

РЕЗЮМЕ. Утворення зовнішньосферного асоціату тіосульфатного комплексу срібла з катіоном натрію в карбамідних розчинах вивчено методом вольтамперометрії (обертаний дисконий електрод). Розчини містили $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбаміду та різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Карбамід уведений для зміни структури водного розчину і сольватації іонів. Визначено величини константи стійкості зовнішньосферного асоціату $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ у карбамідному розчині ($K = 25.0 \pm 2.4$) і констант швидкостей його утворення ($k_1 = 102 \text{ с}^{-1}$) і розпаду ($k_2 = 0.25 \text{ с}^{-1}$).

SUMMARY. The formation of outer-sphere associate of silver thiosulfate complex with sodium cation in carbamide solutions has been studied by the voltammetric method (rotating disk electrode). The solutions contained $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ carbamide and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Carbamide was added to change the structure of aqueous solution and to solvate ions. Stability constant values of the outer-sphere associate $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ in a carbamide solution ($K = 25.0 \pm 2.4$) and rate constant values of its formation ($k_1 = 102 \text{ s}^{-1}$) and decomposition ($k_2 = 0.25 \text{ s}^{-1}$) have been determined.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 22.09.2010

УДК 541.138.2

С.В. Бык, В.С. Кублановский

ФАЗОВЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ СЕРЕБРА В ДИЦИАНОАРГЕНТАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

На основании рентгеновских фотоэлектронных спектров поверхностей образцов серебряных покрытий подтверждено образование тонкого слоя оксидной фазы Ag_2O в растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и в электролите на его основе. На поверхности серебра, при его анодной поляризации в электролите, выявлено присутствие соединения AgCN . Рассмотрена модель процесса окисления, происходящего на поверхности серебра, что позволило подобрать KNO_3 как вещество, способствующее ускорению процесса анодного растворения.

Проблема пассивации анодов в малотоксичных цианоаргентатных электролитах без свободного цианид-иона является одной из основных на пути широкого использования новых электролитов, в том числе и разработанного ранее боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) электролита. Стабилизация электролита на основе дицианоаргентата калия $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ буферными добавками позволяет получать из этого электролита хорошие функциональные покрытия. Решение проблемы пассивации анодов облегчает контроль состава электролита и параметров электролиза [1, 2]. В работах [3—5] нами были рассмотрены кинетика, механизмы растворения серебра в БФК-электролите при различных условиях. Для обоснования и подтверждения полученных ранее результатов необходимо знать фазовый состав поверхностных образований, чтобы можно было легко подобрать дополнительные компоненты электролита, которые бы способствовали растворению серебряного анода.

1. *Senanayake G.* // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Metallurgia, 1985.
3. *Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J.* // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23—24. -P. 3429—3441.
4. *Стезьянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—38.
5. *Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
6. *Миронов В.Е., Исаев И.Д.* Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
7. *Вандышев В.И.* // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 6. -С. 1089—1092.
8. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. -2008. -**49**, № 4. -С. 688—695.
9. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисконий электрод. -М.: Наука, 1972.
10. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
11. *Справочник азотчика* / Под ред. Н.М. Жаворонкова. -М.: Химия. 1986.

© С.В. Бык, В.С. Кублановский, 2011

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью электронного спектрометра ЕС-2401. Образцы получали осаждением электролитического серебра на медное основание размером 1×1 см из БФК-электролита толщиной 5—7 мкм. Затем их подвергали анодной поляризации при различных условиях. В качестве источника возбуждения использовали излучение MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ эВ). Чистку поверхности образцов осуществляли с помощью ионов Ag^+ длительностью 2 мин, плотность тока — $11 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$, ускоряющее напряжение — 1.5 кВ (концентрация — 10^{16} ионов $\cdot\text{см}^{-2}$).

Поляризационные исследования проводили в термостатируемой термостатом UTU-4 трехэлектродной стеклянной ячейке ЯСЭ-3 с помощью потенциостата ПИ 50-1.1. Поляризационные кривые регистрировали самописцем ПДА-1. Рабочим электродом служила пластинка серебра марки Ср999 площадью 0.02 см^2 . Перед проведением каждого опыта электрод обезжиривали, травили в азотной кислоте, промывали в дистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, соединенный с рабочим раствором соевым мостом и капилляром Лугина. Растворы готовили на основе реактивов марки х.ч. и дистиллированной воды.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно определить химические образования в толщине поверхностной пленки благодаря тому, что электроны, вышедшие из поверхности, не успевают отдать свою кинетическую энергию другим атомам в образце. Именно благодаря этому спектры внутренних уровней атомов, входящих в состав исследуемого материала, позволяют определить элементный состав поверхности, концентрацию элементов на поверхности, химическое состояние атомов на поверхности и в приповерхностном слое.

Создавая соответствующие условия при анодной поляризации образцов, предполагалось получить на поверхности серебра соединения для последующей их идентификации с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФС). Для обнаружения возможных поверхностных образований при анодной поляризации серебра нами был получен ряд образцов с разными степенями анодной обработки в разных растворах: чистое электролитическое серебро (1), поверхность серебра, поляризованная в БФК-электролите до 2.2 В (2), до

0.1 В (3), с добавкой этилендиамина до 2 В (4), в растворе KOH 0.1 М до 1 В (5), в растворе $25 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ $K[Ag(CN)_2]$ с добавкой $3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ KNO_3 (6).

Из анализа обзорных РФС-спектров исследуемых образцов (рис. 1) можно сделать выводы, что полученное электролитическим способом серебро не содержит примесей (1). На РФС-спектрах наблюдаются слабые линии, которые отвечают за присутствие несущественных примесей адсорбированного кислорода серы и углерода, находящихся в воздухе и контактирующих с поверхностью серебра, но исчезающих при аргоновой чи-

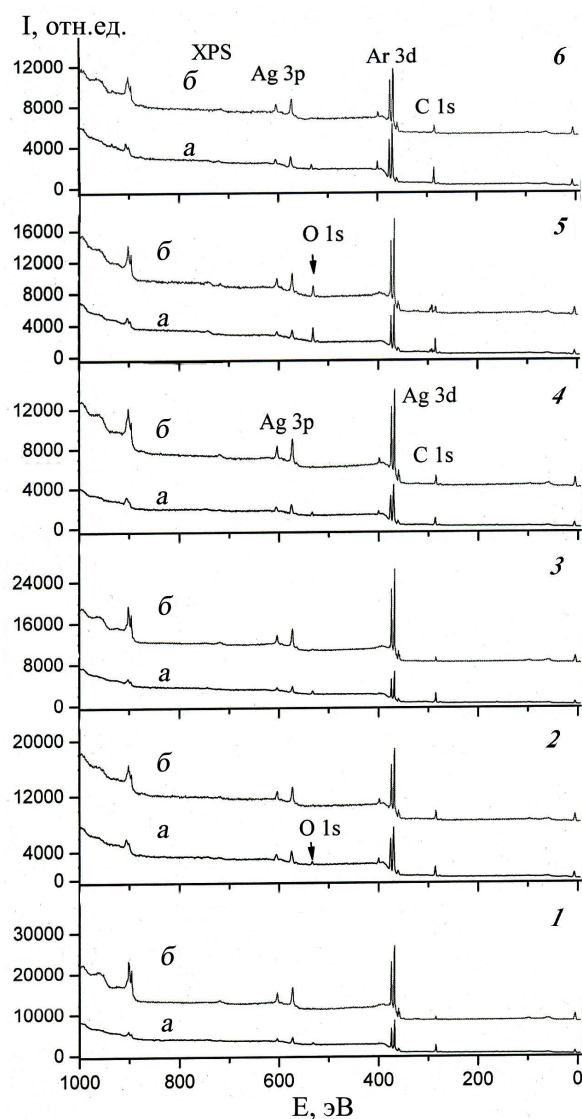


Рис. 1. Обзорные РФС-спектры для поверхности серебряных покрытий: а – исходный, б – очищенный аргоном образец.

стке поверхности. Не проявляется также влияние медного основания при анодной обработке поверхности образцов, что свидетельствует о сплошном покрытии. При продолжительной анодной поляризации (2) в растворе электролита, кроме растворения серебра и образования тончайшего слоя оксида, образование других соединений не наблюдается. Но для образцов 2, 4, 6, анодная поляризация которых проходила в присутствии $K[Ag(CN)_2]$, заметно появление пиков, отвечающих за связи с азотом и углеродом, которые не исчезают при очистке аргоном, что свидетельствует о специфической адсорбции CN^- или даже образовании на поверхности соединения $AgCN$. При незначительной анодной поляризации (3) происходит только активное растворение серебра. РФС-спектры валентных электронов свидетельствуют об отсутствии сильно связанного кислорода на поверхности образцов, поскольку нет полосы, характерной для кислородсодержащих соединений.

При поляризации серебра в растворе $K[Ag(CN)_2]$ образуется тонкий слой оксида Ag_2O , о чем свидетельствует O_{1s} — характерный пик при энергии связи 531 эВ (2, 4, 6). При поляризации серебра в растворе КОН образуется более толстый слой оксидов серебра Ag_2O и AgO (5), что подтверждается смещением энергии связи O_{1s} и Ag_{3d} -электронов, а также стойкостью фазовой поверхности к действию ионов Ag^+ .

Предположение и дальнейшее подтверждение того, что пассивация анода в растворе $K[Ag(CN)_2]$ обусловлена образованием тонкой пассивной пленки Ag_2O с полупроводниковыми свойствами [3], все же не дает полной ясности о всех механизмах зарождения и роста оксидной пленки. Полученные авторами работ [6—8] результаты подтверждают применимость ранее созданной модели пространственного разделения процессов растворения и пассивации для анализа анодного растворения твердого металла. Процесс растворения и пассивации серебра в водных растворах, pH которых находится в пределах 7—13, определяется в основном специфической адсорбцией анионов An^{m-} или кислорода $O_{адс}$ а иногда и их совместной. Адсорбция кислорода на поверхности серебра, в основном, способствует торможению растворения серебра. Находящиеся на поверхности анионы, в зависимости от их активностей и способности образования комплексных соединений, могут выступать как поверхностные комплексы с переносом заряда, то есть являются активаторами растворения

металла. Иногда они, наоборот, могут способствовать образованию пассивной пленки оксида.

Рассмотрению влияния анионов на улучшение растворимости серебра в БФК-электролите и посвящена часть данной работы. Механизм анодного поведения серебра исследовали путем анализа поляризационных кривых. Для рассмотрения модели растворения и пассивации серебра в отсутствие анионов, которые могли бы активировать поверхность, была получена поляризационная кривая в растворе гидроксида калия.

Анодное растворение серебра в растворе КОН происходит с образованием пассивного слоя Ag_2O , последующим процессом перепассивации с образованием AgO и активного выделения кислорода с окисленной поверхности металла. Тогда как в растворе $K[Ag(CN)_2]$, значение pH которого немногим меньше, чем в растворе КОН, происходит образование плотного полупроводникового оксида Ag_2O . Ранее предполагалось влияние тонкого слоя цианида серебра [3], образующегося за счет взаимодействия у поверхности катиона Ag^+ и аниона $[Ag(CN)_2]^-$.

Введение некоторых веществ может улучшить растворимость серебряных анодов. Такие вещества следует искать среди тех, соединения серебра с которыми растворимы и стабильны в слабощелочной среде. Ранее выбранное вещество этилендиамин дает хорошие результаты по улучшению растворения серебряных анодов, но для эксплуатации электролита нужна более высокая стабильность. Для этого было решено воспользоваться неорганическими веществами, устойчивость соединений которых высока и соли серебра которых хорошо растворимы. Как известно, почти все соединения серебра малорастворимы, наилучшей растворимостью обладает нитрат серебра. Исходя из вышеназванных предпосылок, для дальнейших исследований были выбраны KNO_3 и NH_4NO_3 .

Как известно, на скорость и механизм растворения серебра существенное влияние имеет состав электролита, наличие комплексообразующего реагента в прианодном слое [9, 10]. Понимание влияния ионных компонентов раствора, участвующих в реакции растворения серебра, на сам механизм процесса есть одно из приоритетных заданий для оптимизации состава и рабочих параметров электролита.

С помощью моделей пространственного разделения процессов растворения и пассивации (ППП), созданных в работах [6, 7], можно исследовать

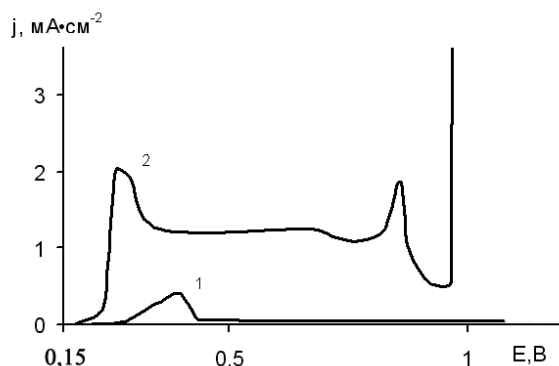


Рис. 2. Поляризационная кривая растворения серебра в растворе: 1 — $K[Ag(CN)_2]$; 2 — $K[Ag(CN)_2] + KNO_3$, $C=0.125$ М.

довать кинетику активного растворения серебра и образующихся продуктов на его поверхности, а также объяснить природу влияния анионов на скорость анодного растворения металла [8].

Исследования [7, 8] позволяют утверждать, что торможение процесса растворения в растворе дитиоантоаргентата калия происходит за счет эффекта влияния заряда анионов на образование адсорбированного кислорода.

Образование адсорбированных атомов кислорода, их последующее взаимодействие с металлом и его окисление происходит таким образом, что сначала на поверхности растет плотный слой оксида Ag_2O . Он имеет толщину до 150 нм и процесс окисления металла контролируется диффузией ионов Ag^+ сквозь оксидный слой. Последующий более пористый слой образуется на предыдущем в форме трехмерных островков [3, 11].

При добавлении достаточного количества соли KNO_3 или другого нитрата в раствор дитиоантоаргентата калия ион NO_3^- , который является анионом сильной кислоты, при анодной поляризации препятствует образованию плотного слоя оксида и способствует увеличению анодного тока растворения серебра. При анодной поляризации серебра в растворе $K[Ag(CN)_2]$ с добавкой KNO_3 ток растворения увеличивается почти на порядок, а при смещении потенциала до 1 В резко увеличивается на несколько порядков, а плотность тока достигает $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и более (рис. 2).

С помощью РФС-спектров подтверждено образование тонкого слоя оксидной фазы Ag_2O в растворе $K[Ag(CN)_2]$ и в электролите на его ос-

нове. На поверхности серебра, анодно поляризованного в электролите, выявлены связи азота и углерода, что, скорее всего, свидетельствует о присутствии на поверхности соединения $AgCN$. Моделирование процесса, происходящего на поверхности серебра, позволило подобрать анион, способствующий ускорению процесса анодного растворения серебра.

РЕЗЮМЕ. На основі рентгенівських фотоелектронних спектрів поверхні зразків, покритих сріблом, підтверджено утворення тонкого шару оксидної фази Ag_2O у розчині $K[Ag(CN)_2]$ та в електроліті на його основі. На поверхні срібла, при його анодній поляризації в електроліті, виявлено присутність сполуки $AgCN$. Розглянуто модель процесу окиснення срібла, що дало змогу підібрати KNO_3 як речовину, що сприяє прискоренню процесу анодного розчинення.

SUMMARY. On the basis of XPS-spectra of silver surfaces, after anodic polarization in $K[Ag(CN)_2]$ solution, confirmed formation of a thin oxide layer phases Ag_2O . The presence of $AgCN$ is revealed on a surface of silver after anodic polarization in electrolyte. The model of oxidation process occurring on the silver a surface allowed finding KNO_3 , as the substance acceleration anodic dissolution of silver.

1. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко О.И. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7. -С. 63—67.
2. Bersirova O., Bik S., Anufryiev L., Kublanovsky V. // Physicochem. Mechanics of Materials. -2006. -№ 5. -С. 663—667.
3. Бык С.В., Берсирова О.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1. -С. 72—74.
4. Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С. // Там же. -2008. -**74**, № 2. -С. 63—67.
5. Бик С.В., Берсірова О.Л., Кублановський В.С. // Там же. -2008. -**74**, № 3. -С. 48—51.
6. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркін Я.М. // Электрохимия. -1995. -**31**, № 3. -С. 235.
7. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А. // Защита металлов. -2004. -**40**, № 5. -С. 482—490.
8. Kolotyrkin Ya.M., Lazorenko-Manevich R.M., Sokolova L.A. // J. Electroanal. Chem. -1987. -**228**, № 1-2. -P. 301.
9. Янкаускас Т.Ю., Скучас В.Ю., Кайкарис В.А. // Журн. прикл. химии. -1972. -**45**, № 12. -С. 2747—2748.
10. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ. Е.В. Овсянниковой / Под ред. А.М. Скундина. -М.: Мир, 1990.
11. Jovic B.M., Jovic V.D. // J. Serb. Chem. Soc. -2004. -**69**, № 2. -P. 153—166.