

УДК 541.138.2

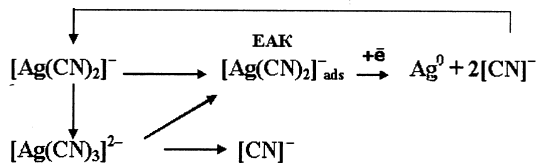
О.Л. Берсірова

ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ ЕЛЕКТРОДА НА СТАДІЮ РОЗРЯДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВНОГО КОМПЛЕКСУ СРІБЛА (I) З БОРАТНО-ФОСФАТНО-КАРБОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Досліджено вплив матеріалу електрода на стадію утворення електрохімічно активного комплексу (ЕАК) при відновленні срібла (I) з боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буферного електроліту на основі диціаноаргентатного комплексу. Встановлено, що в БФК-електроліті, розчині з високим йонним фоном, при розряді ЕАК — адсорбованого на поверхні електрода диціаноаргентатного комплексу $[Ag(CN)_2]^-$, спостерігається залежність параметрів електродної стадії від матеріалу електрода. Зроблено висновок, що ця залежність має місце при внутрішньосферному механізмі електрохімічної стадії, коли ЕАК, що приймають участь в переносі електрона, взаємодіють з електродом не тільки електростатично, а й з утворенням кластерних зв'язків метал—метал.

Дослідженню кінетики електроосадження срібла з диціаноаргентатних комплексів присвячено низку робіт [1—6]. Але механізм процесу відновлення срібла з диціаноаргентатних комплексів все ще обговорюється в літературі. Визначеності ж з питання про механізм електрохімічної стадії процесу в літературі немає. Крім того, наявні в літературі дані стосуються вивчення електрохімічного відновлення срібла (I) лише з диціаноаргентатних електролітів, що не містять буфер, який стабілізує електрохімічний процес.

Як було показано у наших попередніх роботах [7—9], процес відновлення срібла з боратно-фосфатно-карбонатного електроліту протікає стадійно, через стадію адсорбції на поверхні електрода, а електрохімічно активним комплексом виступає диціаноаргентат. За умов високих струмів утворюються комплекси $[Ag(CN)_3]^{2-}$ в прикатодних шарах, які є електрохімічно неактивні. В цьому випадку розряду передують гомогенна хімічна стадія з утворенням електрохімічно активного комплексу (ЕАК) $[Ag(CN)_2]^-$. Загальна схема процесу має вигляд:



Розряд електрохімічно активного комплексу (ЕАК) може протікати як по зовнішньосферному, так і по внутрішньосферному механізму. Під зов-

нішньосферним механізмом розуміють випадок, коли ліганди внутрішньої координаційної сфери електрохімічно активного комплексу, що приймає безпосередню участь у реакції переходу, відділені від атомів електрода одним чи більше числом лігандів або молекул розчинника. При внутрішньосферному механізмі один або більше лігандів внутрішньої координаційної сфери ЕАК утворюють безпосередні хімічні зв'язки з атомами електрода, в окремому випадку можливе утворення кластерів із зв'язком метал—метал. Іншими словами, можна сказати, що при зовнішньосферному механізмі центри ЕАК розміщені у зовнішній площині шару Гельмгольца, а при внутрішньосферному механізмі ЕАК, що приймають участь в електрохімічній стадії, знаходяться в області внутрішньої частини площини Гельмгольца, тобто між поверхневими атомами електрода та зовнішньою площиною шару Гельмгольца.

Діагностика внутрішньосферного та зовнішньосферного механізмів базується на дослідженні впливу будови подвійного електричного шару на швидкість електродного процесу при уповільненій стадії реакції переходу або дослідженні впливу матеріалу електрода на кінетичні параметри електрохімічної стадії, що визначаються, при постійному складі електроліту, тобто побічному впливу ПЕШ. Залежність кінетичних параметрів електрохімічної стадії від матеріалу електрода у випадку зовнішньосферного механізму розряду ЕАК повинна знаходитися у відповідності з поправкою Фрумкіна [11, 12].

© О.Л. Берсірова, 2008

Таким чином, одним з важливих критеріїв, що дозволяє встановити механізм електрохімічної стадії процесу, а саме тонкий внутрішньо або зовнішньосферний механізм розряду електрохімічно активних комплексів, є дослідження впливу матеріалу електрода на кінетичні параметри електрохімічної стадії розряду координаційних йонів [13].

Для встановлення механізму електрохімічної стадії процесу нами були проведені дослідження впливу матеріалу електрода (мідь, срібло та платина) на кінетичні параметри електрохімічної стадії розряду координаційних йонів.

Робочі розчини готували з реактивів кваліфікації х.ч. на бідистильованій воді. Усі реактиви попередньо було перекристалізовано. Величина рН складала 7.0 ± 0.1 та корегувалася борною кислотою. Розчин електроліту готувався безпосередньо з диціаноаргентату калію. Зважену сіль $KAg(CN)_2$ розчиняли у бідистильованій воді. В отриманий розчин додавали боратно-фосфатно-карбонатний буфер, який підвищував йонну силу розчину та стабілізував стан йонів в об'ємі електроліту та в прикатодних шарах у процесі електролізу.

Склад боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) розчину, $г \cdot л^{-1}$: диціаноаргентат калію (в перерахунку на метал) — 30–45; карбонат калію — 5–6; гідрофосфат калію — 8–12; дигідрофосфат калію — 10–15; борна кислота — 20–25.

Експерименти проводили в термостатованій електрохімічній комірці ЯСЕ-2, об'ємом 50 мл, у широкому діапазоні температур (15–70 °С). Температуру розчинів підтримували за допомогою термостата марки УТУ-4 з точністю до ± 0.1 °С.

Робочим електродом був платиновий дріт діаметром 1 мм, запаяний у скло. В якості матеріалу робочого електрода використовували мідь, платину та електрохімічне срібло. Для отримання останнього на торець платинового дроту з робочого розчину електроліта наносили покриття шаром електролітичного срібла, товщиною 1.5 мкм, при поляризації 0.150 В. Отримані при цьому покриття були білого кольору, дрібнокристалічні, добре зчеплені з матеріалом основи.

Як анод використовували срібну пластинку. Усі вимірювання потенціалів проводили відносно хлорсрібного електрода порівняння марки ЕВЛ-1М1, зануреного в насичений розчин хлориду калію.

Початкові потенціали мідного, срібного та платинового електродів у досліджуваному розчині при температурі 16 °С складалі: -0.015 , $+0.200$ та -0.040 В (відносно хлорсрібного елект-

рода) відповідно, вони збільшувалися прямопорційно підвищенню температури, причому нахил $\Delta\phi_{H,Ag}/\Delta T = \Delta\phi_{H,Pt}/\Delta T$ склав $5.6 \cdot 10^{-4}$ мВ-град $^{-1}$.

Стационарні та нестационарні вольт-амперні характеристики отримували на потенціостаті ПИ-50-1 з програматором ПР-8. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою двохкоординатного прибору ПДА-1. Нестационарні поляризаційні залежності отримували в широкому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу: від $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ В-с $^{-1}$. Методика, що застосовувалася, добре забезпечувала відтворюваність отриманих результатів.

Стационарні поляризаційні криві в тафелевих координатах дали прямі лінії (рис. 1), з нахилів яких були розраховані коефіцієнти переносу α та струми обміну j_0 . Результати таких розрахунків наведені в табл. 1.

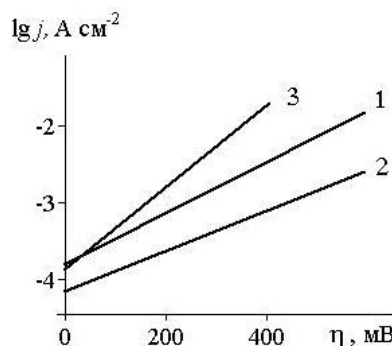


Рис. 1. Стационарні поляризаційні криві, отримані на різних електродах: 1 — срібний; 2 — платиновий; 3 — мідний. Температура — 26 °С.

Аналізуючи дані рис. 1. і табл. 1, бачимо, що параметри електрохімічної стадії залежать від матеріалу електрода. Так, порівнюючи дані при температурі 26 °С, видно, що тафелевський нахил (b , В), отриманий при відновленні срібла на мідному електроді, у 2 рази менший від нахилів, отриманих для процесу на сріблі чи платині. Відрізняються також струми обміну. На рис. 2 у координатах електрохімічної кінетики наведено стационарні поляризаційні криві, одержані при різних температурах на досліджуваних матеріалах електрода. В усіх випадках коефіцієнт переносу α зменшується із зростанням температури. Але нахили $d\alpha/(1/T)$, отримані на різних електродах, різні (рис. 3). Так, при відновленні срібла на міді величина нахилу складає $4.1 \cdot 10^2$, на сріблі — $1.75 \cdot 10^2$, а на платині — $1.0 \cdot 10^2$.

Тобто електрохімічна стадія процесу відновлення срібла (I) у боратно-фосфатно-карбонатно-

Т а б л и ц я 1

Кінетичні параметри — тафеліві нахили, коефіцієнти переносу та струми обміну, отримані на різних електродах при різних температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Срібло			Платина			Мідь		
	b	α	$j_0, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	b	α	$j_0, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	b	α	$j_0, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
16.5	0.26	0.22	0.10	—	—	—	—	—	—
26	0.30	0.20	0.18	0.41	0.15	0.08	0.18	0.34	0.12
33	0.32	0.19	0.18	0.43	0.14	0.10	—	—	—
40	0.37	0.17	0.33	0.44	0.14	0.18	0.19	0.29	0.25
45	—	—	—	—	—	—	0.22	0.29	0.27
47	0.43	0.15	0.50	0.48	0.13	0.56	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	0.25	0.26	0.44
55	—	—	—	—	—	—	0.26	0.25	0.45

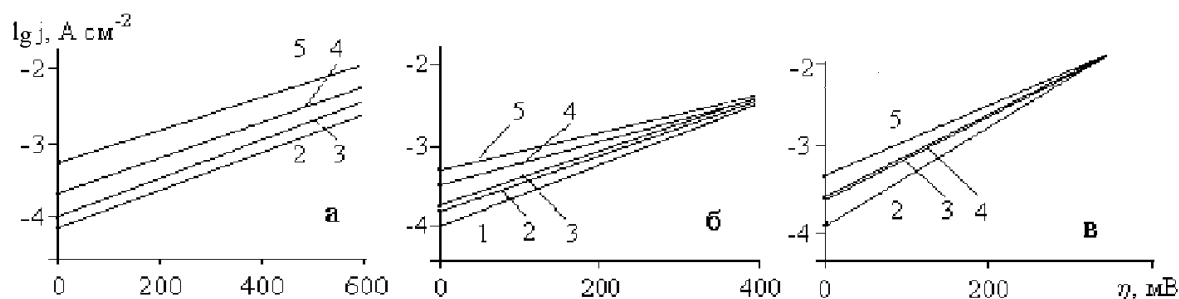


Рис. 2. Початкові участки поляризаційних кривих відновлення срібла на платині (а), сріблі (б) та міді (в) у координатах електрохімічної кінетики.

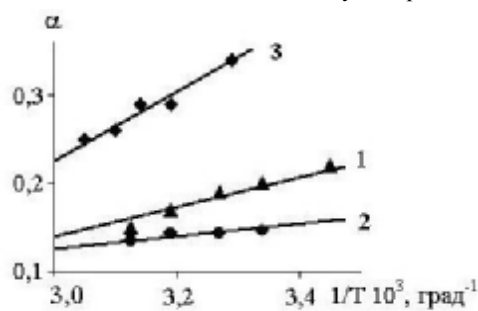


Рис. 3. Залежність коефіцієнта переносу α від оберненої температури: 1 — срібний; 2 — платиновий; 3 — мідний електрод.

му електроліті залежить від матеріалу підкладки.

Це може бути пов'язано з енергетикою поверхні електрода. Так, потенціал нульового заряду $E_{q=0}$ складає для платини +0.200, срібла — +0.050, міді — -0.200 В (за водневою шкалою) [10].

Згідно з приведеною шкалою потенціалів Л.І. Анторопова, $\phi = E + E_{q=0}$, де $E_{q=0}$ — потенціал нульового заряду (В). Таким чином, перераховані із урахуванням потенціалу нульового заряду, потенціали поверхні ϕ склали: для платини -0.040, срібла 0.00, міді +0.435 В.

Тобто із позитивно зарядженою поверхнею міді комплексні диціаноаргентат-йони можуть взаємодіяти з утворенням зв'язків типу метал електрода—метал внутрішньої координаційної сфери комплексного йона, а не тільки електростатично, як для випадку нейтральних або негативно заряджених поверхонь срібла та платини.

Енергія активації також є однією з найважливіших характеристик електродного процесу, швидкість якого є функціональною залежністю його термодинамічних характеристик та потенціалу електрода і визначається конкретною уповільненою стадією, тобто конкретним механізмом електрохімічної реакції.

Значення енергії активації електрохімічного відновлення срібла (I) на різних матеріалах основи — сріблі, платині, міді, визначені для електрохімічної стадії та дифузії, представлені у табл. 2.

Енергію активації дифузії було розраховано з температурної залежності коефіцієнтів дифузії, що ми отримали із стаціонарних та нестаціонарних даних вольтамперометрії, при відновленні срібла (I) на електродах з різних матеріалів.

Енергія активації дифузії у рамках похибки

Т а б л и ц я 2

Енергія активації (кДж·моль⁻¹) електрохімічного відновлення срібла (I) на різних підкладках

Матеріал електрода	W_e	W_D
Платина	64.2	30.1
Срібло	65.6	30.3
Мідь	58.2	30.0

незмінна для випадку протікання процесу відновлення срібла на усіх матеріалах електрода і має значення 30.2 ± 0.1 кДж·моль⁻¹, що відповідає величині для дифузійної складової енергії активації.

Енергія ж активації електрохімічної реакції, розрахована за температурною залежністю струмів обміну, відрізняється і для процесу на міді має майже на 10 кДж·моль⁻¹ менше значення, ніж для процесів на сріблі та платині. Така залежність енергії активації електрохімічної реакції від матеріалу електрода зазвичай має місце при внутрішньосферному механізмі. Це узгоджується з експериментом, коли розряд йона проходить через стадію адсорбції на поверхні, скоріш за все, за умов утворення кластерного зв'язку.

Таким чином, у БФК-електроліті, розчині з високим йонним фоном, при розряді ЕАК — адсорбованого на поверхні електрода діціанорагентажного комплексу, спостерігається залежність параметрів електродної стадії від матеріалу електрода. Ця залежність має місце при внутрішньосферному механізмі електрохімічної стадії, коли ЕАК, що приймають участь у переносі електрону, взаємодіють з електродом не тільки електростатично, а й з утворенням кластерних зв'язків метал—метал.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние материала электрода на стадию разряда электрохимически активного комплекса (ЭАК) серебра (I) из боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буферного электролита на основе дицианоаргентатного комплекса. Установлено, что в БФК-электролите, растворе с высоким ионным фоном, при разряде ЭАК — адсорбированного на поверхности электрода дицианоаргентатного комплекса $[Ag(CN)_2]$, наблюдается зависимость параметров электродной стадии

от материала электрода. Сделан вывод о том, что эта зависимость имеет место при внутрисферном механизме электрохимической стадии, когда ЭАК, принимающие участие в переносе электрона, взаимодействуют с электродом не только электростатически, а и с образованием кластерных связей металл—металл.

SUMMARY. The influence of electrode's material on the stage of silver (I) electrochemical active complex (EAC) discharge from borate-phosphate-carbonate (BPC) buffered electrolyte on base of dicyanoargentate complex has been investigated. In the BPC electrolyte — solution with high ions fone, at the discharge of EAC, adsorbed on the electrode surface dicyanoargentate complex $[Ag(CN)_2]$ we can see dependence of the parameters of electrode stage on the electrode materials. This phenomena is in case of introspherical mechanism of electrochemical stage, when EAC, that participate in electron transfer, interaction take of electrode not so by electrostatic, but with clusters links metal—metal creation, too.

1. Семерюк В.И. // Журн. прикл. химии. -1955. -28. -С. 1240—1246.
2. Бек Р.Ю., Кудрявцев Н.Т., Нечаев Е.А. // Журн. физ. химии. -1962. -36, № 11.- С. 2506—2508.
3. Ямпольский А.М. Нецианистые электролиты серебрения. -ИТЛ., ЛДНТП. -1953. -№ 65.
4. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных и редких металлов. -Л.: Машиностроение, 1970.
5. Груев И.Ю., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. -М.: Радио и связь, 1981.
6. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. -Киев: Наук. думка, 1978.
7. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. и др. // Доп. НАН України. -2000. -№ 3. -С. 155—159.
8. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 7. -С. 63—67.
9. Берсирова О.Л., Кублановский В.С. // Вестн. Харьков. политехн. ин-та. -2005. -№ 15. -С. 35—38.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд-е 3-е, перераб. и доп. -М.: Высш. шк., 1975.
11. Фрумкин А.Н. Электрохимия. -1965. -Т. 1. -С. 394.
12. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. -М.: Мир, 1967.
13. Кравцов В.А. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.