

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 обезжировали, 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

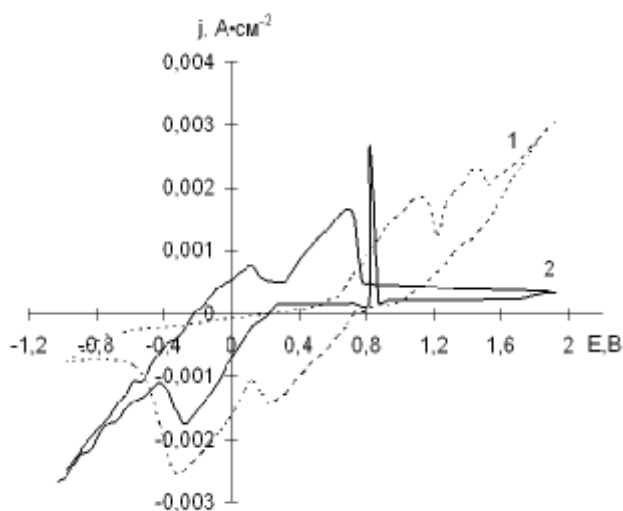


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы серебряного электрода в 0.125 М растворах KOH (1) и K[Ag(CN)<sub>2</sub>] (2) при 25 °С ( $\nu=25 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ).

пассивации серебра в растворе комплексной соли заключалась в образовании плотного пассивного слоя, отсутствию на анодных кривых перехода в транспассивное состояние. Чтобы выяснить, какую природу имеет пассивация в данном случае: образование фазового оксида, солевой пленки — AgCN или оксидно-солевой пленки, были изучены анодные поляризационные кривые и циклические вольтамперограммы в растворах K[Ag(CN)<sub>2</sub>] и KOH.

На рис. 1 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на серебре в растворах KOH и K[Ag(CN)<sub>2</sub>]. В растворе KOH на циклической кривой наблюдаются два анодных и два катодных пика, которые, по всей видимости, соответствуют образованию Ag<sub>2</sub>O, AgO и их последующему восстановлению (кривая 1). Это предположение согласуется с данными авторов работы [4]. На поверхности пленки оксида серебра черного цвета при соответствующем потенциале поляризации наблюдается выделение кислорода. На циклической вольтамперограмме, полученной в растворе соли K[Ag(CN)<sub>2</sub>], также наблюдаются анодные и катодные пики (кривая 2). После катодной поляризации на обратном ходе кривой первый анодный пик соответствует растворению серебра по реакции  $\text{Ag} + \text{CN}^- \rightarrow \text{AgCN} + e^-$  [5]. На стационарной анодной поляризационной кривой этот пик отсутствует, так как равновесный потенциал серебра положительнее и составляет 0.2 В. Свободный цианид, необходимый для прохождения этой реакции, образуется

вследствие разряда на катоде комплексного иона [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Второй анодный пик, очевидно, соответствует образованию Ag<sub>2</sub>O. После образования оксида дальнейших процессов не наблюдается, величина анодного тока постоянно уменьшается. На обратном ходе кривой, после анодной поляризации, в области потенциалов образования оксида наблюдается пробы анодного тока, величина которого во много раз превышает ток пассивации. На катодной кривой наблюдается лишь один пик, соответствующий восстановлению оксида серебра, после которого идет разряд комплекса.

Вольт-амперные характеристики серебра, покрытого оксидной пленкой в растворе соли K[Ag(CN)<sub>2</sub>], сходны с таковыми полупроводниковых диодов. Низкой проводимостью пленки при анодной поляризации объясняется отсутствие дальнейшего окисления серебра и выделения кислорода. Серебро, покрытое пассивной пленкой, проявляет вентильный эффект, создавая сопротивление прохождению анодного тока. Подобный эффект обнаружен также для серебра в растворах хлоридов и бромидов.

Наложение постоянного анодного тока приводило к задержке потенциала на некотором значении, пропорциональном приложенному току. После полного покрытия поверхности серебра пассивной пленкой, имеющей большое сопротивление, наблюдался стремительный рост потенциала. По плотности тока и времени до полного покрытия пассивной пленкой рассчитана минимальная толщина пленки оксида, необходимая для полной пассивации, она составляет 10 нм (рис. 2).

Предполагается, что пассивация анода в растворе K[Ag(CN)<sub>2</sub>] обусловлена образованием тонкой пассивной пленки Ag<sub>2</sub>O, полупроводниковые свойства которой, вероятно, вызваны выталкиванием электролита из пор согласно электроос-

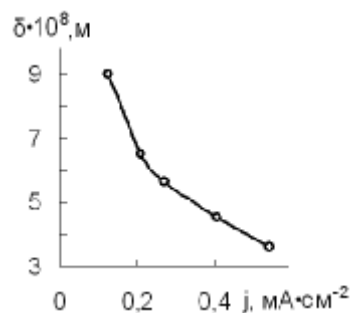


Рис. 2. Зависимость минимальной толщины пассивного слоя от плотности тока в растворе K[Ag(CN)<sub>2</sub>] (60 г/л).

мотическому эффекту. Существенное влияние на образование полупроводниковой пленки, по-видимому, оказывают цианид-ионы, присутствующие в растворе.

РЕЗЮМЕ. Досліджено анодну поведінку срібла у розчині комплексу  $K[Ag(CN)_2]$ . На основі отриманих даних зроблено припущення, що повна пасивація у цьому розчині відбувається за рахунок утворення суцільного шару  $Ag_2O$  з напівпровідниковими властивостями.

SUMMARY. Investigation data of silver anodic behavior in the  $K[Ag(CN)_2]$  solution was made in the present paper. On the basis of polarization curves there was a

hypothesis of compact  $Ag_2O$  film formation with semiconductor properties.

1. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Радио и связь, 1981.
2. Янкаускас Т.Ю., Скучас В.Ю., Кайкарис В.А. // Журн. прикл. химии. -1972. -**45**, № 12. -С. 2747, 2748.
3. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1979.
4. Видович Г.Л., Лейкус Д.И., Кабанов Б.Н. Докл. АН СССР. -1962. -**142**. -С. 109—112.
5. Krastev I., Zielonka A., Nakabayashi S., Inokuma K. // J. Appl. Electrochem. -2001. -**31**. -P. 1041—1047.

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

Поступила 17.06.2005