

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ-АКТИВАТОРОВ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. I. ЧИСТО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2007 И. К. Маршаков, Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.11.07

Анодное поведение серебра в щелочных растворах интерпретировано на основе представлений об адсорбции гидроксид-ионов, их взаимодействии с поверхностью электрода и образовании при потере электрона адсорбционных комплексов серебра. Вторичные процессы с участием этих комплексов определяют появление оксидов серебра, растворимых продуктов анодного окисления серебра и его пассивацию.

ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение серебра в щелочных средах протекает с образованием труднорастворимых соединений. В основном это оксиды серебра [1—3]. Многие авторы полагают, что с увеличением потенциала оксид или оксиды постепенно покрывают всю поверхность электрода, это и приводит к наступлению пассивности [1]. При этом к рассмотрению не привлекаются представления об адсорбции воды или гидроксид-ионов, поскольку считалось, что серебро не имеет ярко выраженных гидрофильных свойств или вовсе гидрофобно [4]. Однако благодаря исследованиям [5, 6] было установлено, что вода и гидроксид-ионы адсорбируются на серебре не только в щелочных средах, но и в нейтральных и достаточно кислых растворах. Активность гидроксид-ионов на поверхности серебра может достигать высоких значений, определяя механизм его растворения при анодной поляризации. Таким образом, в свете полученных данных, появилась возможность описать процесс анодного растворения серебра в щелочных растворах с принципиально иной точки зрения не только на стадии формирования оксидов, но и в области пассивного состояния. И, кроме того, рассмотреть механизм анодного растворения серебряного электрода в щелочных средах, содержащих анионы-активаторы, такие как Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Медь в щелочных растворах при наличии анионов-активаторов (хлорида, сульфата и т. п.) при определенных потенциалах испытывает локальную депассивацию, что вызывает питтинговое разрушение электрода [7—9]. В связи с этим представ-

ляет интерес рассмотрение подобных процессов в этих же условиях на серебре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды были из серебра, содержащего примеси не более 0,01 ат. %. Рабочую поверхность зачищали на наждачной бумаге различной зернистости, обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Армировали электроды в отвержденную эпоксидную смолу.

Растворы готовили из реактивов «х.ч.» на бидистилляте. Электрохимическая ячейка имела разделенные шлифом анодное и катодное пространства. При проведении опытов на статичном Ag-электроде рабочие растворы не деаэрировали, так как результаты, полученные при естественной аэрации и в деаэрированном растворе, практически не отличались. При работе с вращающимся дисковым электродом с кольцом растворы подвергали деаэрации продуванием аргона марки «х.ч.» в течение часа. Методика работы с вращающимся дисковым электродом (ВДЭК) описана в [10—11]. Поляризационные исследования проведены на потенциостате П-5827М. Электродные потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении циклической вольтамперограммы статичного серебряного электрода в 0,1 М NaOH [3] можно выделить два анодных пика A_1 и A_2 , соответствующих окислению металлического

серебра до Ag_2O и Ag_2O до AgO и два катодных пика K_2 и K_1 , при потенциалах которых происходит восстановление AgO до Ag_2O и Ag_2O до Ag . Помимо этого, можно наблюдать и предпик A_0 , относящийся к преимущественному окислению активных участков поверхности серебра и возникновению $\text{Ag}(\text{OH})_{\text{адс}}$ и монослоя Ag_2O . Образование оксидов серебра происходит при потенциалах положительнее соответствующих равновесных потенциалов электродов $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}+\text{OH}^-$ и $\text{Ag}/\text{AgO}+\text{OH}^-$ в 0,1 М NaOH , а их восстановление при потенциалах более отрицательных, чем соответствующие равновесные. Следовательно, термодинамика допускает необратимое течение описанных процессов и, действительно, разность потенциалов, соответствующих анодных и катодных пиков превосходит 0,059 В [12].

Наличие катодных пиков указывает на образование при анодном окислении серебра в данных условиях малорастворимых продуктов. О том, что при потенциалах пика K_1 восстанавливаются продукты окисления серебра, образовавшиеся при потенциалах пика A_1 , говорит циклограмма на рис. 1а. А инверсия потенциала за пиком A_1 приводит к появлению только одного катодного пика K_1 , изменение же направления поляризации при потенциалах пика A_2 обуславливает возникновение уже двух пиков K_2 и K_1 . Обращает на себя внимание в этих опытах и то, что в случае инверсии при потенциалах на восходящих ветвях пиков A_1 и A_2 ток остается анодным, несмотря на заметное уменьшение потенциала. То есть, серебро при этих потенциалах находится в весьма активном состоянии, которое сохраняется и при уменьшении электродного потенциала.

Увеличение концентрации щелочи приводит к смещению активных участков восходящих ветвей пиков A_1 и A_2 в область отрицательных потенциалов, увеличиваются токи пассивации, а потенциалы пассивации уменьшаются. Причем изменение потенциала пассивации с увеличением рН происходит по линейному закону с углом наклона $63 \pm 0,6$ мВ. Это достаточно близко к значению предлогарифмического коэффициента зависимости потенциалов электродов равновесных реакций образования оксидов серебра от рН.

Практическое совпадение потенциалов пассивации и равновесных потенциалов по мнению некоторых авторов [13] говорит о том, что пассивность вызывается созданием пленки оксида на поверхности электрода. По нашему мнению такое совпадение свидетельствует только о том, что к

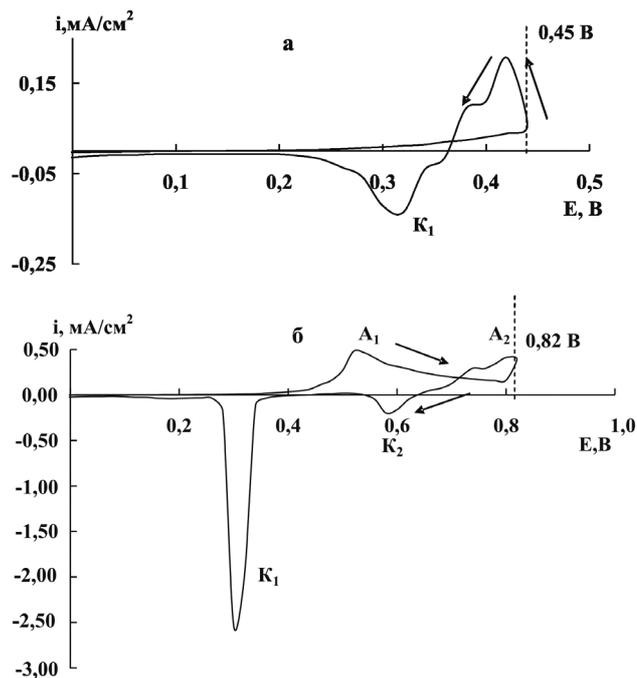


Рис. 1. Цикловольтамперограммы (0,12 В/мин) Ag -электрода в 0,1 М NaOH при различных потенциалах инверсии.

наступлению пассивности электрода на его поверхности сформировались оксиды, соответствующие стехиометрии фазовых оксидов Ag_2O или AgO . Большие потенциалы, которые наблюдаются при анодных пиках, свидетельствуют о необратимости реакций окисления при выбранном режиме наложения электродного потенциала.

Слой оксида, сформированный в данных условиях, конечно, не является беспористым и не обладает совершенной структурой, поэтому не может полностью экранировать электрод от раствора и вызвать резкое уменьшение плотности анодного тока. Если все же допустить, что пассивность вызывается изоляцией поверхности электрода, то оно должно сохраняться все время пока существует этот слой оксида. Однако из рис. 2 видно, что потенциалы Ag -электродов, которые предварительно в течение 2 минут выдерживали при потенциалах активного 0,5 В (кривая 1) и пассивного 0,7 В (кривая 2) состояний; после прекращения анодной поляризации практически мгновенно смещаются до потенциала равновесного электрода $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}+\text{OH}^-$. Это, прежде всего, говорит о том, что в электрохимическом отношении оба электрода после прекращения анодной поляризации не отличаются друг от друга, независимо от того, покрыта часть поверхности электрода оксидной пленкой или эта пленка практически полностью закрывает поверхность

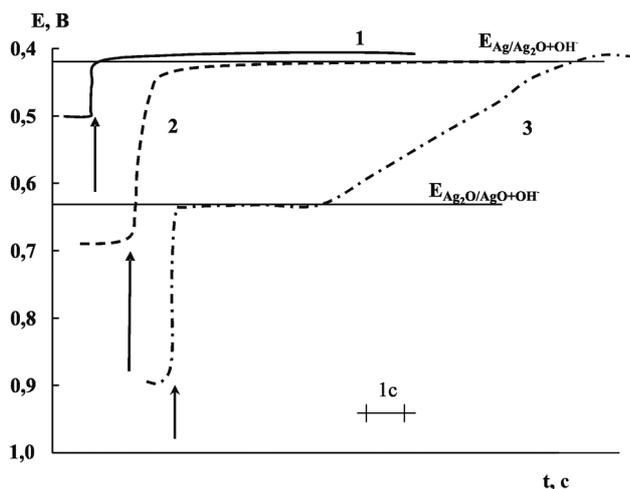


Рис. 2. Хронопотенциограммы Ag-электрода в 0,1 М NaOH после отключения поляризации при $E = 0,5$ (1); 0,7 (2); 0,9 В (3), \uparrow — момент отключения поляризации.

электрода. При выдержке при потенциалах второй пассивности (кривая 3) электродный потенциал серебра вначале принимает значение, которое определяется функционированием электрода $AgO/Ag_2O + OH^-$ и только после растворения AgO он становится равным потенциалу $Ag/Ag_2O + OH^-$. При этом следует заметить, что слой оксида на электроде после прекращения анодной поляризации химически не мог столь быстро раствориться, поэтому стремительное уменьшение электродного потенциала можно объяснить только десорбцией частиц, вызывающих пассивность.

С увеличением pH раствора восходящие ветви анодных пиков смещаются в сторону отрицательных потенциалов, но это не связано с уменьшением перенапряжения анодной реакции. Оно остается постоянным равным примерно 0,12 В. Увеличение анодных токов, видимо, обусловлено, возрастанием доли растворимых продуктов окисления серебра. Подтвердить наличие растворимых продуктов окисления серебра позволяет сравнение общих катодных и анодных зарядов для растворов щелочи с различной концентрацией. Действительно, общие анодный и катодный заряды для 0,1 М NaOH соизмеримы друг с другом. Но уже в 0,5 М NaOH между анодным и катодным зарядами существует заметная разница и доля растворимых продуктов на 9 % в 0,5 М NaOH выше по сравнению с 0,1 М NaOH. Экспериментальное подтверждение образования растворимых продуктов в ходе анодного окисления серебряного электрода было

получено с помощью ВДЭК. Растворимые продукты могут возникать как в процессе анодного окисления серебряного электрода, так и при химическом растворении уже сформировавшегося оксида. Образовавшиеся продукты окисления серебряного диска имеют низкое катодное перенапряжение, поэтому они легко восстанавливаются на графитовом кольце при потенциале 0,2 В. Фиксируемый на кольцевом электроде ток, представляет сумму токов восстановления продуктов анодной и химической реакций. Прерывая анодную поляризацию Ag-диска при выбранном потенциале, можно определить скорость химического растворения оксида, образованного на данном этапе. Начиная с потенциалов восходящей ветви первого анодного пика A_1 количество растворимых частиц возрастает (рис. 3). При этих потенциалах также образуется оксид Ag_2O , и рост тока на кольце можно было бы связать с его химическим растворением, но это не так. Об этом свидетельствуют весьма малые токи на кольце после прекращения анодной поляризации запасивированного предварительно диска. Эти токи в начальный период времени не превышают 3—5 мкА/см² и практически не влияют на зависимость общего потока растворимых продуктов от общего анодного тока на диске.

С помощью вращающегося дискового электрода предпринята попытка определения характера контроля анодного процесса на серебре в щелочном растворе. На рис. 4 приведены зависимости анодного тока от корня квадратного из скорости вращения серебряного электрода. Они не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о

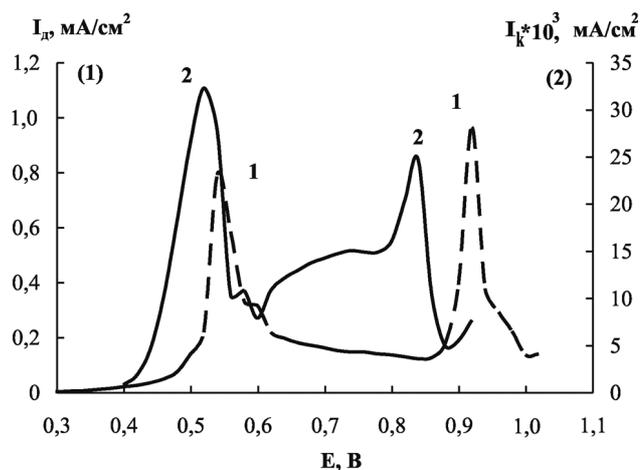


Рис. 3. Анодная потенциодинамическая кривая (0,1 В/мин) на Ag-диске (1) и соответствующие токи восстановления растворимых продуктов на кольцевом графитовом электроде (2) в 0,1М NaOH.

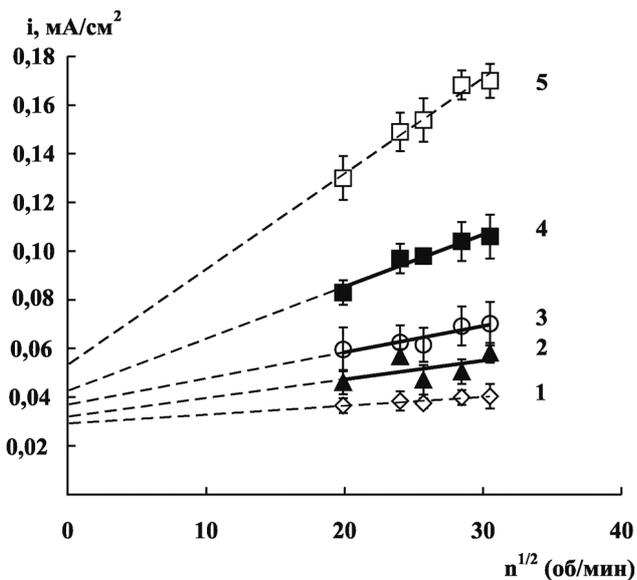


Рис. 4. Зависимость анодного тока от скорости вращения дискового Ag-электрода в 0,1 М NaOH при потенциалах: 0,39 (1); 0,41 (2); 0,44 (3); 0,46 (4); 0,48 В (5).

наличии недиффузионных ограничений в процессе анодного окисления серебряного электрода [14]. Но при потенциалах начала восходящей ветви пика A_1 , когда на поверхности электрода мало оксида и он еще не покрывает полностью его поверхность, положение этой зависимости дает основание полагать, что в начале анодного окисления Ag-электрода образуются растворимые продукты, и их диффузия в заметной степени контролирует анодный процесс, что согласуется с данными [15].

Допуская, что анодная реакция на серебре в исследуемых растворах первого порядка, по методике А.Н. Фрумкина и Г.А. Тедорадзе [14] были построены зависимости $i_a^{-1} \sim n^{-1/2}$, экстраполяция которых дает недиффузионные токи. Полулогарифмическая зависимость плотности этого тока от потенциала линейна. И ее наклон равен $0,14 \pm 0,03$, что достаточно близко к величине 0,118. Это говорит о наличии недиффузионной лимитирующей стадии. При потенциалах, соответствующих пассивному состоянию электрода, наблюдаемая зависимость анодного тока от частоты вращения электрода, также не экстраполируется в начало координат. Полученные результаты говорят, что в щелочных растворах контролирующая стадия анодного окисления серебра меняется от диффузионной в растворе электролита до какой-то другой не жидко-диффузионной. Отсутствие влияния вращения электрода наблюдается и при ограничении скоро-

сти процесса стадией диффузии в твердой фазе. При чем наиболее вероятна такая ситуация, когда электрод практически полностью покрывается оксидом и диффузия участников реакции осуществляется в порах оксидного слоя или в самом оксиде. Так, зависимость анодного тока от скорости наложения электродного потенциала в области пиков A_1 и A_2 линейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует согласно [12] в пользу наличия диффузионных ограничений в процессе анодного растворения (рис. 5). Образовавшийся фазовый оксид на поверхности серебра, конечно, пористый и имеет массу структурных дефектов. Об этом свидетельствуют большие значения коэффициентов диффузии продуктов окисления Ag-электрода, определенные из уравнения Рэндлса-Шевчика. В расчете полагали, что концентрация ионов серебра у поверхности электрода определяется произведением растворимости оксида Ag_2O , который существует при потенциалах пика A_1 и A_2 . Значения коэффициентов диффузии в области первого пика равно $1,48 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а второго пика $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Эти значения, конечно, меньше коэффициентов диффузии для ионов металлов в водных растворах, но они и значительно больше коэффициентов диффузии ионов металлов в твердой фазе. Однако нужно иметь в виду, что диффузионный путь ионов Ag^+ проходит не только через поры оксидов, заполненные раствором электролита, но и через достаточно дефектный барьерный слой, непосредственно прилегающий к металлу. Этот слой обычно нестабилен и обладает повышенной концентрацией структурных дефектов, поэтому коэффициенты диффузии компонентов в нем

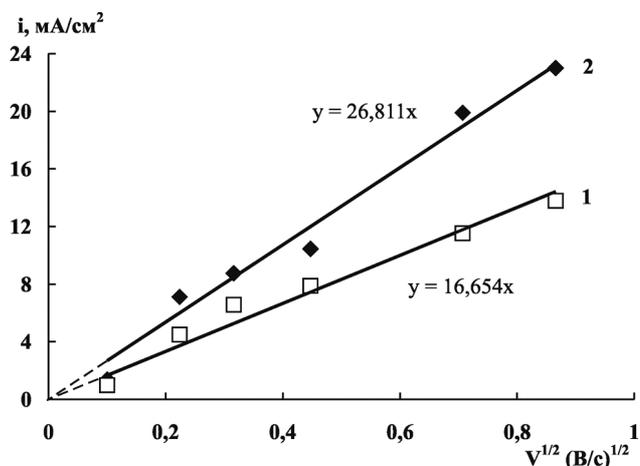


Рис. 5. Влияние скорости развертки потенциала на величину анодных токов при максимумах A_1 (1) и A_2 (2) на Ag-электроде в 0,1 М NaOH.

значительно выше, чем в стабильных фазах, но меньше, чем в водных растворах.

Анализ электродных процессов в районе пика A_2 затруднен из-за одновременного протекания окисления Ag_2O и стадийного анодного окисления серебра. Однако, используя величины площадей под анодными и катодными пиками, возможно рассчитать количество электричества идущего на ту или другую реакцию. Оказалось, что лишь 13% от общего анодного заряда, прошедшего при потенциалах пика A_2 , при данном режиме поляризации идет на стадийное анодное окисление серебра, а остальное электричество тратится на окисление Ag_2O , образовавшегося при потенциалах пика A_1 и следующего за ним пассивного состояния.

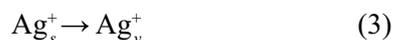
Полученные экспериментальные данные позволяют представить кинетику анодного процесса на серебре в щелочном растворе следующим образом. При погружении Ag -электрода в водный щелочной раствор даже при весьма отрицательных потенциалах ($-1,2$ В), происходит адсорбция гидроксид-ионов [5, 6]. С увеличением потенциала они взаимодействуют с металлом и образуют поверхностные комплексы, причем при определенных потенциалах этот процесс происходит одновременно с отрывом электрона или его части [16]. Состав поверхностного комплекса неизвестен, однако будем представлять его формулой $AgOH_{алс}$, поэтому эту стадию можно записать в виде уравнения:



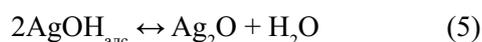
Образовавшиеся $AgOH_{алс}$ частично гидратируются и переходят в приэлектродный слой s :



Соединение $AgOH$ является основанием средней силы [17], поэтому в растворе оно создает достаточно высокую концентрацию ионов серебра, часть которых диффундирует в объем раствора, а другая часть гидролизует и образует фазу Ag_2O :

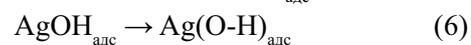


Определенная часть комплексов $AgOH_{алс}$, видимо, в результате дегидратации сразу будет переходить в оксид:



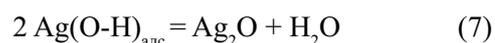
При сдвиге электродного потенциала в положительном направлении взаимодействие поверхностных атомов серебра и ионов гидроксида увеличивается и происходит изменение электронной

структуры адсорбционного комплекса. Из-за смещения электрона от кислорода к металлу возникает труднорастворимый комплекс, который также как в [18], запишем в виде $Ag(O-H)_{алс}$:



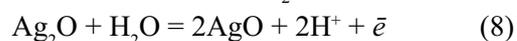
Этот комплекс блокирует активные участки поверхности электрода и вызывает анодную пассивацию. Естественно, что при прекращении анодной поляризации тут же происходит превращение блокирующих труднорастворимых комплексов в комплексы, которые гидратируются и переходят в раствор или дегидрируются с образованием Ag_2O .

Необходимо, отметить, что образование блокирующих комплексов происходит при потенциалах, которые меньше потенциалов анодного пика A_1 , на это указывает уменьшение растворимых продуктов окисления до появления анодных пиков (рис. 3). Это также означает, что комплексы $Ag(O-H)_{алс}$ также могут дегидратироваться с образованием фазового оксида:



При потенциалах пассивного состояния только эта реакция будет приводить к образованию Ag_2O .

При потенциалах пика A_2 общепринято считать, что идет реакция окисления Ag_2O :



Но, следует допустить, что также имеет место стадийное анодное окисление серебра:



Подробное изучение этих процессов представляет отдельную задачу, однако на основе полученного экспериментального материала можно определенно утверждать, что вторая пассивность серебра не связана с образованием на электроде слоя оксидов, так как электродный потенциал серебра из пассивной области (за пиком A_2) после прекращения поляризации возвращается к значениям активной области $E = 0,41$ В (рис. 2, кривая 3). Вторая пассивация не может быть обусловлена какими-либо изменениями в природе частиц $Ag(O-H)_{алс}$, так как при стадийном анодном окислении это первая стадия не может быть лимитирующей [19]. Следовательно, вторая пассивация должна быть обусловлена продуктами второй стадии (10), когда при столь положительных анодных потенциалах кислород в комплексе $[Ag(OH)_2]_{алс}^-$ в

большей мере взаимодействует с металлом и дает труднорастворимые соединения, которые блокируют активные участки поверхности электрода и переводят их в пассивное состояние. Схематично, этот процесс, как и в случае первой пассивации, можно представить следующим образом:



При дальнейшем увеличении анодного потенциала эти комплексы частично растворяются, но, скорее всего, подвергаются дегидратации с образованием Ag_2O . При еще более высоких анодных потенциалах положение усложняется разложением воды с выделением кислорода.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-03-32274-а.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представления о способности серебра адсорбировать ионы гидроксида оказались достаточно полезными при рассмотрении анодного поведения Ag -электрода в щелочных растворах. Предположение об изменении электронной структуры адсорбционного комплекса и в связи с этим уменьшение его растворимости объясняет переход от активного окисления к пассивному. Развиваемые положения могут быть применимы для более глубокого понимания анодного поведения серебра в активной области, а также процессов локальной депассивации и возникновения питтинговых поражений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Видович Г.Л., Лейкис Д.И., Кабанов Б.Н. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. №4. С. 855—857.
2. Jovic B.M., Jovic V.D., Staford G.R. // *Electrochemical Communication*. 1999. V.1. № 6. P. 247—251.
3. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—386.
4. Маричев В.А. // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069—1076.
5. Маричев В.А. // *Защита металлов*. 2003. Т. 30. № 2. С. 125—132.
6. Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V. 430. P. 47—56.
7. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
8. Кузнецов Ю.И. // *Защита металлов*. 1987. № 5. С. 739—747.
9. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2005. Т. 7. № 4. С. 417—423.
10. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. М.: Наука. 1987. 247 с.
11. Лесных Н.Н., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. № 4. С. 1—6.
12. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир. 1974. — 552 с.
13. Сухотин А.М. // *Успехи химии*. 1956. Т. 25. № 3. С. 312—321.
14. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз. 1953.
15. Ambrose J., Barradas R.G. // *Electrochimica Acta*. 1974. V. 19. P. 781—786.
16. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 9. С. 939—945.
17. Некрасов Б.В. *Основы общей химии*: в 2 ч. Ч.2. М.: Химия. 1970. 413 с.
18. Скорчеллетти В.В. *Теоретические основы коррозии металлов*, Л.: Химия. 1973. 263 с.
19. Лосев В.В. // *Итоги науки. Электрохимия* // 1971. Т. 6. С. 65—69.