

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ-АКТИВАТОРОВ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. II. СУЛЬФАТ- И НИТРАТ-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.11.07

Изучено анодное поведение серебра в щелочных средах с добавкой сульфат- и нитрат-ионов. Показано, что в присутствии сульфатов до концентрации 0,1М в активных областях наблюдается облегчение анодного окисления серебра, а при более высоких концентрациях сульфата в области пассивного состояния — локальная активация и образование питтингов. В щелочных средах, содержащих нитрат-ионы так же наблюдается локальная активация серебряного электрода, но при потенциалах более положительных, чем в щелочно-сульфатных растворах. Дана интерпретация экспериментальных данных на основе адсорбционных представлений.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционная способность компонентов раствора по-разному зависит от их природы, концентрации и значений электродного потенциала, поэтому при изменении этих параметров можно ожидать неожиданное влияние конкурирующей адсорбции нескольких активных частиц на кинетику электродного процесса. Анодное окисление серебра в щелочных средах связано с адсорбцией гидроксид-ионов, их взаимодействием с атомами серебра, сопровождаемым отдачей электрона. В результате образуется адсорбционный комплекс, который условно обозначается формулой $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ [1]. Введение в щелочной раствор анионов-активаторов приводит к конкурирующей адсорбции с гидроксид-ионами, которая в зависимости от значений электродного потенциала может вызвать различные эффекты. В данной работе рассматриваются результаты по влиянию анионов, которые с ионами серебра дают достаточно хорошо растворимые соединения. Методика исследования описана в [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В щелочных растворах, содержащих небольшие добавки сульфат- и нитрат-ионов ($< 0,1 \text{ M}$) восходящие ветви анодных пиков A_1 и A_2 смещаются в сторону отрицательных потенциалов, возрастают как анодные так и катодные пики, а потенциалы анодных пиков уменьшаются (рис. 1). В этом

случае в результате первой стадии образуется не $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ как это было в чисто-щелочном растворе, а возникает смешанный адсорбционный комплекс. Адсорбция сульфат и гидроксид-ионов и последующее их взаимодействие с поверхностными атомами серебра с потерей электрона приводит к образованию комплексов, которые условно обозначим формулой $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$. Эта стадия может быть представлена уравнением:

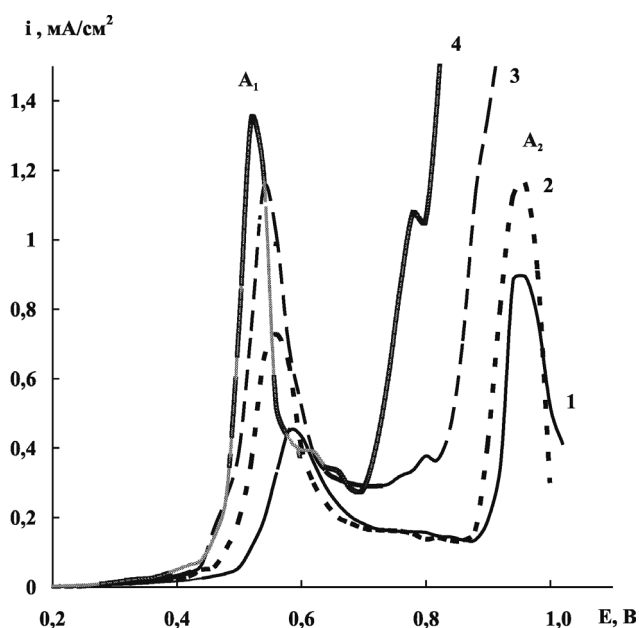


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые (0,1 В/мин) на статичном Ag-электроде в 0,05 М NaOH + xМ Na_2SO_4 при $x = 0,0$ (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 0,5 М (4).

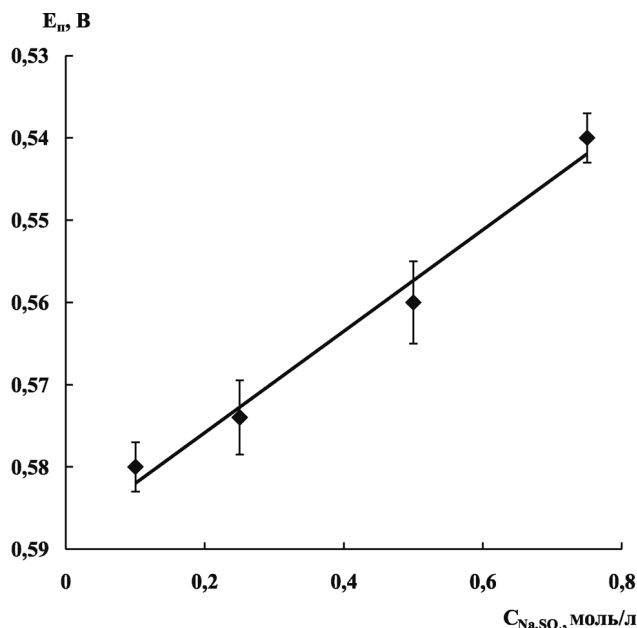
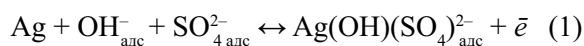


Рис. 2. Зависимость потенциала анодного пика A_1 от концентрации Na_2SO_4 в растворе 0,1 M NaOH + xM Na_2SO_4 .



Вхождение же в гидроксидные комплексы анионов неорганических кислот способствует их гидратации и растворению [2], поэтому сульфат-ионы увеличивают скорость анодного процесса на восходящей ветви пика A_1 . Токи пассивации (высота пиков анодного тока) также возрастают. Неожиданным оказалось смещение потенциалов пассивации (потенциалов пиков) в сторону отрицательных значений, причем это смещение прямопропорционально концентрации сульфат-ионов (рис. 2).

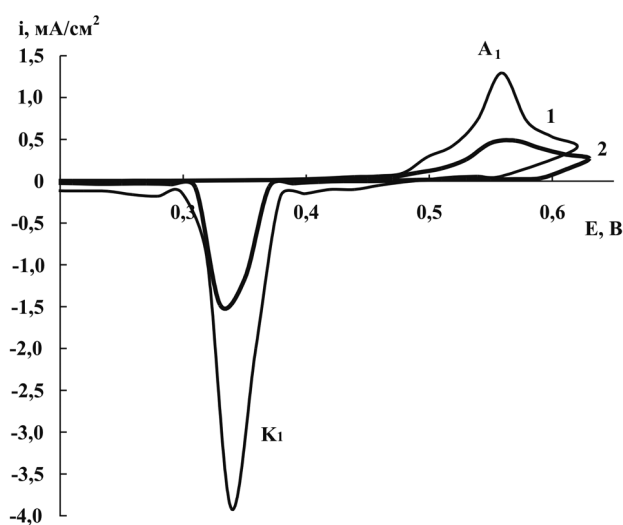
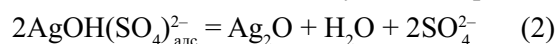


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (0,2 В/мин) статичного Ag-электрода в 0,1 M NaOH + 0,5 M Na_2SO_4 (1) и в 0,1M NaOH (2).

Образование оксида Ag_2O при потенциалах пика A_1 и последующего пассивного состояния в присутствии сульфат-ионов подтверждается тем, что при инверсии потенциала после пика A_1 и пассивности на катодной ветви циклограммы возникает пик K_1 , который наблюдается при потенциале пика K_1 в чистой щелочи (рис. 3). Стадию образования Ag_2O в результате дегидратации смешанных комплексов можно записать следующим образом:



Другая часть адсорбционных комплексов гидратируется и растворяется в приэлектродном слое:



Образовавшиеся комплексы, видимо, более прочные, чем $AgOH$, поэтому они в значительной степени сохраняются в растворе и диффундируют из приэлектродного слоя в объем раствора. Конечно, нельзя исключить их диссоциацию и последующий гидролиз. Исследования с вращающимся дисковым электродом с кольцом (ВДЭК) подтверждают увеличение доли растворимых продуктов окисления серебра при введении в рабочий раствор сульфат-ионов. На рис. 4 показано изменение катодного тока на графитовом кольце электрода при анодной поляризации дискового электрода. Вычитая из значений катодного тока величину фонового тока и учитывая значения коэффициента улавливания для данной конструкции ВДЭК ($N = 0,53$), получаем ток, который определяется потоком растворимых продуктов окисления серебра, образо-

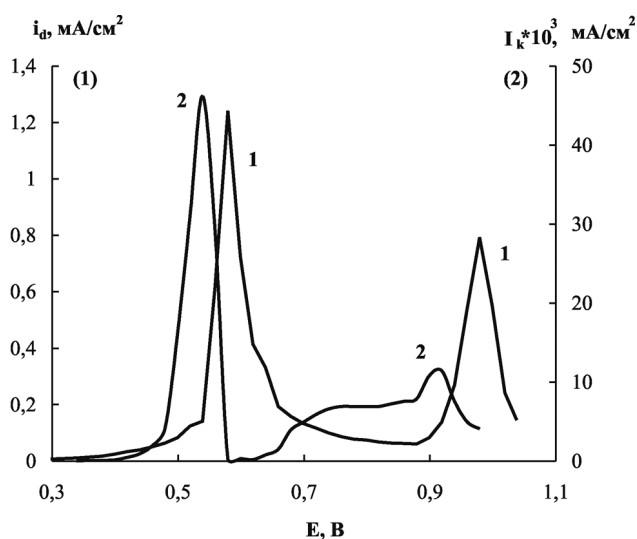
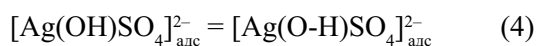


Рис. 4. Анодная потенциодинамическая кривая (0,1 В/мин) на Ag-диске (1) и соответствующие токи восстановления на графитовом кольцевом электроде (2) в 0,1 M NaOH + 0,5 M Na_2SO_4 .

ванных при анодном окислении диска. Этот поток заметно больше в присутствии сульфат-ионов, чем в чисто-щелочном растворе. Процессы окисления на диске и восстановления на кольце одноэлектронные, поэтому электрический заряд, идущий на восстановление растворимых продуктов окисления, равен заряду, который требуется на образование растворимых продуктов в результате окисления Ag-диска. Процент тока, идущий на образование растворимых продуктов, был рассчитан как отношение тока на кольцевом электроде за вычетом фонового тока к анодному току на Ag-диске, деленное на коэффициент улавливания N . Оказалось, что растворимых продуктов окисления дискового электрода в интервале потенциалов от 0,38 до 0,6 В в присутствии сульфатов образуется примерно на 20% больше, чем в чисто-щелочном растворе. В области потенциалов от 0,6 до 0,8 В эта разность составляет 3%, а при потенциалах перед пиком A_2 процент тока, затраченный на возникновение растворимых частиц возрастает до 7% для щелочно-сульфатных сред. Следует также отметить, что максимум растворимых продуктов наблюдается при потенциале восходящей ветви анодного пика A_1 , в области пассивного состояния ток, идущий на восстановление растворимых продуктов на графите остается приблизительно постоянным. В области восходящей ветви второго анодного пика A_2 снова возрастает, но уже не достигает тех значений, которые наблюдались при пике A_1 .

Спад тока за анодными пиками A_1 и A_2 можно объяснить образованием слоя оксида на поверхности Ag-электрода или же его пассивацией [3, 4]. Если бы оксид, действительно, был столь сплошным и мог изолировать электрод от раствора, то его действие было одинаковым в чисто-щелочном и сульфатно-щелочном растворах и потенциалы пассивации были равны. Однако потенциалы пассивации в этих растворах существенно различаются, хотя возникающие при этом оксиды серебра в том и другом растворах идентичны. В чисто-щелочном растворе пассивация серебра происходит из-за того, что при определенных потенциалах (пассивации) наблюдается изменение электронной структуры адсорбционного комплекса $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ из-за смещения электронов от кислорода к металлу и, как результат этого, образуется труднорастворимый комплекс, который так же, как в [5] будем обозначать как $\text{Ag}(\text{O-H})_{\text{адс}}$. В сульфат-щелочных растворах пассивацию серебра можно представить стадией:



Возникающие в сульфатно-щелочном растворе комплексы имеют в координационной сфере значительно больше атомов кислорода, чем в $\text{Ag}(\text{O-H})_{\text{адс}}$ поэтому требуется менее положительный потенциал для достижения анодной пассивации и, как следствие, потенциалы максимума тока при пике A_1 смещаются в сторону отрицательных значений. В [6] показано, что подобные анионы стабилизируют адсорбцию OH^- на серебре, что также должно вызывать более раннюю пассивацию. Природа пассивного состояния, видимо, при этом остается неизменной. Она по-прежнему имеет адсорбционный характер, так как потенциал серебряного электрода после снятия анодной поляризации, как и в чисто-щелочных растворах, практически мгновенно смещается до значений потенциалов серебра в активном состоянии. Присутствие сульфат-иона в незначительных концентрациях ($<0,1$ моль/л) не оказывает влияния на токи в пассивном состоянии, но на восходящей ветви пика A_2 можно отметить их увеличение, что, видимо, связано, как в случае с растворением серебра при потенциалах восходящей ветви пика A_1 , с образованием адсорбционных смешанных комплексов типа $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^-$, но где серебро имеет степень окисления +2 (рис. 1, кривая 2). Эти комплексы, как и $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$, легче гидратируются и растворяются, чем гидроксидные комплексы $[\text{Ag}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ [7].

Начиная с определенной концентрации сульфат-ионов (больше 0,1 М) наблюдается активация анода, которая с увеличением концентрации сульфата смещается в область все более отрицательных потенциалов. Вторичная пассивация при этих концентрациях не наблюдается (рис. 1, кривые 3, 4).

Активация, или депассивация, Ag-электрода, которая наблюдается при введении в щелочной раствор сульфат-ионов, носит локальный характер. При концентрации Na_2SO_4 менее 0,5 М в катодный полупериод циклограммы имеют тот же вид, что в чистой щелочи. Наблюдаются два пика K_2 и K_1 , которые указывают на реакцию восстановления AgO до Ag_2O и соответственно Ag_2O до Ag . Иначе обстоит дело в менее щелочных растворах, но с достаточно высокой концентрацией сульфат-ионов. Та же добавка 0,5М Na_2SO_4 приводит к полному изменению вида циклической вольтамперограммы (рис. 5). Прежде всего, отсутствует вторая пассивация. При изменении направления поляризации ток, хотя и уменьшается, но в широком интервале потенциалов остается анодным. И только достигнув потенциалов восстановления AgO , он становится катодным. Появляется новый пик K_3 . Можно пола-

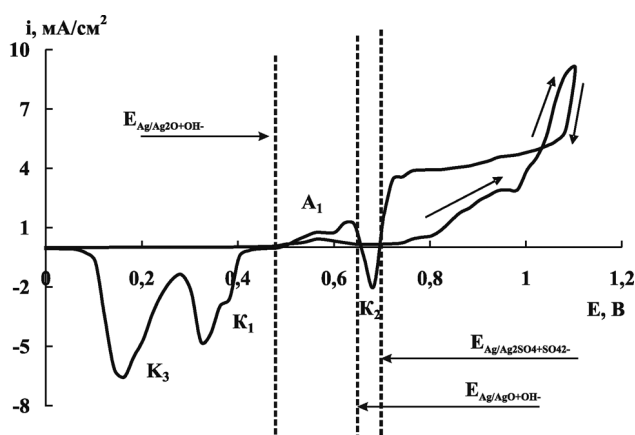
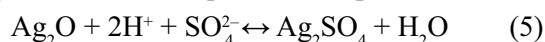


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) статического Ag-электрода в 0,05 М NaOH + 0,5 М Na₂SO₄.

гать, что при нарушении пассивного состояния в определенной доле сохраняется реакция окисления серебра до оксидов, что приводит к подкислению раствора в порах оксидного слоя и в питтингах. Такое подкисление достаточно, чтобы оказалось возможным сосуществование оксида Ag₂O и Ag₂SO₄. Катодный пик K₃ обусловлен восстановлением Ag₂SO₄. Произведение растворимости Ag₂SO₄ по [9] равно $7,7 \cdot 10^{-5}$, отсюда находим концентрации ионов серебра и затем рассчитываем равновесный потенциал электрода Ag/Ag₂SO₄ + SO₄²⁻ в данных условиях. Он оказался равным 0,68 В, то есть заметно больше, чем потенциал пика K₃, что указывает на возможность восстановления Ag₂SO₄ при потенциалах этого пика, но с достаточно высоким перенапряжением.

Условия термодинамического равновесия в системе Ag₂O — Ag₂SO₄ были определены расчетным путем. Константа равновесия реакции:



получена из ее изотермы для стандартных условий $-\Delta G^\circ = RT \ln K_p$, а ΔG° посчитаны по стандартным свободным энергиям участников реакции, взятых в [10]. Константа равновесия оказалась равной $1,0 \cdot 10^{+18}$, то есть связь концентрации сульфат-ионов с pH раствора, при равновесии между Ag₂O и Ag₂SO₄ определяется уравнением:

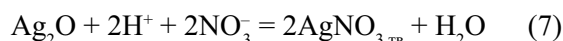
$$\text{pH} - 18 = \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (6)$$

При концентрации сульфат-ионов, равной 0,1 М, оксид Ag₂O будет находиться в равновесии с Ag₂SO₄ при pH 8,5, а при больших значениях pH устойчивым будет только оксид. Следовательно,

наличие Ag₂SO₄ на поверхности Ag-электрода после анодной поляризации указывает на подкисление раствора в питтингах.

Также как и в сульфатно-щелочных растворах локальная депассивация серебряного электрода наблюдается в щелочных средах, содержащих нитрат-ионы. Однако, активация металла происходит, не из пассивного состояния между пиками A₁ и A₂, а при потенциалах, несколько превышающих пик анодного окисления A₂. При этих потенциалах, помимо оксида серебра AgO происходит выпадение осадка AgNO₃, что подтверждается возникновением катодного пика K₃ на циклической вольтамперограмме. При этом равновесный потенциал Ag/AgNO₃ + NO₃⁻, рассчитанный с учетом растворимости нитрата серебра, равен 0,84 В.

Константа равновесия реакции:



как показывает расчет по уравнению изотермы для стандартных условий равна $1,0 \cdot 10^{12}$. Следовательно, при концентрации ионов NO₃⁻ 0,1 М равновесие между Ag₂O и AgNO₃ будут наблюдаться при pH 5,78. При более высоком pH возможно только образование Ag₂O. Важно отметить, что появление локальной активации, а вместе с тем и катодного пика K₃, (рис. 6) осуществляется только при кон-

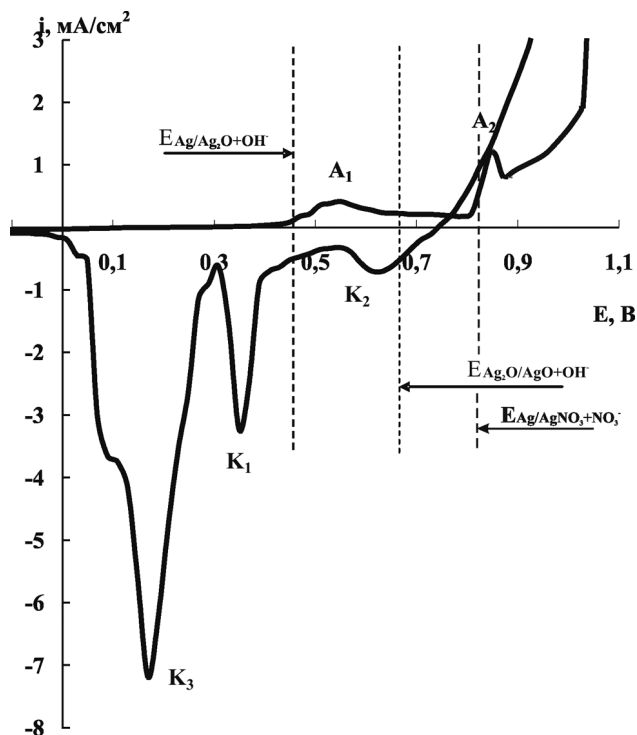


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) статического Ag-электрода в 0,1 М NaOH + 0,075 М KNO₃.

центрации нитрат-ионов от 0,05 до 0,1 моль/л в 0,1 М растворе NaOH. В этом случае на поверхности серебряного электрода формируется достаточно рыхлый осадок темно-коричневого цвета, который, как и в сульфатно-щелочных растворах, хлопьями опадает на дно ячейки. Анодный ток стремительно увеличивается и продолжает расти при обратной развертке потенциала, пока не достигнет потенциалов восстановления оксида серебра. При концентрации $\text{KNO}_3 \leq 0,05$ моль/л циклическая вольтамперограмма не отличается от аналогичной, полученной в чистом растворе щелочи. То есть, на ней можно так же наблюдать два анодных и два катодных пика, потенциалы и токи пассивации в области пика A_1 с изменением концентрации нитрат-ионов остаются прежними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в щелочной раствор сульфат-ионов приводит к весьма специфическим изменениям кинетике анодного процесса на серебре. Прежде всего, сульфат-ионы облегчают анодное окисление Ag-электрода в области потенциалов восходящей ветви пиков A_1 и A_2 при этом увеличивается доля растворимых продуктов окисления, а нерастворимым продуктом, как и в отсутствии сульфат-ионов, по-прежнему являются фазовые оксиды Ag_2O и AgO . Ускорение анодного процесса и, в связи с этим, возрастание тока пассивации может быть объяснено адсорбцией сульфат-ионов, их взаимодействием с адсорбционным комплексом типа $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ и образованием гидрофильных и более растворимых адсорбционных комплексов типа $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$. Из-за возникновения последних, содержащих в координационной сфере больше кислорода, наблюдается перемещение электронов от кислорода к металлу при более отрицательных потенциалах, чем в адсорбционном комплексе $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, что и обуславливает уменьшение потенциалов анодной пассивации.

В пассивной области анодное растворение Ag-электрода определяется скоростью растворения пленки оксидов, но введение в щелочной раствор сульфат-ионов при малых концентрациях облегчает анодное окисление Ag-электрода при потенциалах восходящих ветвей пиков A_1 и A_2 , при более высоких концентрациях приводит к локальной депассивации и затем к общей активации электрода с образованием труднорастворимых соединений. На первый взгляд может показаться, что облегчение анодного процесса и последующая депассивация при повышенных концентрациях

сульфат-ионов связана с образованием смешанных адсорбционных комплексов типа $[\text{Ag}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$, где серебро окисляется до степени +1. Однако это два разных процесса. В первом случае, скорее всего, образуются именно такие комплексы, которые гидрофильны и хорошо растворяются, что и обуславливает увеличение скорости растворения на восходящей ветви пика A_2 .

Депассивация Ag-электрода при повышенных концентрациях сульфат-ионов (пик A_2 отсутствует) связана с тем, что при этих положительных потенциалах наблюдается более сильная адсорбция сульфат-ионов и их взаимодействие приводит к полному вытеснению из координационной сферы гидроксид-ионов и образованию комплексов повышенной растворимости. При этом следует обратить внимание на то, что такое взаимодействие происходит не с комплексом $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, а со смешанными комплексами типа $[\text{Ag}(\text{O-H})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$, которые плохо растворимы и блокировкой обуславливают наступление пассивности в области пика A_1 .

Интенсивное окисление серебра с образованием оксидов в области депассивации приводит к подкислению раствора в порах осадка и питтингах, что создает возможность одновременного существования оксида Ag_2O и соли Ag_2SO_4 . При концентрации сульфата, равной 0,1 М, pH раствора, при котором равновесно сосуществуют эти фазы, должно было бы равняться 8,5. На катодной ветви циклограммы осадок Ag_2SO_4 обуславливает появление пика K_3 . В щелочно-нитратных растворах анодное поведение серебра аналогично его поведению в сульфатно-щелочных средах. Невысокие концентрации нитрата до 0,05 моль/л практически не влияют на анодное окисление серебра на восходящих ветвях пиков A_1 и A_2 , а при концентрации нитрата больше 0,075 моль/л наблюдается локальная депассивация. В отличие от сульфатно-щелочных растворов здесь депассивация имеет место не между пиками A_1 и A_2 , а за пиком A_2 , то есть, активирующая способность нитрат-ионов заметно ниже, чем сульфат-ионов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 228—233.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М. Химия. 1970. Т. 3. 413 с.
3. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—380.

4. *Dirkse T.P.* // *Electrochimica Acta*. 1980. V. 34. № 5. P. 647—654.
5. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов Л.: Химия. 1973. 263 с.
6. *Savinova E.R, Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K.* // *J. of Electroanalytical Chemistry*. 1997. V.430. P. 47—56.
7. *Полинг А., Полинг П.* Химия. М.: Мир. 1978. 683 с.
8. *Розенфельд И.Л.* Коррозия и защита металлов. Металлургия. 1970. 448 с.
9. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические реактивы. М: Госхимиздат. 1955. 584 с.
10. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн: Современная школа. 2005. 608 с.