

УДК 621.357.1

**АДСОРБЦІЙНА ПОВЕДІНКА ДЕЯКИХ РЕЧОВИН
З КАРБОНІЛЬНИМИ ГРУПАМИ ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ
В ЕЛЕКТРОЛІТАХ БЛИСКУЧНОГО ОЛОВ'ЯНУВАННЯ****Смик А. О., Ткаченко О. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Вивчити вплив органічних сполук, що містять карбонільні групи, на будову подвійного електричного шару та спробувати пояснити ефект утворення блиску на металевих осадах електролітичного олова.

Методика. Імпедансні вимірювання ємності подвійного шару та апробація електролітів за допомогою комірки Хулла.

Результати. Такі речовини, як ацетилацетон, діацетил та ацетооцтовий ефір в кислих електролітах олов'янування дають блискучі осади. Було виявлено їх слабку адсорбційну здатність, що зумовлена недовгими жирними радикалами. Таким чином відома теорія про необхідність утворення потужних щільних адсорбційних шарів для отримання блискучих осадів металу, в даному випадку не реалізується.

Наукова новизна. Зроблений головний висновок, що блискучі осади металевого олова можна отримати не за рахунок утворення густих, щільних адсорбатів, а й за рахунок комплексних дій щільних та розріджених часток адсорбатів.

Практична значимість. Проведені дослідження дають змогу використовувати більш дешеві та ефективніші електроліти олов'янування в умовах промислового виробництва.

Ключові слова: електроліт олов'янування, ацетилацетон, діацетил, ацетооцтовий ефір, поверхнева активність, адсорбція, ізотерма Фрумкіна

Традиційно в якості електролітів використовують лужні та кислі розчини. Лужні електроліти, де деполаризація металу перебігає із комплексної похідної, мають високу розсіювальну здатність, але самі осади мають матову поверхню і пайка по ним, навіть по свіжоосаджених виробках ускладнена. До того, лужні електроліти досить не продуктивні і швидкість осадження металів в них повільна [1].

Якісна пайка контактів можлива лише з кислих електролітів, що дають блискучі металеві осади олова.

Проблемою металевих осадів олова є дуже негативне явище зростання тонких «голок» металу, що можуть досягати довжини декількох метрів. Такі «голки» – віскери можуть пробивати радіопристрій та закорочувати різні електричні ланцюги. Природа появи таких віскерів ще з'ясовується, але було помічено, що олово разом з похідними цинку, дуже пришвидшує появу віскерів.

Постановка завдання

Вивчити вплив органічних сполук, що містять карбонільні групи, на будову подвійного електричного шару та спробувати пояснити ефект утворення блиску на металевих осадах електролітичного олова. Підібрати електроліт олов'янування, що даватиме блискучі осади металічного олова.

Блискучі осади олова, як правило, повільно гальмують зростання віскерів, але повністю усунути негативне явище «голок» не здатні [2].

Об'єктами нашого дослідження були розчини формаліну, ацетилацетону, діацетилу та ацетооцтового ефіру в розчинах 2Н сульфатної кислоти. Використовувався ртутний крапаючий електрод, міст змінного струму.

Для розчинів використовували кислоту категорії «х.ч.», інші хімікати мали таку саму категорію чистоти. Деякі розрахунки з метою визначення головних параметрів, наприклад, відносної адсорбати θ , нами виконувались із застосуванням ізотерми Фрумкіна [3]:

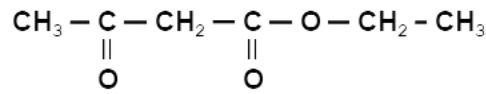
$$B = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta),$$

де C – об'ємна концентрація домішки, B – константа адсорбційної рівноваги, що залежить від потенціалу електроду.

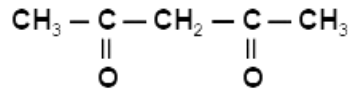
Формалін, як і очікувалось, майже не адсорбується, криві фону з формалін майже не відрізняються від «чистої» фондової кривої.

Ацетилацетон має певні адсорбційні властивості і невеликий анодний пік адсорбційні - десорбції. Якщо речовини, що адсорбується на електродах сильно, мають значення максимальної ємності 4-5 мкФ/см², то для ацетилацетона це значення – 10,98 мкФ/см². Така величина є дуже важливою, тому що свідчить про наявність диполей води і приелектродному шарі. Тобто адсорбційна плівка неоднорідна і може бути «пробита» іоном-деполяризатором досить легко.

Адсорбція ацетооцтового ефіру представлена на рисунку. Сама молекула ефіру відрізняється від ацетилацетону, наявністю групи -O-CH₂-CH₃ замість радикалу -CH₃ і ацетилацетоні:



ацетооцтовий ефір;



ацетил ацетон.

С-Е залежність представлена на рисунку. Можна зробити висновок, що адсорбція ефіру значно сильніша. Взаємодія між адсорбованими молекулами значно сильніша в порівнянні з ацетилацетоном – піки десорбції-адсорбції гостріше та вищі. Значення параметра $C = 8,46 \text{ мкФ/см}^2$, що свідчить про наявність більш густої плівки на електроді, хоч тут і є адсорбція води.

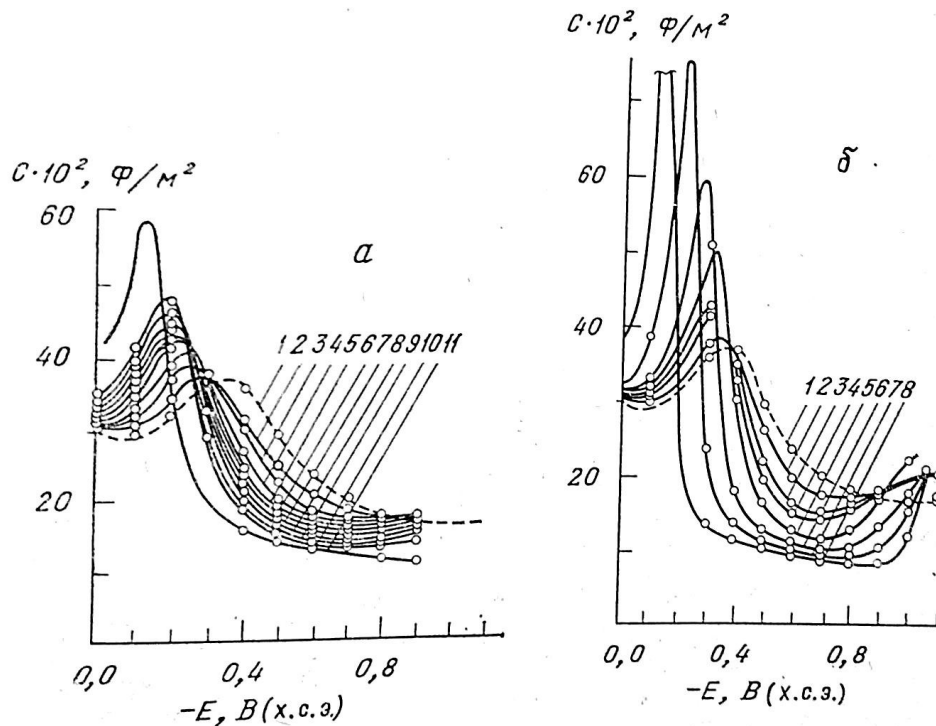


Рисунок. Криві диференціальної ємності ртутного електрода: в розчині 2Н Н₂SO₄ і з домішками ацетилацетону (а) і ацетооцтового ефіру (б), наступних концентрацій, М: а) 1-0,0; 2-1·10⁻²; 3-2·10⁻²; 4-3·10⁻²; 5-4·10⁻²; 6-5·10⁻²; 7-6·10⁻²; 8-·10⁻²; 9-8·10⁻²; 10-1·10⁻¹; 11-4·10⁻¹; б) 1-0,0; 2-5·10⁻³; 3-1·10⁻²; 4-2·10⁻²; 5-4·10⁻²; 6-8·10⁻²; 7-1,6·10⁻¹; 8-3,2·10⁻¹

В практичному електролізі домішки формаліна в розчині SnSO₄ + H₂SO₄ не дають помітного впливу на якість осадів Sn. Вони мають губчасту структуру, блиску на

них немає. Коли в той же самий розчин додається суміш формаліна і ацетилацетону, осад олова стають блискучими, але не одразу, а після 1-3 діб витримки в електроліті.

Таке явище може бути зумовлене реакцією взаємодії між ацетил ацетоном та формаліном з утворенням проміжної сполуки, що і є сильним блискоутворювачем. На користь такого твердження свідчать криві ємності подвійного шару в суміші ацетилацетон-формалін. Крива ємності розташована значно нижче, ніж для «чистих» ацетилацетона окремо та формаліна окремо.

Ацетооцтовий ефір сам по собі є блискоутворювачем та дає блискучі осад олова в діапазоні струму від 1 до 5 А/дм².

В промисловому електролізі, як правило, в електролітах використовують ще один компонент-змочувач. Це похідні поліетиленгліколей і мають технічні назви: ДС-10, ОП-10 і т.п. Домішка адсорбується в широкому діапазоні потенціалів, але їх плівка не дуже щільна. Скоріше всього, такі домішки дають можливість витискувати з поверхні електродів надлишки блискоутворюючих домішок і цим запобігають крихкості осадів олова.

Результати досліджень

Експериментальні данні по ртутному крапаючому електроді демонструють зменшення диференціальної ємності подвійного електричного шару до 17 мкФ/см² для ацетилацетону (0,1М розчин в 2N сульфатної кислоти) і до 11-12 мкФ/см² для ацетооцтового ефіру (0,1М в 2N сульфатної кислоти).

Діапазон потенціалів максимальної адсорбції цих сполук знаходиться в зоні 0,6-0,7 В (Х.С.Е) для ацетилацетону та 0,65-0,75 В (Х.С.Е.) для ацетооцтового ефіру.

Можна зробити висновок, що адсорбція ефіру значно сильніша. Взаємодія між адсорбованими молекулами значно сильніша в порівнянні з ацетилацетоном – піки десорбції-адсорбції гостріше та вищі.

На базі наведених результатів нами пропонується використання електроліту олов'янування наступного складу:

Олово сірчаноокисле SnSO ₄	40-60 г/л
Сульфатна кислота H ₂ SO ₄	100-120 г/л
Формалін технічний CH ₂ O	4-6 мл/л
Синтанол ДС-10	2-3 г/л
Ацетилацетон	2,5-3,5 мл/л

Режим роботи такого електроліту: густина струму 2-3 А/дм², температура 15-20°C, вихід за струмом 95-98 %.

Сьогодні на підприємствах, зазвичай, використовують електроліти олов'янування наступного складу:

Сульфатна кислота H ₂ SO ₄	160-200 г/л
Олово Sn ²⁺	15-30 г/л
Добавка STH Zusatz	30-60 мг/л
Добавка Sulfotech SP Zusatz	30-80 мг/л

Режим роботи такого електроліту: густина струму 2-3 А/дм², температура 15-20°C, вихід за струмом 95-98 %.

Електроліти працюють за однакових умов та дають приблизно однієї якості осади металічного олова, але електроліт з органічними добавками, який ми рекомендуємо є економічного вигіднішим.

Вартість компонентів електролітів олов'янування

№	Назва компоненту	Вартість компоненту, грн./кг
1	Олово сірчаноокисле SnSO ₄	700
2	Сульфатна кислота H ₂ SO ₄	15
3	Формалін технічний CH ₂ O	20
4	Синтанол ДС-10	70
5	Ацетилацетон	1
6	Добавка STH Zusatz	587
7	Добавка Sulfotech SP Zusatz	587

Таким чином ми можемо зазначити, що приблизна вартість електроліту із добавками STH Zusatz та Sulfotech SP Zusatz становить приблизно 42 грн./л, а електроліт олов'янування з органічними домішками – 36 грн./л, що майже на 15% зменшить затрати на електроліт.

Висновки

Такі речовини, як ацетилацетон, діацетил та ацетооцтовий ефір в кислих електролітах олов'янування дають блискучі осади. Було виявлено їх слабку адсорбційну здатність, що зумовлена недовгими жирними радикалами. Таким чином відома теорія про необхідність утворення потужних щільних адсорбційних шарів для отримання блискучих осадів металу, в даному випадку не реалізується.

Запропоновано електроліт олов'янування з добавками формаліну та ацетил ацетону для технологічного застосування. Такий електроліт дає осади металічного

олова, які не поступають за властивостями осадам, які сьогодні отримують з більш дорогих електrolітів на заводах.

Список використаних джерел

1. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцование / Ильин В. А. – Л. : «Машиностроение», 1977. – 95 с.
2. Егоров Л. Паяные соединения. Проблема вискоеров Sn-покрытий выводов компонентов / Л. Егоров // изд. АО «РИЦ ТЕХНОСФЕРА», выпуск #3, – 2011.
3. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. – М. : Высш. шк., 1987. – 295 с.

References

1. Ylyn V. A. Tsynkovanye, kadmyrovanye, luzhenye and svyntsovanye / Ylyn V.A. – L. : «Mashynostoenye», 1977. – 95 p. (in Russian).
2. Egorov L. Payanye soedineniia. Problema vyskerov Sn-pokrytii vyvodov componentov / L. Egorov // ezd. AO «Ritz TECHNOSPHERE», issue # 3 – 2011 (in Russian).
3. Damascen B. B. Elektrokhimiya / Damascene B. B., Peter O. – M. : Vyssh. shk., 1987. – 295 p. (in Russian).

Адсорбционное поведение некоторых веществ с карбонильной группой и их использование в электролитах оловянирования

Смык А. О., Ткаченко А. В.

Киевский национальный университет технологии и дизайна.

Цель. Изучить влияние органических соединений, содержащих карбонильные группы, на строение двойного электрического слоя и попытаться объяснить эффект образования блеска на металлических осадках электролитического олова.

Методика. Импедансные измерения емкости двойного слоя и апробация электролитов с помощью ячейки Хулла.

Результаты. Такие вещества, как ацетилацетон, диацетил и ацетоуксусный эфир в кислых электролитах оловянирования дают блестящие осадки. Было выявлено их слабую адсорбционную способность, обусловленную недолгими жирными радикалами. Таким образом известная теория о необходимости образования мощных плотных адсорбционных слоев для получения блестящих осадков металла, в данном случае не реализуется.

Научная новизна. Сделан главный вывод, что блестящие осадки металлического олова можно получить не за счет образования густых, плотных

адсорбатов, но и за счет комплексных действий плотных и разреженных частиц адсорбата.

Практическая значимость. Проведенные исследования позволяют использовать более дешевые и эффективные электролиты оловянирования в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: электролит оловянирования, ацетилацетон, диацетил, ацетоуксусный эфир, поверхностная активность, адсорбция, изотерма Фрумкина

Adsorption behavior of some substances with carbonyl groups and their use in electrolytes brilliant tinning

Smyk A. O., Tkachenko A. V.

Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. To study the effect of organic compounds containing carbonyl groups, the structure of the electrical double layer effect and try to explain the formation of metallic gloss on electrolytic tin dwellings.

Methodology. Impedance measurement capacity double layer and electrolyte testing using cell Hull.

Finding. Substances such as Acetylacetone, diacetyl and acetoacetic ester in acidic electrolytes tining give shiny villages. It has been found their weak adsorption capacity, short-lived due fatty radicals. Thus known theory about the need for the formation of powerful solid adsorption layers for sediment shiny metal, in this case realized.

Originality. Made the main conclusion that shiny metallic tin precipitates can be obtained not by a thick, solid adsorbate, but also through complex actions dense and sparse adsorbate particles.

Practical value. Our studies allow you to use cheaper and more efficient electrolytes tining in industrial production.

Keywords: tining electrolyte, acetylacetone, diacetyl, acetoacetic ester, surface activity, adsorption, Frumkin isotherm