

С.В. Бик, О.Л. Берсірова, В.С. Кублановський

**КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ АНОДНОГО ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ-ПАСИВАЦІЇ СРІБЛА У РОЗЧИНІ ДИЦІАНОАРГЕНТАТНОГО КОМПЛЕКСУ**

Досліджено кінетику та механізм анодної поведінки срібла у розчині диціаноаргентату калію в умовах формування оксиду срібла (I). Проведено аналіз стаціонарних та нестаціонарних поляризаційних кривих, отримано основні кінетичні параметри та описано вірогідний механізм та кінетику процесу розчинення та пасивації срібла.

Оскільки останнім часом велика увага приділяється екологічно безпечним електролітам, однією з перспективних замінь ціанистих електролітів є боратно-фосфатно-карбонатний (БФК) електроліт на основі диціаноаргентатного комплексу, що не містить солей ціанідів. Робота такого електроліту є стабільною завдяки високій буферній ємності, йонній силі розчину, що забезпечує стійкість комплексних йонів срібла в об'ємі електроліту і у прикатодному шарі при електролізі.

Але незважаючи на переваги такого електроліту недоліком є пасивація срібних анодів, що є характерним і для інших електролітів на основі ціаноаргентатних комплексів [1, 4].

Метою цієї роботи було встановлення кінетики та механізму процесів анодного розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію, що є основою електроліту. При дослідженні використовували потенціостатичний та гальваностатичний методи; хроновольтамперометрію та циклічну вольтамперометрію.

Вивчення кінетики анодних процесів на сріблі проводили у розчинах диціаноаргентату калію. Вихідні розчини містили  $K[Ag(CN)_2]$ , моль·л<sup>-1</sup>: 0.015, 0.125, 0.25, 0.50. Величина рН складала  $8.5 \pm 0.1$ , температура розчину 20 °С.

Стаціонарні та нестаціонарні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПІ-50-1 із програматором ПР-8 у термостатованій комірці ЯСЕ-2. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою двокоординатного самописця ПДА-1.

Робочим електродом при знятті стаціонарних кривих була срібна пластинка площею 1 см<sup>2</sup>, на яку попередньо наносили шар електролітично осадженого срібла. Для отримання нестаціонарних поляризаційних кривих в якості робочого електроду застосовували платиновий дріт діаметром 1 мм, запаятий у скло, так само попередньо покритий шаром електролітичного срібла. Нестаціонарні поляризаційні залежності отримували у діапазоні швидкостей розгортки потенціалу від

$1 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  В·с<sup>-1</sup>. Як допоміжний електрод використовувалася платина. Всі вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлорид-срібного електроду порівняння.

Механізм анодної поведінки срібла досліджували шляхом аналізу стаціонарних поляризаційних кривих у координатах електрохімічної кінетики ( $\eta - f(\lg j_a)$ ). Графічним методом були визначені кінетичні параметри анодних процесів: тафелеві нахили лінійних ділянок поляризаційних кривих ( $b_a$ ), величини потенціалів і струмів, що характеризують кінетику реакцій, які протікають на границі поділу метал—розчин.

Як було встановлено нами раніше [1], у розчині диціаноаргентатного комплексу і відповідно у БФК електроліті сріблення спостерігається повна пасивація срібних анодів з утворенням світло-коричневого осаду. Пасивація срібла у розчині може мати фазову оксидну, сольову чи адсорбційну природу. Нами встановлено, що відсутність на сріблі явища перепасивації у розчині комплексної солі зумовлена утворенням тонкого, суцільного пасивуючого оксидного шару одновалентного срібла ( $Ag_2O$ ) з напівпровідниковими властивостями, пори якого при анодній поляризації звільняються від електроліту внаслідок електроосмотичного ефекту. Через відсутність електроліту в порах плівка для анодного струму стає майже непровідною. У розчині комплексу при подальшій поляризації не спостерігається утворення вищих оксидів чи виділення кисню [1].

Для більш повного уявлення процесів, що протікають на срібному електроді у розчині  $KAg(CN)_2$ , визначення кінетичних параметрів та встановлення механізмів процесів розчинення-пасивації срібла, що мають місце у диціаноаргентатних розчинах, нами були отримані стаціонарні і нестаціонарні поляризаційні криві, на основі яких визначені основні кінетичні параметри.

На рис. 1, а наведено стаціонарні поляризаційні криві срібла, отримані у розчинах  $KAg(CN)_2$ , в залежності від концентрації комплексу. На кри-

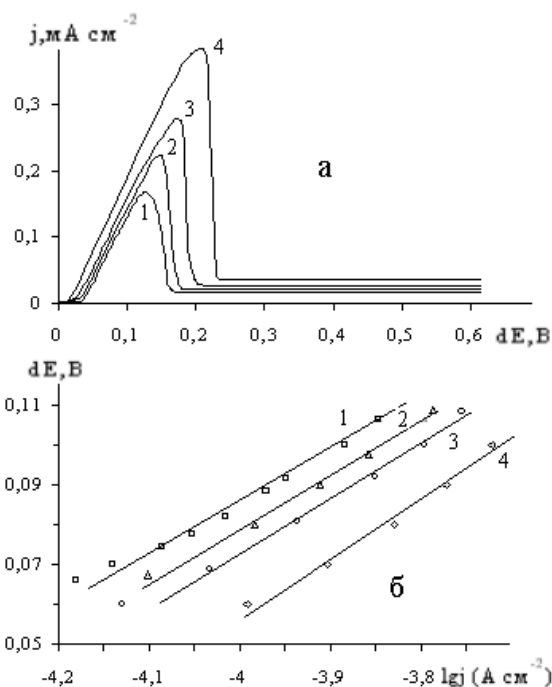


Рис. 1. Стаціонарні анодні криві на сріблі у розчині диціаноаргентату калію (а) та перебудовані у координатах електрохімічної кінетики (б). Концентрація, моль л<sup>-1</sup>: 1 — 0.015; 2 — 0.125; 3 — 0.25; 4 — 0.5.

вих чітко видно ділянку активного розчинення срібла з подальшою пасивацією, причому процесу виділення кисню не спостерігається.

Початкові ділянки стаціонарних поляризаційних кривих у тафелевих координатах дали прямі лінії, з нахилів яких були розраховані коефіцієнти переносу та струми обміну (рис. 1, б).

Результати розрахунків наведено в таблиці.

**Кінетичні параметри процесу розчинення срібла в розчині диціаноаргентату калію в залежності від концентрації комплексу**

C, моль·л <sup>-1</sup>	a <sub>a</sub>	b <sub>a</sub>	β	i <sub>0</sub> , А·см <sup>-2</sup>
0.015	0.54	0.118	0.50	2.65·10 <sup>-5</sup>
0.125	0.60	0.121	0.49	1.10·10 <sup>-5</sup>
0.250	0.58	0.123	0.48	1.90·10 <sup>-5</sup>
0.500	0.58	0.121	0.49	1.77·10 <sup>-5</sup>

Аналізуючи отримані значення струмів обміну, тафелевих нахилів, можна зробити висновок, що згідно з роботою [3] процес лімітується переносом першого електрону.

Коефіцієнт дифузії розраховували із рівняння стаціонарної дифузії:

$$i_{гр} = \frac{nFD C_0}{\delta}, \quad (1)$$

де  $i_{гр}$  — граничний струм;  $n$  — кількість електронів, що приймає участь у реакції;  $F$  — постійна Фарадея, Кл·моль<sup>-1</sup>;  $C_0$  — концентрація активного компонента в об'ємі розчину, моль·л<sup>-1</sup>;  $\delta = \sqrt{\pi Dt}$  — ефективна товщина дифузійного шару. Розрахований коефіцієнт дифузії склав  $D = 4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. Таке значення коефіцієнту дифузії відповідає дифузії йонів срібла через утворену плівку.

Залежність граничних струмів від концентрації комплексу срібла наведено на рис. 2. Як видно з рисунку, граничні струми змінюються прямопропорційно збільшенню концентрації комплексу срібла. Залежність  $j_{гр} - C_k$  не проходить через початок координат і має вигляд прямої. Відрізок, що відсікається на осі струмів, відповідає струму розчинення срібла в умовах відсутності йонів комплексу срібла.

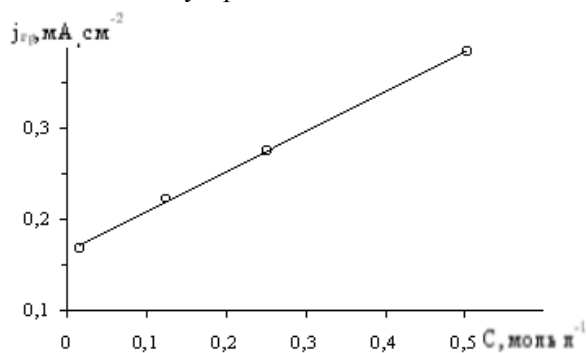


Рис. 2. Залежність густини граничного струму від концентрації комплексної солі.

Хроновольтамперограми, отримані при різних швидкостях задачі потенціалу (від 1·10<sup>-3</sup> до 2·10<sup>-1</sup>) для концентрацій 0.25 та 0.5 моль·л<sup>-1</sup>, наведені на рис. 3.

На всіх кривих чітко видно один пік струму розчинення. Потенціал піку із зростанням швидкості розгортки зсувається в додатній бік та залежить від швидкості розгортки, що свідчить про незворотність анодного процесу.

Значення струмів піку також збільшується із зростанням швидкості розгортки. Висота максимуму лінійно залежить від корня квадратного від швидкості розгортки потенціалу, що свідчить про дифузійну природу процесів, що його спричиняють. Аналіз залежностей  $j_p - \sqrt{v}$  (рис. 4) дозволяє зробити висновок про відсутність попередньої специфічної адсорбції (оскільки залежність прямує до нуля) [3].

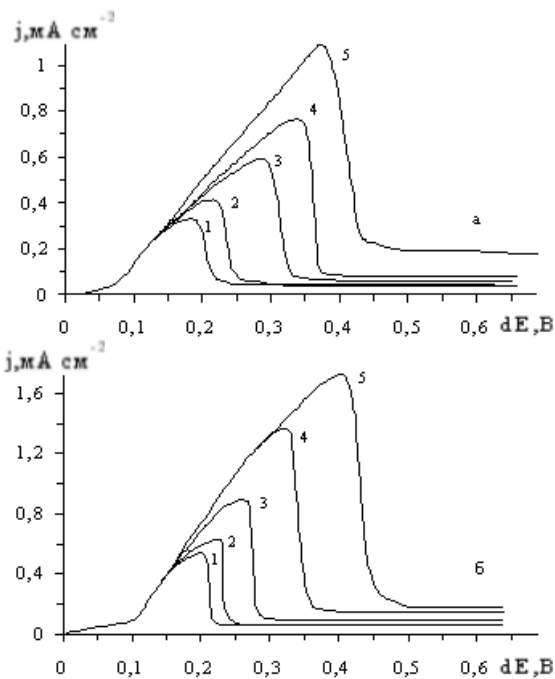


Рис. 3. Хроновольтамперограми, отримані на сріблі у 0.25 (а) та 0.5 М  $KAg(CN)_2$  (б). Швидкість розгортки,  $mV \cdot s^{-1}$ : 1 — 1; 2 — 2; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20.

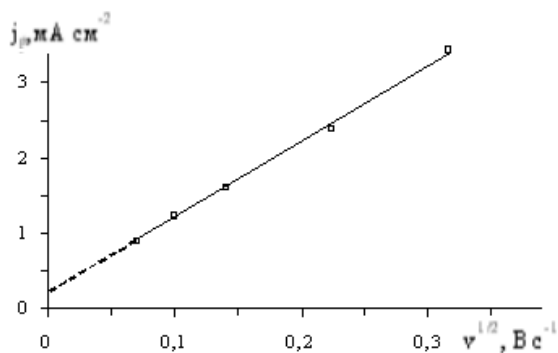


Рис. 4. Залежність густини струму піку від кореня швидкості задачі потенціалу. Концентрація  $KAg(CN)_2$  0.5 моль·л<sup>-1</sup>.

Із нахилу наведеної залежності розраховане значення коефіцієнту дифузії за рівнянням для незворотних процесів з утворенням нерозчинного продукту [3]:

$$j_p = 3.67 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c_0. \quad (2)$$

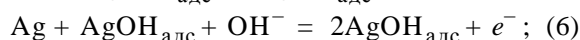
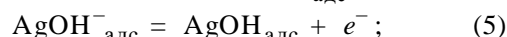
Отримано значення величини коефіцієнту дифузії йонів  $[Ag(CN)_2]^-$ , що дифундують з об'єму розчину  $D = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Нами було проаналізовано (швидкісний) діагностичний критерій, так званий критерій Семерано:

$$X_v = \left( \frac{\Delta \lg i_p}{\Delta \lg v} \right)_{C,T}. \quad (3)$$

Для цього з логарифмічної залежності  $j_p - v$  розраховували тангенс кута нахилу, що і являє собою швидкісний критерій Семерано. Для нашого випадку значення  $X_v = 0.5$ , що може свідчити про незворотність анодного процесу [3].

На основі проведених досліджень механізм анодного процесу розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію може бути представлений таким чином:



Тобто він містить наступні стадії: передуюча швидка хімічна стадія адсорбції — утворення адсорбційного шару йонів  $AgOH^-_{адс}$  електрохімічна стадія йонізації з утворенням  $AgOH_{адс}$  електрохімічна десорбція та стадія розкладу з утворенням оксиду срібла (I).

Товщина проміжного адсорбційного шару  $AgOH$  не перевищує 3—4 моношарів. Формування фазової напівпровідникової плівки оксиду одновалентного срібла у слабколужному розчині диціаноаргентату калію відбувається без подальшого утворення  $Ag_2O$ . Це доведено у нашій попередній роботі [1], де показано, що у розчині  $KAg(CN)_2$  на циклічних вольтамперограмах відсутній пік утворення оксиду двовалентного срібла, на противагу спостереженню цього явища у розчині луку  $KOH$  [5].

Встановлено, що пасивація срібла в розчині диціаноаргентату зумовлена утворенням осаду одновалентного срібла. Розраховано кінетичні параметри процесу: коефіцієнти переносу, струми обміну, розраховано коефіцієнти дифузії йонів з об'єму електроліту та крізь оксидну плівку. Доведено, що анодний процес лімітується переносом першого електрону.

На основі проведених досліджень запропоновано вірогідний механізм розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована кинетика и механизм анодного поведения серебра в растворе дицианоаргентата калия в условиях формирования оксида серебра (I). Проведен анализ стационарных и нестационарных поляризационных кривых, получены основные кинетические параметры и описан предполагаемый механизм и кинетика процесса растворения и пассивации серебра.

SUMMARY. The kinetic and mechanism of silver anodic behavior in solution of potassium dicyanoargentate at conditions of silver (I) oxide formation was investigated. The analysis of stationary and no stationary polarization curves was provided. The main kinetic parameters was obtained. The silver dissolution and passivation process mechanism and kinetic was described.

1. *Бык С.В., Берсирова О.Л.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 72—74.

2. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов / Пер. с англ. -М.: Мир, 1990.
3. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
4. *Мельников П.С.* Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1979.
5. *Видович Г.Л., Лейкис Д.И., Кабанов Б.Н.* // Докл. АН СССР. -1962. -142. -С. 109—112.

Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського  
НАН України, Київ

Надійшла 01.06.2007