

О.А. Стадник, Н.Д. Иванова

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ — ФАКТОР СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА В ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Определена каталитическая активность анодных оксидных соединений кобальта на модельной реакции разложения пероксида водорода. Величина константы скорости реакции в присутствии различных образцов составляет  $(1-5) \cdot 10^{-4}$ , что на порядок выше, чем у образцов, полученных химическим способом. Наиболее активны образцы, содержащие большее количество гидроксидных групп.

Многочисленные работы в области электрокатализа направлены на прогнозируемый выбор веществ, обладающих каталитическим действием на скорость ряда реакций. Выбор таких материалов сложен, так как каталитическая активность соединений зависит от многих факторов, в основном структурных — строения и состава соединения, размера частиц, пористости материала, наличия дефектов в кристаллической решетке и др. [1], что и объясняет отсутствие единого критерия выбора соответствующего материала.

О свойствах оксидных соединений кобальта, как и многих других, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, можно судить по их каталитической активности в модельной реакции разложения пероксида водорода. Эта реакция удобна тем, что она протекает в водных растворах при комнатной температуре [2]. Цель работы — оценка каталитической активности различных образцов оксида кобальта, полученных электрохимическим методом в результате окисления на аноде  $Co^{2+}$  применительно к катодному материалу тонкопленочного химического источника тока.

Образцы были получены из фторсодержащих электролитов с различным содержанием фтор-иона. Такие электролиты позволяют управлять скоростью химических и электрохимических процессов на границе электрод/электролит. В результате химический состав анодных оксидных соединений можно регулировать достаточно просто и воспроизводимо. Количественный состав оксидных соединений кобальта был определен с помощью атомно-абсорбционного, термогравиметрического методов анализов и ИК-спектроскопии. Каталитическую активность оксидных соединений кобальта в реакции разложения пероксида водорода определяли в виде константы скорости этой реакции газометрическим методом при температурах 25, 30, 35, 40 °С [3] по уравнению:  $W = K \cdot c^n$ , где  $W$  — скорость ре-

акции,  $K$  — константа скорости реакции,  $n$  — порядок реакции.

Константу скорости реакции вычисляли по тангенсу угла наклона в координатах  $\lg \Delta c(H_2O_2) - \tau$ . Убыль концентрации пероксида водорода вследствие его разложения определяли по уравнению:

$$c = c_0 \frac{P \cdot V_0}{V_s},$$

где  $c$  — концентрация пероксида водорода в начальный момент времени,  $c_0$  — начальная концентрация пероксида водорода,  $P$  — нормальное давление,  $V_0$  — объем газа (кислорода), приведенный к нормальным условиям в данный момент времени,  $V_s$  — общий объем газа, выделившийся за время эксперимента.

Скорость электрохимических процессов восстановления с участием оксидных соединений кобальта определялась методом вольтамперометрии в протонных электролитах (1 М КОН) с помощью потенциостата ПИ-50.1. Скорости сканирования потенциала составляли  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Применялась трехэлектродная ячейка; рабочим электродом являлась запрессованная в полиэтилен платина ( $S=0.16 \text{ см}^2$ ) с нанесенной на нее пленкой оксидных соединений кобальта толщиной 6–7 мкм из электролитов, состав которых приведен в таблице. Из представленных данных следует, что общее содержание кобальта увеличивается по мере повышения концентрации фтор-иона в электролите. По данным ДТГ и ИК-спектров, наряду с этим возрастает количество воды (кристаллизационной, химически и физически сорбированной) и  $OH^-$  группы. Наблюдается четкая корреляция константы скорости разложения пероксида водорода с количеством  $OH^-$  групп в составе соединений (таблица). По данным логарифма констант скорости разложения пероксида водорода на оксидных соединениях кобальта от обратной температуры была определена энергия активации этого процесса. Значения констант ско-

**Состав оксидных соединений кобальта в зависимости от условий получения и значений констант скорости процесса их разложения при различных температурах**

Образец	Состав электролита, г·л <sup>-1</sup>		Состав оксидного соединения кобальта, % мас.				K, моль·с <sup>-1</sup> ·10 <sup>4</sup> при t, °C				E <sub>a</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>
	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> F	Co	O	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>общ</sub> *	25	30	35	40	
1	10	20	44.7	28.8	8.3	18.2	1.02	1.09	1.65	2.1	51.7
2	10	25	47.2	27.9	9.5	15.4	1.27	1.53	2.01	3.65	29.6
3	10	30	45.1	30.9	10.4	13.6	2.19	2.7	2.88	5.1	21.3
4	10	40	42.2	35.3	12.0	10.5	3.3	5.1	5.4	5.8	11.6

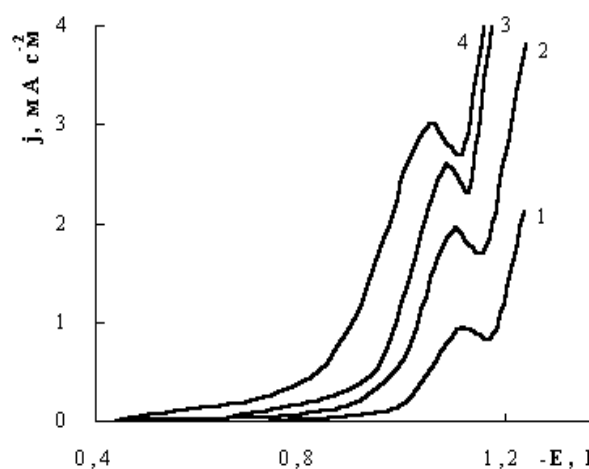
\* Общее содержание кристаллизационной и сорбированной воды.

рости процесса разложения пероксида водорода при различных температурах и их энергии активации приведены в таблице.

Полученные количественные данные позволяют сделать вывод о наиболее активных исследованных образцах. Наименьшая энергия активации процесса характерна для образца 4, который получен из электролита с максимальной в данных исследованиях концентрацией фтор-иона. Ему присуще наибольшее количество гидроксидных групп и, естественно, максимальное значение константы скорости процесса разложения пероксида водорода. В этой реакции активность соединения определяется природой и силой его активных центров [4]. Обычно высокая протонная кислотность уменьшается по мере дегидратации соединения, то есть уменьшения количества гидроксидных групп. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что носителями активного водорода на оксидном катализаторе и являются OH<sup>-</sup>-группы. Этот вывод подтверждают результаты поляризационных измерений (рисунок).

Они показали, что наиболее электрохимически активными образцами являются те, которые в своем составе содержат большее количество гидроксидных групп и характеризуются наименьшей величиной энергии активации: образец 4 восстанавливается в более электроположительной области потенциалов. Согласно данным поляризационных зависимостей, исследованные образцы располагаются в следующем порядке — 4>3>2>1, симбатно с наличием в этих же образцах гидроксидных групп.

Таким образом, первоначальный количественный анализ оксидно-гидроксидных соединений позволяет определить наиболее каталитиче-



Поляризационные кривые электровосстановления оксидных соединений кобальта, полученных из электролитов различного состава. Номер кривой соответствует номеру образца в таблице. Содержание гидроксидных групп: 1 — 8; 2 — 9; 3 — 10; 4 — 12.

ски активное соединение даже без проведения специальных исследований, в том числе без определения константы скорости пероксида водорода и выбрать наиболее активное соединение в качестве катодного материала для химического источника тока.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено каталітичну активність анодних оксидних сполук кобальту на модельній реакції розкладу пероксиду водню. Величина константи швидкості реакції становить  $(1-5) \cdot 10^{-4}$ , що є на порядок вище, ніж для зразків, отриманих хімічним способом. Найактивнішими зразками є ті, які містять більшу кількість гідроксидних груп.

**SUMMARY.** It is determined catalytic activity of anodic cobalt oxide compounds by the model reaction

of the hydrogen peroxide decomposition process. The value of a constant of speed of reaction at the presence of various samples makes  $(1-5) \cdot 10^{-4}$ , that the order is higher, than at the samples received in the chemical way. The most active samples are containing a lot of hydroxide groups.

1. Киселев Е. С., Патрушева Т. Н. // Современные

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

проблемы радиоэлектроники: Сб. науч. тр. -Красноярск: ЧПЦКГУ, 2003. -С. 376—378.

2. Jiang Rongzhong, Don Shaojun. // J. Electrochem. Soc. -1992. -**139**, № 10. -P. 2751—2755.
3. Kanungo S.V., Parida K.M., Sant B.R. // Electrochim. Acta. -1981. -**26**, № 8. -P. 1157—1167.
4. Спужакина А.А., Костова Т.Х. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -**35**, № 6. -С. 924—927.

Поступила 25.07.2005

УДК 541.138.2

**С.В. Бык, О.Л. Берсирова**

### **АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА $K[Ag(CN)_2]$**

Исследовано анодное поведение серебра в растворе комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ . На основании полученных данных сделано предположение, что полная пассивация серебра в этом растворе происходит за счет образования плотного пассивного слоя  $Ag_2O$  с полупроводниковыми свойствами.

Интерес к изучению поведения серебра в растворах электролитов, не содержащих свободного цианида, обусловлен все возрастающим вниманием к экологически безопасным методам производства. Нестабильность работы этих электролитов проявляется в пассивировании анодов и неспособности сохранять рабочие характеристики при длительной эксплуатации. Попытки устранить пассивацию с помощью добавок к раствору  $K[Ag(CN)_2]$  роданистых солей не дали положительных результатов. Хотя пассивация и была устранена, но при эксплуатации такого электролита происходило накопление роданистого комплекса, что приводило к ухудшению качества осадков [1, 2]. Как отмечается в работе [3], явление пассивации наблюдалось и в цианистых растворах.

Электролит на основе комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ , стойкость которого обеспечивается наличием боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буфера большой емкости, является одним из наиболее перспективных в замене цианистых электролитов для функциональных покрытий. Из него получают качественные осадки серебра, которые по некоторым характеристикам превосходят покрытия, полученные из других известных электролитов серебрения. Недостатком такого электролита является пассивация анодов, поэтому его используют лишь с применением нерастворимых

анодов, что приводит к частой корректировке по содержанию серебра.

Для устранения пассивации анодов необходимо знание механизма и кинетики этого процесса. Настоящая работа посвящена исследованию анодного поведения серебра в растворах комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ .

Исследования проводили в стеклянной термостатируемой трехэлектродной ячейке ЯСЭ-3, используя потенциостат ПИ 50-1.1. Поляризационные кривые регистрировали с помощью самописца ЛКД 4-003. Рабочим электродом служила пластинка серебра марки Сr999 площадью  $1 \text{ см}^2$ . Перед каждым опытом электрод обезжиривали, травили в азотной кислоте, промывали в дистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, соединенный с рабочим раствором с помощью солевого моста и капилляра Лuggина. Растворы  $K[Ag(CN)_2]$  и КОН готовили на основе реактивов марки х.ч. и дистиллированной воды.

В растворах БФК электролита серебрения при использовании серебряных анодов наблюдалась их полная пассивация. В процессе исследования было выяснено, что пассивация обусловлена присутствием комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ . Поэтому дальнейшие исследования проводили в растворе комплексной соли и сравнивали с поведением серебра в других растворах. Специфика

© С.В. Бык, О.Л. Берсирова, 2006