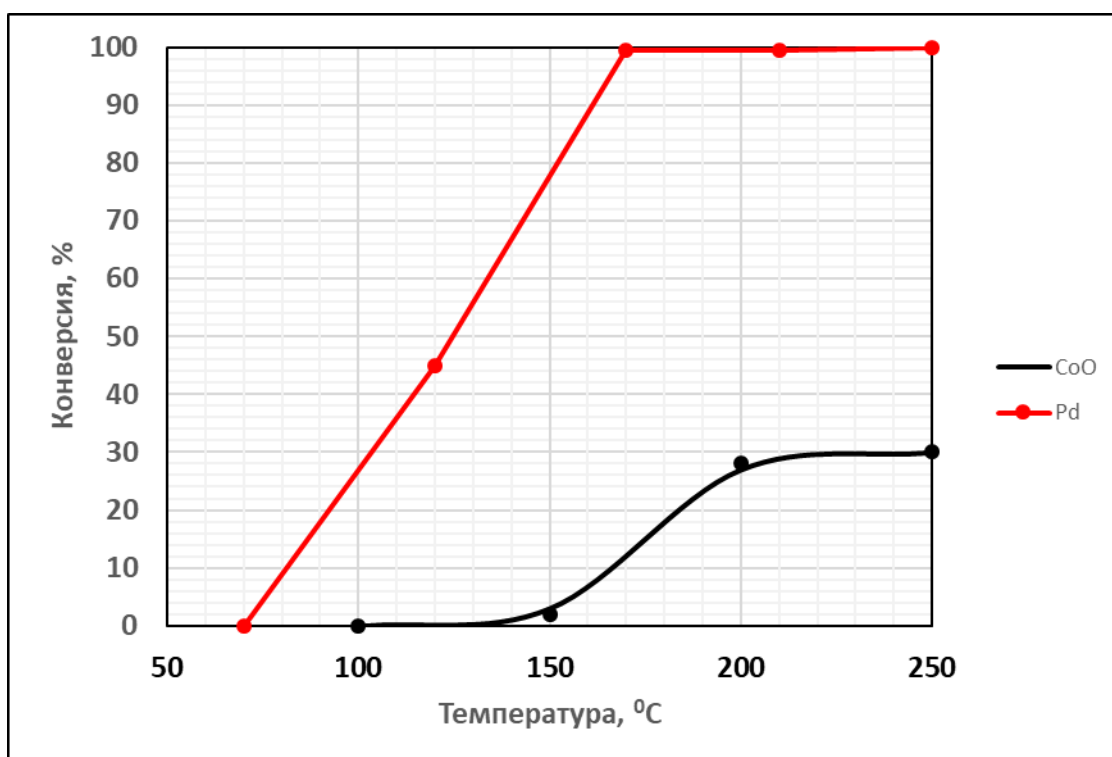


Рисунок 7.4.3. Зависимость конверсии CO до CO₂ от температуры на металлоксидном ВПЯМ и палладированном ВПЯМ. Время контакта 0,005-0,01 сек.

Для катализаторов на основе керамических ВПЯМ металлизированных из разработанных растворов меднения и никелирования, степень превращения составила 70–80% (Рис. 6.4.4., 6.4.5.).

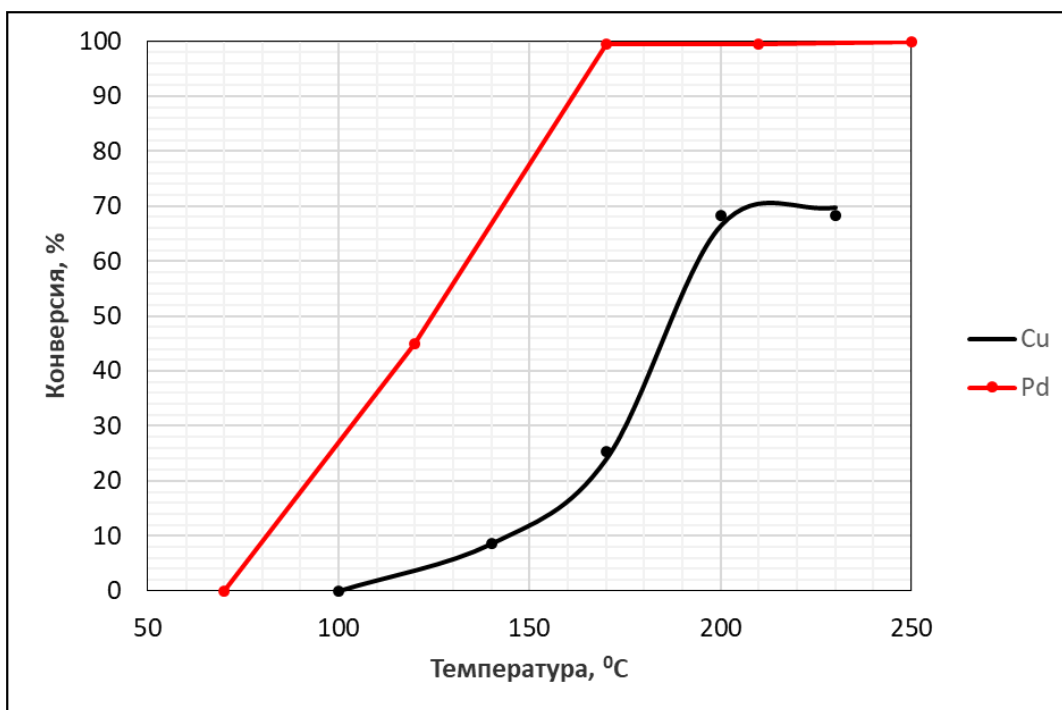


Рисунок 6.4.4. Зависимость конверсии CO до CO₂ от температуры на медном ВПЯМ (толщина покрытия 12 мкм) и палладированном ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

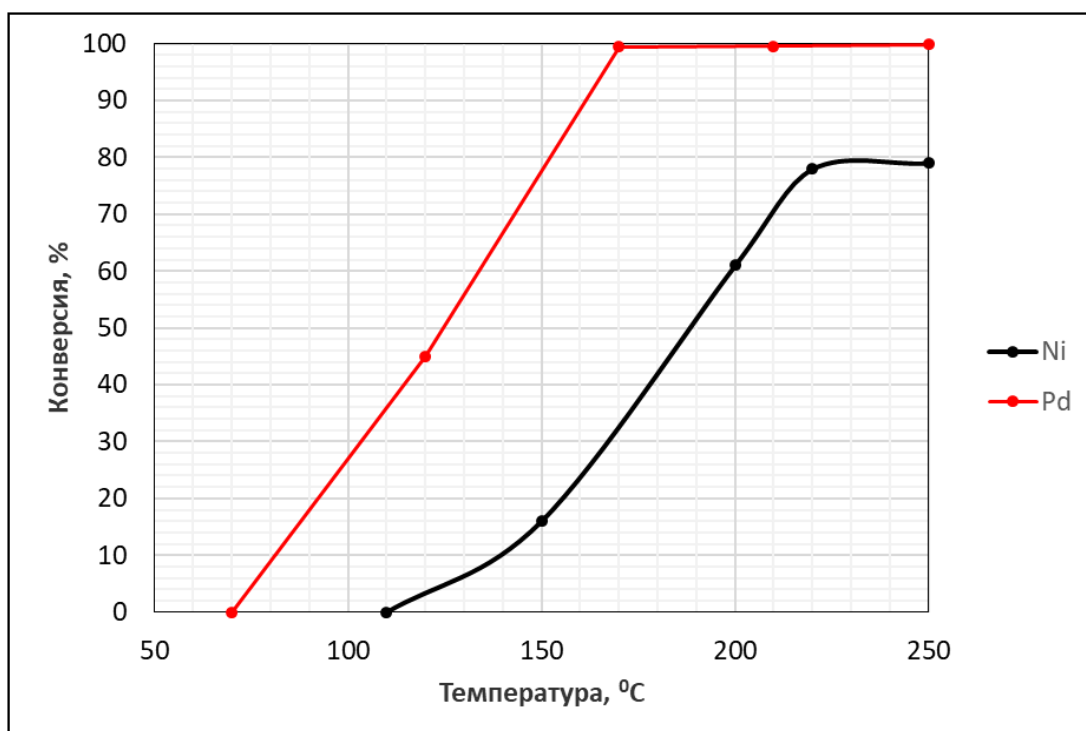


Рисунок 6.4.5. Зависимость конверсии CO до CO₂ от температуры на никелированном ВПЯМ 3,5 масс% (толщина покрытия 10 мкм) и палладированном ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

Для ВПЯМ с покрытием кобальтом она также не превышала 80% даже при содержании Со 3 массовых процента (Рис. 6.4.6, 6.4.7.). Кроме того, в процессе испытания образцы окислялись и при повторном их использовании степень превращения падала до 30 %.

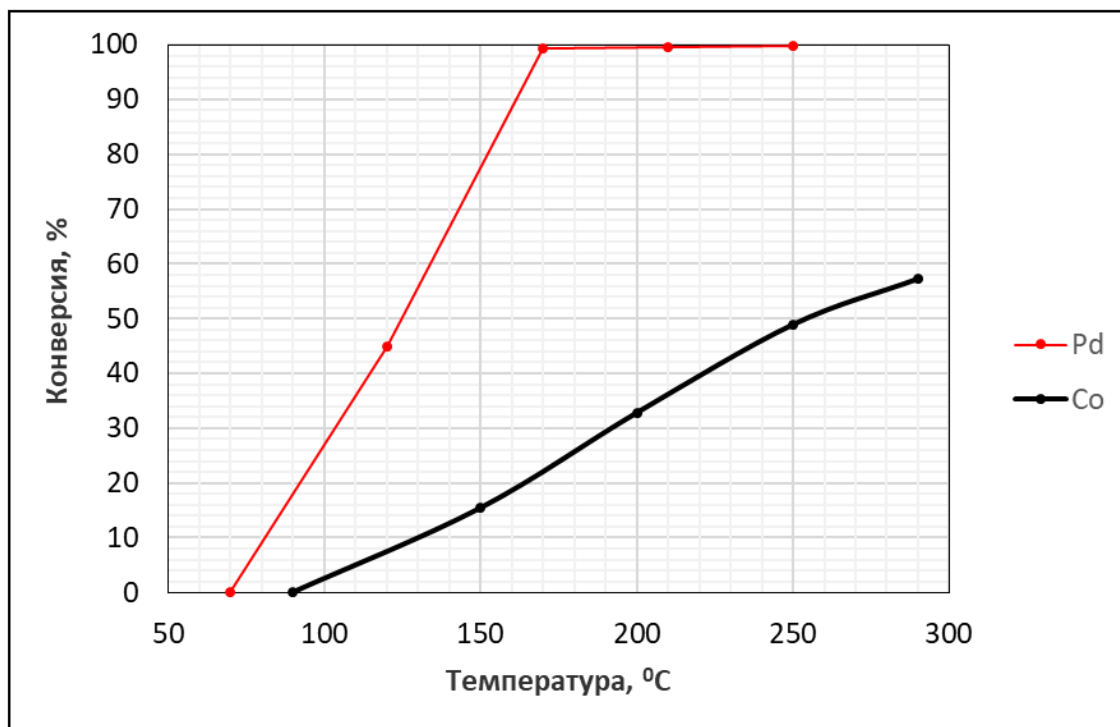


Рисунок 6.4.6. Зависимость конверсии СО до СО₂ от температуры на кобальтированном ВПЯМ 0,5 масс% (толщина покрытия 2 мкм) и палладированном ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

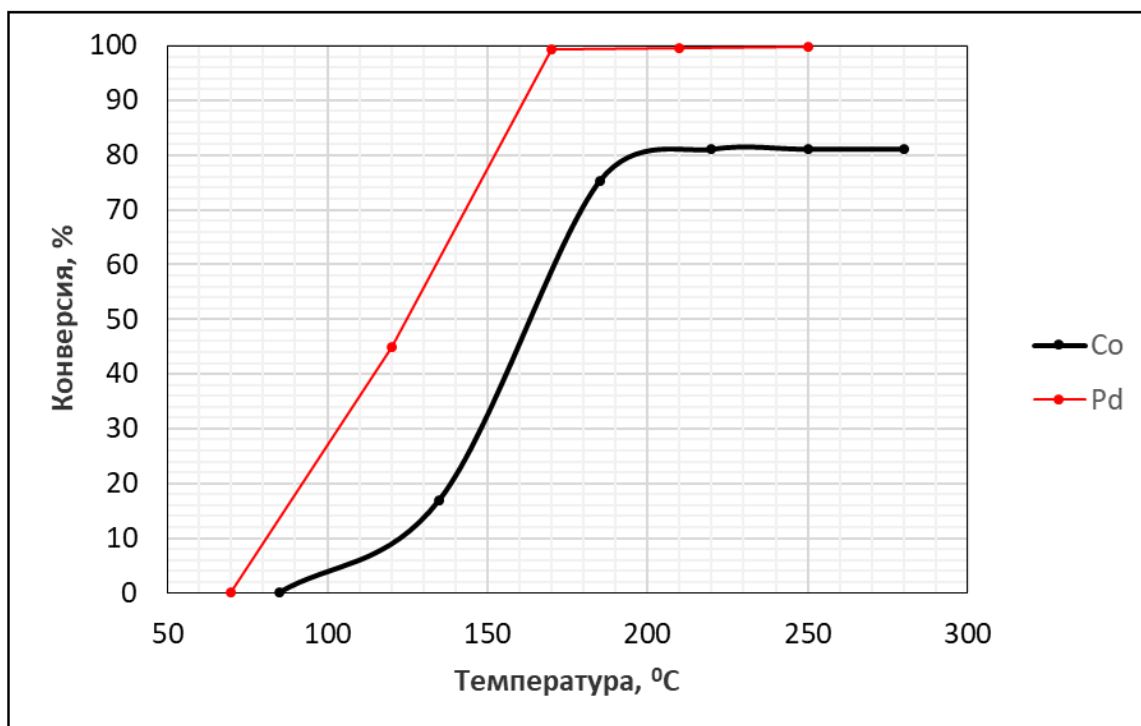


Рисунок 6.4.7. Зависимость конверсии СО до СО₂ от температуры на кобальтированном ВПЯМ 3 масс%(толщина покрытия 10 мкм) и палладированном ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

Из литературных данных известно [29], что для защиты кобальта от окисления возможно использование оксида церия. На керамическую подложку перед химической металлизацией был нанесен оксид церия путём пропитывания солью церия, с последующим разложением до оксида при повышенной температуре. На полученном таким образом образце конверсия составила 99% (Рис. 6.4.8.), в ходе испытания данные образцы не окислялись и при последующем их использовании не теряли своих каталитических свойств.

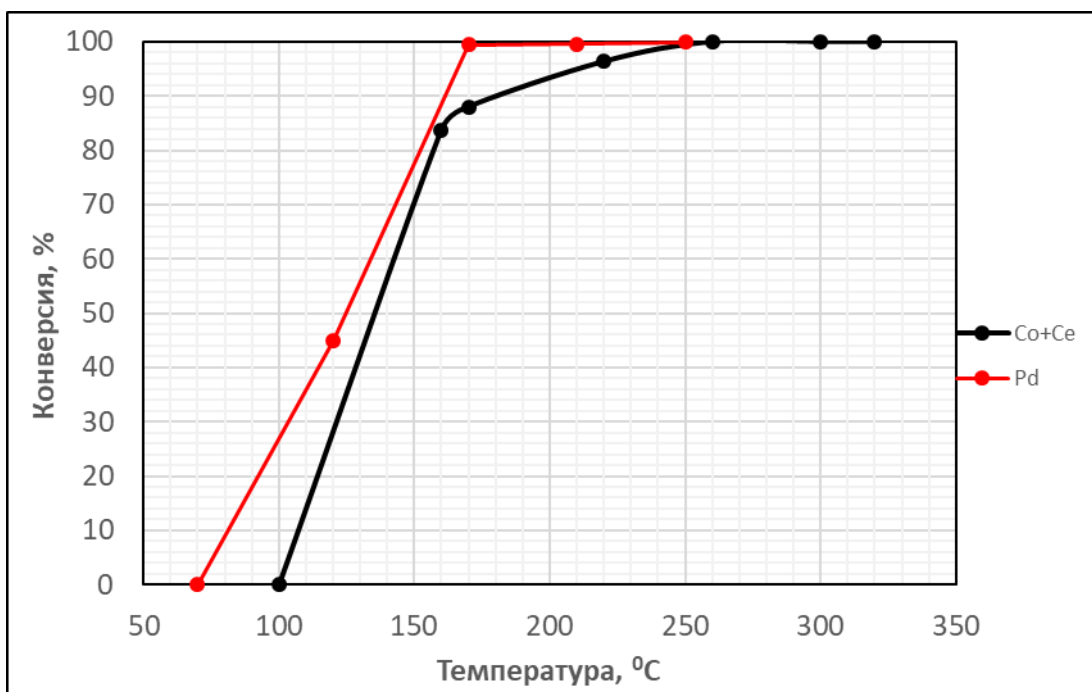


Рисунок 6.4.8. Зависимость конверсии CO до CO₂ от температуры на предварительно модифицированном оксидом церия кобальтированном ВПЯМ (толщина покрытия 2 мкм) и палладированном ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

Таким образом, ВПЯМ с химически осажденным Co по разработанной нами технологии может с успехом заменить палладированные ВПЯМ.

Выводы

1. Установлено влияние линейной скорости потока при химической металлизации на равномерность распределения осадка металла внутри ВПЯМ.
2. Показано, что температурный режим спекания корундовой керамики влияет на скорость последующей металлизации керамического ВПЯМ. Определена оптимальная температура спекания 1450 °С.
3. Выявлено, что обработка поверхности корундовой керамики в уайт-спирите перед травлением приводит к увеличению скорости ее последующей металлизации.
4. Предложен технологический процесс предварительной подготовки поверхности корундовой керамики перед металлизацией (Pd, Cu, Co, Ag, Ni), включающий обработку уайт-спиритом, травление в смеси плавиковой и серной кислот и обработку в палладиевом активаторе, с последующей акселерацией, позволяющий получать сплошные, мелкокристаллические, обладающие хорошей адгезией покрытия с высокой каталитической активностью.
5. Разработан процесс металлизации ВПЯМ с высокой каталитической активностью для разложения озона с использованием раствора высокоскоростного химического серебрения, содержащего в качестве комплексообразующего лиганда ОЭДФ при следующем содержании компонентов: $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ – 1,5-2,5 г/л; глюкоза – 51-55 г/л; ОЭДФ – 1,5-2,5 г/л.
6. Показано, что нанесение на поверхность ВПЯМ оксида церия перед химическим кобальтированием позволяет достичь каталитической активности в процессе конверсии CO до CO_2 и срока службы, сравнимых с палладиевыми катализаторами.
7. Разработаны процессы получения металлизированных ВПЯМ с высокой каталитической активностью для конверсии CO до CO_2 путем химического осаждения на их поверхность меди, никеля и кобальта.

Список литературы

1. Международная шкала ядерных событий (ИНЕС). Руководство для пользователей / Пер. с англ. и ред. Жука Ю.К. МАГАТЭ. Вена. 2001. 88 с
2. Огородников Б.И. Физико-химические характеристики радиойода в атмосфере после аварии на Чернобыльской АЭС // Атомная техника за рубежом. 1999. № 11. С.3-12.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338–03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест». – 2003.
4. Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н., Шалыгина И.Ю. Статистические методы прогноза максимальных суточных концентраций приземного озона в Москве // Информационный сборник № 36. – 2009. – С. 153–162.
5. Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Филимонова И.В. Блочные катализаторы дожигания углеводородов и монооксида углерода на основе высокопористых ячеистых материалов // ЖПХ. 1997. Т.70. №1. С.105-110.
6. Method of preparing cellular materials: пат. 2191658 США. № US2191658; заявл. 22.01.1938; опубл. 27.02.1940.
7. Анциферов В.Н., Беклемышев А.М., Гилев В.Г., Порозова С.Е., Швейкин Г.П. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.262с.
8. Способ получения серебряного катализатора на пористом носителе: Патент РФ. № 2578601; заявл. 24.02.2015; опубл. 27.03.2016.
9. Катализаторы, содержащие серебро, получение таких катализаторов и их применение: Патент РФ. № 2578601; заявл. 05.05.2004; опубл. 10.01.2009.
10. Rollins, H. W., Lin F., Johnson J., MaJ.-J., LiuJ.-T., TuM.-H., DesMarteau D. D., Sun Y.-P.. Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 8031–8036.
11. Siiman, O., Burshteyn A. Preparation, Microscopy, and Flow Cytometry with Excitation into Surface Plasmon Resonance Bands of Gold or Silver

Nanoparticles on Aminodexan-Coated Polystyrene Beads // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – № 42. – P. 9795–9810.

12. Гаспарян М.Д. Керамические высокопористые блочно-ячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным платиновым активным слоем / Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Розенкевич М.Б., Пак Ю.С., Сумченко А.С., Букин А.Н. // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 7-8. С. 49-54.

13. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 127 с.

14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.

15. Филимонова И.В. Структурообразование и свойства высокопористого блочного катализатора окисления молекулярного водорода: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Пермь, 1998. 16 с.

16. Состав для изготовления пористого проницаемого керамического материала с высокой термостойкостью: пат. 2101259 Рос. Федерация. № 96118080/03; заявл. 11.09.1996; опубл. 10.01.1998.

17. Порозова С.Е. Разработка процессов получения и формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе оксидных природных соединений: (к.х.н.). - Пермь, 2005. - 16 с.

18. Мазной, А.С. Пористая металлокерамика СВС для блочных каталитических систем / А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, А.В. Восмерилов, Я.Е. Барбашин // Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (г. Томск, 21-24 ноября 2011 г.). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - С.47 - 49.

19. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение, 1977. 80 с.

20. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, 1985, 103с.

21. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков — Мн.: Беларусь, 1987. — 176 с.
22. Малахов А.И., Тютин К.М., Цупак Т.Е. Коррозия и основы гальваностегии. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Химия, 1987. - 208 с.
23. Таиров, Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов: учебник. / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. – СПб.: Лань, 2002.
24. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов: пат. 2571875 Рос. Федерация. № 2014153629/03; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.12.2015.
25. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие соединения углеродных наноструктур: синтез и свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 149-166.
26. Рейнхард Ф. Непрерывное изготовление керамической массы для носителя катализатора. Chemic - Technik, 1976. 97 с.
27. Способ изготовления высокопористого проницаемого керамического материала: а.с. 1728198 СССР. № 4726533; заявл. 03.07.1989; опубл. 23.04.1992.
28. Гуляев А.П. Металловедение: Учебник для вузов. 6-е изд. М.: Металлургия, 1986, 544 с.
29. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 143 с.
30. Отто М. Современные методы аналитической химии. М: Техносфера, 2003, т.1 стр. 115.
31. Способ извлечения серебра из отработанных сорбентов, содержащих йод-129: пат. 2277599 Рос. Федерация. № 2004116098/02; заявл. 26.05.2004; опубл. 10.08.2006.
32. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985. - 289с.
33. Кудрявцев Н Т. Электрические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. - 351 с.

34. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Новоселов А.С. Керамический сверхкислотный высокопористый ячеистый катализатор для процесса восстановления 21,41,4-тринитробензанилида // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 6. С. 45-49.
35. Козлов А.И. Блочные ячеистые катализаторы в жидкофазных процессах восстановления и нитрования ароматических соединений: дис. ... докт. техн. наук. М., 2006. 348 с.
36. Gasparyan M.D., Grunskii V.N., Bepalov A.V., Popova N.A., Bagamyun T.A., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Arkhipushkin I.A. Ceramic High- Porosity Honeycomb Catalysts for the Oxidation of Hydrogen Isotopes with a Deposited Palladium Active Layer // Glass and Ceramics. 2015. V. 71. № 9. P. 320-323.
37. Weber C.F., Beahm E.C., Kress T.S. Models of iodine behaviour in reactor containments // Oak Ridge National Laboratory. Report ORNL/TM-12202. 107 p.
38. Дьяков М.В., Козлов А.И., Лукин Е.С. Комаров А.А., Меркин А.А. Селективное восстановление оксидов азота аммиаком на блочном ячеистом катализаторе // Стекло и керамика. 2004. № 3. С. 20-21.
39. Козлов А.И., Збарский В.Л., Грунский В.Н., Ильин А.С., Комаров А.А. Жидкофазное восстановление нитробензола на блочных ячеистых катализаторах // Химическая промышленность сегодня. 2005. №3. С. 14-17.
40. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразных радиоактивных и вредных веществ: пат. 2474558 Рос. Федерация. № 2010149294/03; заявл. 02.12.2010; опубл. 10.02.2013.
41. Петрова Т.П., Рахматуллина И.Ф., Шапник М.С. // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 4. С. 410–413.
42. Петрова Т.П. Химические покрытия / Соросовский образовательный журнал №11, стр.57-62, 2000
43. Магомедбеков Э.П., Козлов А.И., Кезиков А.Н., Грунский В.Н.,

Ревина А.А. Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц палладия и их каталитические свойства // Тез. конф. "Прикладные аспекты химии высоких энергий". М. 2004. С.63-64.

44. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Л.: Машиностроение, 1984.- 86 с.

45. Сазонов А.Б., Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П. Зонная структура твердых растворов изотопов водорода в палладии при низких температурах // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. №2. С. 284-290.

46. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение. 1977, 96 с.

47. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления и очистки газов: пат. 2470708 Рос. Федерация. № 2011102737/04; заявл. 25.01.2011; опубл. 27.12.2012.

48. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления водорода для устройств его пассивной рекомбинации: пат. 2486957 Рос. Федерация. № 2011153119/04; заявл.23.12.2011; опубл. 10.07.2013.

49. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Дроздова Н.В., Давыдов Д.Ю., Лабко В.С. Сорбция ионов цезия композиционными сорбентами на основе трепела и ферроцианидов меди (II) и никеля (II) // Материалы V Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции (в процессах переработки минерального сырья) ISSE-2012. Владивосток. 2012. С. 35-38.

50. Учебное пособие-справочник / Под редакцией д. т. н., проф. В. Д. Евдокимова. – Одесса Николаев: Изд-во НГГУ им. Петра Могилы, 2005. – 352 с.

51. Электролит для бесподслоного осаждения медных покрытий на изделия из коррозионно нестойких металлов: пат. 034147В1 РБ. № ЕА034147В1; заявл. 06.07.2018; опубл. 30.12.2019.

52. Способ нанесения медного покрытия на полиэфирэфиркетон: пат. 2017134194А Рос. Федерации. № RU2671988С1; заявл. 02.10.2017; опубл. 08.11.2018.

53. Способ лазерного осаждения меди на поверхность диэлектрика: пат. 2011141913/07А Рос. Федерации. № RU2474095С1; заявл. 11.10.2011; опубл. 27.01.2013.

54. Способ получения медных гальванических покрытий, модифицированных наночастицами электроэрозионной меди: пат. 2015131035А Рос. Федерации. № RU2612119С2; заявл. 27.07.2015; опубл. 02.03.2017.

55. Способ лазерного осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика: пат. 2012122910/07А Рос. Федерации. № RU2492599С1; заявл. 04.06.2012; опубл. 10.09.2013.

56. Способ создания медных покрытий с развитой поверхностью: пат. 2015138512А Рос. Федерации. № RU2613553С2; заявл. 09.09.2015; опубл. 17.03.2017.

57. Способ утилизации отработанного медно-аммиачного раствора: пат. 2016100752А Рос. Федерации. № RU2622072С1; заявл. 11.01.2016; опубл. 09.06.2017.

58. Способ электролитического осаждения медных покрытий: пат. 2016125781А Рос. Федерации. № RU2630994С1; заявл. 28.06.2016; опубл. 15.09.2017.

59. Способ металлизации отверстий многослойных печатных плат: пат. 2010124761/07А Рос. Федерации. № RU2447629С2; заявл. 16.06.2010; опубл. 10.04.2012.

60. Композиция для нанесения металлического покрытия посредством электролитического осаждения, содержащая выравнивающий агент: пат. 2012157535/05А Рос. Федерации. № RU2603675С2; заявл. 01.06.2010; опубл. 27.11.2016.

61. Способ получения медьсодержащих нанокатализаторов с развитой поверхностью: пат. 2013144809А Рос. Федерации. № RU2611620С2; заявл. 04.10.2013; опубл. 28.02.2017.

62. Kenzo Munakata,, Такааки Ваџима, Кеисуке Нара, Коhei Wada, Yohei

Shinozaki, Kenichi Katekari, Kazuhiro Mochizuki, Masahiro Tanaka, Tatsuhiko Uda. Oxidation of hydrogen isotopes over honeycomb catalysts // Journal of Nuclear Materials 2011. V 417. P. 1170-1174.

63. Гольцов В.А., Латышев В.В., Волков А.В. Диффузионный фильтр изотопов водорода // Атомная энергия. 1982. Т. 52, № 2. С. 135.

64. Method of and filter for removing tritium from inert gases: пат. 3848067 США. № US3848067 А; заявл. 12.06.1972; опубл. 12.11.1974.

65. Раствор для химического серебрения медных сплавов: пат. 2012118691/02А Рос. Федерации. № RU2499082С1; заявл. 04.05.2012; опубл. 20.11.2013.

66. Состав для химического серебрения: пат. 2018100981А Рос. Федерации. № RU2689340С1; заявл. 10.01.2018; опубл. 27.05.2019.

67. Раствор для химического серебрения медных сплавов и способ его получения: пат. 2016114808А Рос. Федерации. № RU2625149С1; заявл. 15.04.2016; опубл. 11.07.2017.

68. Пирофосфатно-аммонийный электролит контактного серебрения: пат. 2017123427А Рос. Федерации. № RU2661644С1; заявл. 03.07.2017; опубл. 18.07.2018.

69. Способ получения электрохимического серебряного покрытия: пат. 2015117314/02А Рос. Федерации. № RU2599471С1; заявл. 06.05.2015; опубл. 10.10.2016.

70. Электролит серебрения: пат. 2019100591А Рос. Федерации. № RU2702511С1; заявл. 10.01.2019; опубл. 08.10.2019.

71. Козлов А.И., Збарский В.Л., Грунский В.Н. Блочные ячеистые катализаторы и перспективы их использования в химии и технологии нитросоединений: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. 119 с.

72. Катализатор для химических процессов, например конверсии аммиака, окисления углеводородов, диоксида серы, очистки выхлопных газов: пат. 94042084А Рос. Федерации. № RU2069584С1; заявл. 24.11.1994; опубл.

27.11.1996.

73. Способ приготовления катализатора для окисления углеводородсодержащих газов: пат. 2000105310/04А Рос. Федерации. № RU2175264С1; заявл. 03.03.2000; опубл. 27.10.2001.

74. Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Матюнин В.М. и др.; Под ред. Г.П. Фетисова — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. шк., 2005. — 862 с

75. Герасименко А.А., Микитюк В.И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий. 1980. - 111 с.

76. Способ нанесения никелевого покрытия на стальные и медные детали в электролите никелирования: пат. 2011139055/02А Рос. Федерации. № RU2489525С2; заявл. 23.09.2011; опубл. 10.08.2013.

77. Способ утилизации отработанного раствора химического никелирования: пат. 2011131509/02А Рос. Федерации. № RU2481421С2; заявл. 28.07.2011; опубл. 10.05.2013.

78. Раствор для химического осаждения композиционных никелевых покрытий: пат. 2013121650/02А Рос. Федерации. № RU2524462С1; заявл. 08.05.2013; опубл. 27.07.2014.

79. Электролит никелирования: пат. 2011112951/02А Рос. Федерации. № RU2449063С1; заявл. 05.04.2011; опубл. 27.04.2012.

80. Способ химического никелирования и раствор для его осуществления: пат. 2013155748/02А Рос. Федерации. № RU2544319С1; заявл. 17.12.2013; опубл. 20.03.2015.

81. Способ получения никелевого покрытия на стекле: пат. 2014133336/03А Рос. Федерации. № RU2572859С1; заявл. 12.08.2014; опубл. 20.01.2016.

82. Способ химического нанесения покрытий из сплава никель-фосфор: пат. 2015128837/02А Рос. Федерации. № RU2592654С1; заявл. 16.07.2015; опубл. 27.07.2016.

83. Раствор для химического осаждения никелевых покрытий: пат.

2013121651/02А Рос. Федерации. № RU2516188С1; заявл. 08.05.2013; опубл. 20.05.2014.

84. Способ нанесения химического никелевого покрытия на полиэфирэфиркетон: пат. 2017134197А Рос. Федерации. № RU2656233С1; заявл. 02.10.2017; опубл. 04.06.2018.

85. Способ электрохимического получения композиционного никелевого покрытия с квазикристаллическими частицами: пат. 2011150538/02А Рос. Федерации. № RU2478739С1; заявл. 13.12.2011; опубл. 10.04.2013.

86. Способ получения блестящих никелевых покрытий: пат. 2014149937/02А Рос. Федерации. № RU2583569С1; заявл. 10.12.2014; опубл. 10.05.2016.

87. Способ электрохимического нанесения никелевого покрытия: пат. 2016104564А Рос. Федерации. № RU2626700С1; заявл. 10.02.2016; опубл. 31.07.2017.

88. Садаков Г.А.; Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. — 288 с.

89. Алой А.С., Баранов С.В., Логунов М.В., Слюнчев О.М., Харлова А.Г., Царицына Л.Г. Источники γ -излучения с цезием-137 (свойства, производство, применение). Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП "ПО "Маяк", 2013. 232 с.

90. Method for the preparation of a cesium-separating sorbent: пат. 6046131А США. № 09/136,044; заявл. 18.08.1998; опубл. 04.04.2000.

91. Горбунова К. М. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования. М.: Наука. 1974. - 220с.

92. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.І. М.: Высшая школа, 1976. 368 с.

93. Способ нанесения кобальта и хрома на детали из никелевых сплавов: пат. 2010109515/02А Рос. Федерации. № RU2419677С1; заявл. 16.03.2010; опубл. 27.05.2011.

94. Состав для химического осаждения кобальта: пат. 2001114694А Рос.

Федерации. № RU2198242C1; заявл. 31.05.2001; опубл. 10.02.2003.

95. Гелис В.М., Магомедбеков Э.П., Очкин А.В. Химия радионуклидов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 188 с.

96. Barrer R.M., McCallum N. Hydrothermal chemistry of silicates. Part IV. Rubidium and cesium aluminosilicates // Journal of Chemical Society London. 1953. V. 1466. P.4029–4035.

97. Mukerji J., Kayal P.B. Reaction of CsNO₃ and RbNO₃ with Natural Aluminosilicates // Material Research Bulletin. 1975. V.10. P.1067-1069.

98. Shin J.M., Park J.J., Song K.- Ch. Cesium Trapping Characteristics on Fly Ash Filter According to Different Carrier Gas / Proceedings of Intern. Conf. "Global'07". Boise, Idaho, USA. 2007. P.610-614.

99. Баронов Г.С., Калинин А.А., Коробцев С.В., Фатеев В.Н. Влияние процессов естественной конвекции на параметры пассивного каталитического рекомбинатора водорода // Тр. 4-ой Российской национальной конф. по теплообмену. М.: 2006. Т.1. С. 155-159.

100. Method of making porous ceramic articles: пат. 3090094 США. № US3090094 А; заявл. 21.02.1961; опубл. 21.05.1963.

101. Schmid, G. Chemical synthesis of large metal clusters and their properties // Nanostruct. Mater. – V. 6. – № 1–4. – 1995. – P. 15–24.

102. Материалы 4-й всероссийской практической конференции "Технологии ремонта, восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций", С-Пб, 16-18 апреля 2002, с.136-140.

103. Воюцкий С. С, Курс коллоидной химии, 2 изд., М.: Наука, 1975, 451с.

104. Макаров Н. А., Свердлик В. Л. Композиционный материал системы корунд – диоксид циркония – спекающая добавка // Стекло и керамика. 2005. №11. С. 16-18.

105. Макаров Н. А., Евтеев А. А., Лемешев Д. О., Житнюк С. В. Керамика в системе ZrO₂ – Al₂O₃ с добавками эвтектических составов // Стекло и

керамика. 2011. №8. С. 23-27.

106. Андрианов Н. Т., Беляков А. В., Власов А. С., Гузман И. Я., Лукин Е. С., Мальков М. А., Мосин Ю. М., Скидан Б. С.. Химическая технология керамики. Под ред. Гузмана И. Я.. Учебное пособие. М.: 2004. 195 с.

107. Немец И.И., Семченко Г.Д. Существующие способы получения пористых керамических материалов.; Сб.тр. МИСИ и Белгородского технол. Инст., М.,1976, вып. 23, с. 166-174.

108. Norton F.H. Manufacturing and Usage of light-weight Refractories in USA. – The Refr. Journ., 1936, №2, p. 59-65.

109. Анциферов В. Н., Филимонова И. В., Фионов А. В. Поверхностные свойства покрытия из гамма-оксида алюминия на высокопроницаемых ячеистых материалах // Кинетика и катализ. – 2002. Т. 43, No 5. – С. 788–793.

110. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение. 1983, 101с.

111. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. — 288 с.

112. ЦОТАВИА, ЗАО. Межотраслевые правила по охране труда при нанесении металлопокрытий ПОТ РМ-018-2001. М.: Деан, 2002, 95 с.

113. Мельников П. С. и др. Технологию осаждения электролитического сплава золото — серебро — медь./П. С. Мельников,. К. Н. Любимова, Т. Н. Валиева. Казань,. ЦНТИ, 1964. 12 с.

114. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтровсорбентов для улавливания газообразного радиоактивного цезия: пат. 2569651 Рос. Федерация. № 2014123225/03; заявл. 09.06.2014; опубл. 27.11.2015. ГОСТ Р 54443-2011. Сорбенты йодные для атомных электростанций. Метод определения индекса сорбционной способности.

115. Гаспарян М.Д., Магомедбеков Э.П., Обручиков А.В., Меркушкин А.О., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Попова Н.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Осипенко А.Г. Улавливание метилйодида на керамических

высокопористых блочно-ячеистых сорбентах в инертной среде // Химическая промышленность сегодня. 2015. № 4. С. 34-42.

116. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М., Metallurgia, 1974. 560 с.