

4. Федотьев Н.П., Бибииков Н.П., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. -М.: Машгиз, 1962.
5. Krohn A., Brown T.M. // J. Electrochem. Soc. -1961. -108, № 1. -P. 60—64.
6. Sarojamma M., Rama Char T.L. // Metal Finish. -1965. -63, № 2. -P. 71—76.
7. Гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. -М.: Metallurgia, 1987.
8. Громова В.А., Японцева Ю.С., Берсірова О.Л., Кублановский В.С. // Металлофиз. и новейшие технол. -2006. -28, спецвыпуск. -С. 83—90.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев

Поступила 26.11.2007

УДК 541.138.2

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

ВПЛИВ ЕТИЛЕНДІАМІНУ НА ПРОЦЕС РОЗЧИНЕННЯ СРІБЛА У ДИЦІАНОАРГЕНТАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Досліджено кінетику та механізм електрохімічної поведінки срібла у розчині диціаноаргентату калію та у боратно-фосфатно-карбонатному (БФК) електроліті на його основі при додаванні етилендіаміну. Проведено аналіз стаціонарних поляризаційних кривих, отримано основні кінетичні параметри та описано вірогідний механізм та кінетику процесу розчинення та пасивації срібла. Показано, що у присутності етилендіаміну процес розчинення срібла багатостадійний і срібло переходить у розчин у вигляді комплексу $[Ag(En)_2]^+$. Зроблено висновок про позитивний вплив додавання етилендіаміну до електролітів сріблення на основі ціаноаргентатних комплексів з метою стабілізації анодного процесу розчинення та запобігання процесу оксидної пасивації, тобто як активатора розчинності срібних анодів.

Всебічне вивчення анодного розчинення металів у різних середовищах для інтенсифікації гідрометалургічних та гальванотехнічних процесів є актуальною і необхідною задачею, оскільки головною причиною, що гальмує ці технології, є пасивація срібних анодів при робочих значеннях густин струму.

Основним недоліком електролітів на основі ціаноаргентатних комплексів, у тому числі розробленого нами боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту сріблення є саме пасивація срібних анодів [1—4]. Знання кінетики анодного процесу розчинення срібла може суттєво полегшити вибір депасиваторів та режиму електролізу, а також дати пояснення характеру процесів, що відбуваються на межі анод—електроліт. У попередніх роботах було показано, що у диціаноаргентатному розчині пасивацію срібла обумовлено утворенням оксидної плівки одновалентного срібла, що повністю пасивує поверхню електрода [1, 2].

Для певного матеріалу електрода швидкість росту анодної плівки залежить від напруженості поля у ній, і, таким чином, від анодного струму, а також складу електроліту, який визначає швид-

кість розчинення сполук анодної плівки. У розчинах без вільного ціаніду активного розчинення срібного аноду можна досягти додаванням у розчин сполук, які виступатимуть лігандами щодо йонів срібла, підвищенням робочої температури електроліту та пошуком таких сполук, що мають активуючу здатність при високих адсорбційних властивостях. Такі комплексонони мають активувати анодний процес на сріблі і дозволяти проводити селективне розчинення срібних покриттів на основі з міді та її сплавів. Враховуючи константи стійкості, для дослідження як комплексоутворювач ми обрали етилендіамін.

Відомо, що етилендіамінові та моноетаноламінові ліганди в електролітах міднення, золотіння та ін., дозволяють отримувати покриття високої якості дрібнокристалічної структури. У роботі [6] теоретично показано, що при формуванні поверхневого комплексу етилендіамін виконує функцію бідентантного ліганда аналогічно тому, як утворюються комплекси у кристалах або розчинах. Таким чином, етилендіамін може сприяти анодному розчиненню срібла.

Метою цієї роботи було встановлення впливу етилендіаміну на кінетику та механізм процесів анод-

ного розчинення–пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію та БФК-електроліті на його основі. При дослідженні використовували різні електрохімічні методи: потенціо- та гальваностатичний, вольтамперометрію, а також імпедансні вимірювання.

Для вивчення впливу етилендіаміну на кінетику анодних процесів на сріблі у розчині диціаноаргентату калію дослідження проводили у розчинах, що містили 0.6 М, 0.8 М та 1.6 М етилендіамін Еп ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) та 0.125 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Величина рН складала 8.5 ± 0.1 , температура розчину — 20 ± 0.1 °С.

Стационарні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8 у термостатованій комірці ЯСЕ-2. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою двохкоординатного самописця ПДА-1. Робочий електрод являв собою платинову проволоку діаметром 1 мм, що була запаєна у скло. Матеріалом робочого електрода було електролітичне срібло, для отримання якого торець платинової проволоки покривали з робочого електроліту шаром електролітичного срібла товщиною 1.5 мкм, при поляризації 0.150 В. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод, що був з'єднаний з робочим електродом за допомогою сольового містка та капіляра Луггіна.

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.

У наших попередніх роботах [2, 3] розглянуто кінетику та механізм процесів анодного розчинення–пасивації срібла безпосередньо у розчині диціаноаргентату калію. У роботі [2] приведено стаціонарну поляризаційну криву срібла, отриману у розчині $\text{KAg}(\text{CN})_2$, яка має ділянку активного розчинення срібла з подальшою пасивацією, причому процесу виділення кисню не спостерігається. Нами було пояснено природу пасивації срібла у диціаноаргентатному розчині утворенням щільної напівпровідної оксидної плівки одновалентного срібла, що пасивує поверхню електрода.

На стаціонарній поляризаційній кривій (рис. 1), отриманій у розчині 1.2 М Еп, що не містив йони срібла, струм розчинення на три порядки вищий, ніж у диціаноаргентатному комплексі і скла-

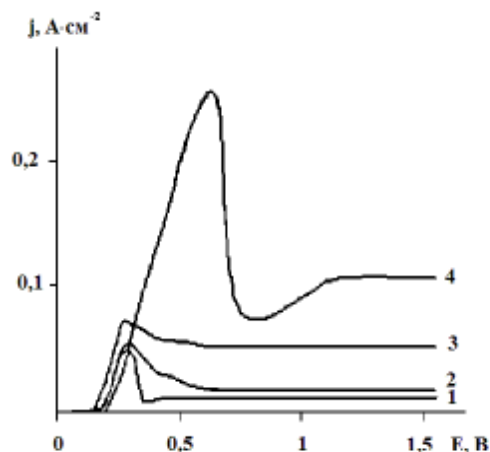


Рис. 1. Поляризаційні криві розчинення срібла, отримані у диціаноаргентатному комплексі у присутності етилендіаміну, моль·л⁻¹: 0.6 (1); 0.8 (2) та 1.6 (3), а також у розчині 1.2 М Еп (4).

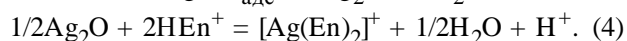
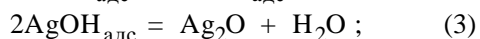
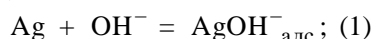
дає 0.26 А·см⁻². На рис. 1 також приведено порівняння поляризаційних кривих, отриманих у диціаноаргентатних розчинах із різним вмістом етилендіаміну — 0.6, 0.8 та 1.6 моль·л⁻¹. Видно, що із введенням у диціаноаргентатний розчин етилендіаміну струм розчинення срібла також збільшується і при додаванні 1.6 моль·л⁻¹ етилендіаміну густина струму розчинення з 0.22 зростає до 75 мА·см⁻². Струм пасивації в таких розчинах диціаноаргентатного комплексу з добавками етилендіаміну також значно вищий (для порівняння: 20—50 мА·см⁻² та 0.02 мА·см⁻²). Тобто із введенням етилендіаміну у розчин диціаноаргентату процес розчинення срібла значно прискорюється і товста щільна пасивуюча плівка оксиду срібла не утворюється.

Для дослідження механізму електродного процесу нами були побудовані початкові ділянки поляризаційних кривих у координатах електрохімічної кінетики. Тафелеві залежності, отримані для розчинів із різним вмістом етилендіаміну, паралельні. З оброблених у тафелевих координатах початкових відрізків поляризаційних кривих розраховані кінетичні параметри (тангенс кута нахилу b , коефіцієнт переносу α , струми обміну j_0). Із нахилу залежності $\Delta \lg j_0 / \Delta \lg C_{[\text{E}n^+]}$ розраховано порядок реакції по ліганду $[\text{E}n^+]$, він становить 1.96, що приблизно дорівнює двом.

Граничні струми розчинення та струми пасивації змінюються прямопропорційно збільшенню концентрації етилендіаміну у розчині. Залежності $j_p-C_{[\text{E}n^+]}$ та $j_{\text{пас}}-C_{[\text{E}n^+]}$ прямолінійні. Відрізок залежності $j_p-C_{[\text{E}n^+]}$, що відсікається на осі струмів, відповідає струму розчинення срібла в умо-

вах відсутності етилендіаміну і дорівнює $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

На основі проведених досліджень, а також отриманих раніше даних можна запропонувати механізм анодного процесу розчинення-пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію у присутності етилендіаміну:



Анодний процес містить наступні стадії: передуюча швидка хімічна стадія адсорбції — утворення адсорбційного шару йонів $\text{AgOH}_{\text{адс}}^-$, електрохімічна стадія йонізації з утворенням $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, електрохімічна десорбція та стадія розкладу з утворенням оксиду срібла (I). Але у слабколужному розчині диціаноаргентату калію у присутності протонуваних етилендіамінових комплексів, що переважають у розчині при рН 8.5, утворюються йони $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$ та відбувається підкислення при анодного простору. За пасивного розчинення процес у розчинах комплексних електролітів лімітується дифузією підведення лігандів та відведення комплексних йонів. Таким чином, встановлено позитивний вплив додавання етилендіаміну до ціаноаргентатних комплексів з метою полегшення анодного процесу розчинення срібла.

З точки зору практичного застосування для процесу електроосадження срібних гальванопокриттів було важливим перевірити можливість застосування етилендіаміну безпосередньо до електролітів сріблення на основі ціаноаргентатних комплексів, тобто дослідити вплив етилендіаміну на кінетику анодних процесів на сріблі у розробленому нами БФК-електроліті [1—3].

Для цього нами було проведено осадження електролітичного срібла з БФК-електроліту, що містив $0.125 \text{ M K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ та буферну суміш боратів, карбонатів та фосфатів. Температура електролізу $50 \pm 0.10^\circ\text{C}$, густина струму осадження $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. За тих же умов електролітичне срібло було отримане з БФК-електроліту, що додатково містив 0.2 M En .

Електрохімічну поведінку отриманого електролітичного срібла вивчали у БФК-електролітах без та в присутності 0.2 M En . Для дослідження застосували методи електрохімічної імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії за допомогою системи AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) з програмним забезпеченням GPES 4.9 и FRA 4.9. Робоча

площа зразків складала 0.025 cm^2 . Вимірювання проводили при температурі $24 \pm 1^\circ\text{C}$ у трьохелектродній комірці з насиченим хлорсрібним електроодом порівняння та допоміжним електроодом, що являє собою платинову сітку. Усі значення потенціалів наведено відносно насиченого хлорсрібного електроода.

Спектри електрохімічного імпедансу знімали після витримки зразка у розчині на протязі 15 хв для встановлення стаціонарного потенціалу. Крім того, спектри імпедансу було отримано також при анодній поляризації електроода 0.3 V . Напряга подавалася синусоїдально з амплітудою в 5 mV . Спектри отримані в інтервалі частот $50 \text{ кГц}—1 \text{ МГц}$. З аналізу отриманих спектрів були визначені параметри процесу.

Вольт-амперометричне вимірювання складалося з отримання анодних поляризаційних кривих. Швидкість сканування потенціалу $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Отримані криві корегувалися на величину омичного опору (IR). З ходу цих кривих були оцінені параметри процесу.

Хід вольт-амперних кривих на рис. 2, а показує повне співпадання потенціалу піка розчинення срібла у досліджуваних розчинах. Причому в присутності етилендіаміну струм розчинення срібла у БФК-електроліті співпадає із отриманим для розчину комплексу $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. При

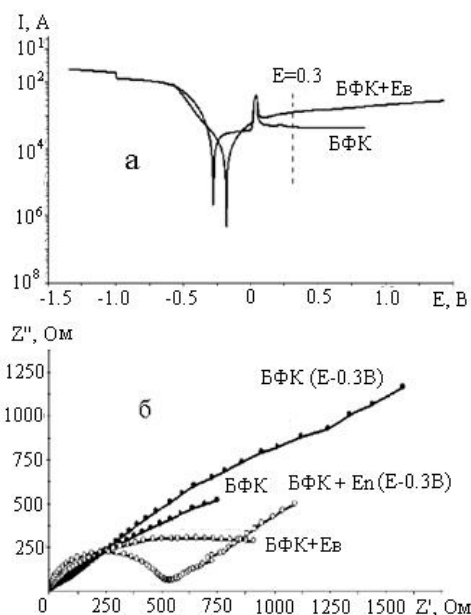


Рис. 2. Вольт-амперометричні поляризаційні криві (а) та спектри електрохімічного імпедансу (б) електролітичного срібла, осадженого з БФК-електроліту без та у присутності етилендіаміну.

збільшенні анодної поляризації можна бачити різницю у ході поляризаційних кривих — ділянку повної пасивації у БФК-електроліті та ділянку із монотонно зростаючим струмом у присутності етилендіаміну. Так, у БФК-електроліті уже при $E = 0.3$ В досягнуто струму пасивації оксидом Ag_2O без подальшої перепасивації. У присутності етилендіаміну при тому ж значенні анодного потенціалу оксид Ag_2O , що може утворюватися за реакцією (1), буде взаємодіяти з протонуваними йонами етилендіаміну за реакцією (2) з утворенням комплексу $[Ag(En)_2]^+$, і швидкість цього процесу буде лімітуватися дифузією підводу йонів HEn^+ з об'єму електроліту. На рис. 2, б приведені спектри електрохімічного імпедансу електролітичного срібла, зняті при стаціонарному потенціалі $E_{(OCP)}$ та при анодному потенціалі $E_a = 0.3$ В. Спектри, отримані при стаціонарному потенціалі, мають форму дуги. За присутності в електроліті етилендіаміну радіус цієї дуги помітно зменшується, що свідчить про набагато більшу розчинність срібла у такому розчині.

При анодному потенціалі $E_a = 0.3$ В у БФК-електроліті ми бачимо імпедансну дугу, радіус якої набагато перевищив отриманий при стаціонарному потенціалі. Тобто зі зміщенням потенціалу срібного електрода в анодний бік здатність його до розчинення значно зменшується (опір переносу заряду R_p зростає до 2 кОм), що повністю підтверджує виявлену оксидну пасивацію у БФК-електроліті.

Іншу картину ми спостерігаємо у БФК-електроліті з добавкою етилендіаміну. При $E_a = 0.3$ В значення R_p становить усього 250 Ом, тобто розчинність срібла проходить значно легше. Еквівалентна схема, що описує такий імпедансний спектр, моделює електродний процес, який включає у себе дифузійну складову Варбурга і підтверджує, що за пасивного розчинення процес у присутності етилендіаміну лімітується дифузією підведення ліганду та відведення комплексних йонів.

Таким чином, встановлено позитивний вплив додавання етилендіаміну до ціаноаргентатних комплексів срібла і до електролітів сріблення на їх основі з метою стабілізації анодного процесу розчинення та запобігання процесу оксидної пасивації, тобто як активатора розчинності сріб-

них анодів, і рекомендовано до промислового впровадження.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика и механизм электрохимического поведения серебра в растворе дицианоаргентата калия и в боратно-фосфатно-карбонатном (БФК) электролите на его основе при добавлении этилендиамина. Проведен анализ стационарных поляризационных кривых, получены основные кинетические параметры и описан вероятный механизм и кинетика процесса растворения и пассивации серебра. Показано, что в присутствии этилендиамина процесс растворения серебра многостадийный и серебро переходит в раствор в виде комплекса $[Ag(En)_2]^+$. Сделан вывод о положительном влиянии добавления этилендиамина к электролитам серебрения на основе цианоаргентатных комплексов с целью стабилизации анодного процесса растворения и предотвращения процесса оксидной пассивации, то есть как активатора растворимости серебряных анодов.

SUMMARY. Kinetics and mechanism of electrochemical behavior of silver in $K[Ag(CN)_2]$ solution and (BPC) electrolyte with addition of ethylenediamine was investigated. The analysis of stationary polarizations curves was made, basic kinetic parameters were obtained and described credible mechanism and kinetics of process of dissolution and passivation silver. It is shown that in the presence ethylenediamine the process of dissolution of silver is many-stage and silver pass into solution as a complex $[Ag(En)_2]^+$. A conclusion about the positive influence of addition of ethylenediamine to the electrolytes of silvering on the basis of $[Ag(CN)_2]^-$ complexes, with the purpose to stabilize anode process of dissolution and to prevent the process of oxide passivation, as an activator of solubility of silver anodes was made.

1. Кублановский В., Берсирова О., Литовченко К. // Укр. хим. журн. -2002. -№ 7. -С. 63—67.
2. Бик С.В., Берсирова О.Л. // Там же. -2006. -№ 1. -С. 72—74.
3. Bersirova O., Bik S., Anufryiev L., Kublanovsky V. // Physicochem. Mechanics of Materials. -2006. -№ 5. -P. 663—667.
4. Федотьев Н.П., Ильин В.А. // Журн. прикл. химии. -1963. -36, № 8. -С. 1763—1768.
5. Бик С., Берсирова О., Кублановский В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2006. -4, № 4. -С. 811—819.
6. Шапник М.С. // Соросовский образоват. журн. -1999. -№ 5. -С. 54—59.