

УДК 541.13:546.817.226

В. Д. Калугин, Н. С. Опалева

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТАДИЙ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА НА ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СУЛЬФИДА СВИНЦА И СТЕКЛОУГЛЕРОДА В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Методом катодной потенциодинамической вольтамперометрии изучено влияние рН на стадийность процессов на стеклоуглероде и тонкослойном эквипотенциальном электроде из сульфида свинца, химически осажденного на Cu ($PbS(Cu)$). Проведен сопоставительный анализ кинетических параметров всех стадий на этих электродах в растворах различного состава. Предложена определенная последовательность катодных процессов на Cu и PbS и показано, что электропроводящая основа PbS -электрода в интервале катодных потенциалов до $-1,5$ В не влияет на кинетику электрохимического восстановления PbS .

Слои сульфида свинца используются в качестве подслоев при электроосаждении на диэлектрики металлов [1], в частности свинца [2], при получении тонких слоев свинца электровосстановлением их до металла [3]. В связи с этим, а также учитывая полупроводниковую природу халькогенида металла и его способность легко электрохимически восстанавливаться в процессе электроосаждения основного металла, необходимо было изучить кинетику (кинетические параметры отдельных стадий) катодного восстановления в водных растворах слоев сульфида свинца с использованием конструкции тонкослойного эквипотенциального PbS -электрода, подложкой которого является хорошо электропроводящий и в то же время химически мало активный металл (золото). Ранее в работе [4] подобные исследования проведены на тонких слоях PbS , осажденных на Au -подслой на стекле ($PbS(Au(Cu))$ -электрод). В данном сообщении в качестве токопроводящей подложки предложено использовать стеклоуглерод (Cu).

С целью выявления влияния электропроводящей основы в конструкции $PbS(Cu)$ -электрода на кинетику электролитических процессов в PbS -слое методом потенциодинамической вольтамперометрии ($(ПД)i - E$) изучено влияние рН (0,2 М растворы H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $K_4P_2O_7$, $NaOH$), добавок ПАВ — $(NH_2)_2CS$ (ТМ), фонового электролита (CH_3COONa), а также ПАВ и фона ($(NH_2)_2CS + CH_3COONa$) на кинетику катодных процессов на $PbS(Cu)$ - и Cu -электродах. Рассчитаны и сопоставлены кинетические параметры — ток обмена (i^0) и коэффициент переноса (α) всех стадий, характеризующихся прямыми участками вольтамперограмм в полулогарифмическом виде ($\lg i - \Delta E$). На основе проведенного анализа установлено единство и различие в природе стадий электрохимических процессов на этих электродах в интервале поляризации (ΔE) до 2,0 В.

Эквипотенциальный (низкоомный) $PbS(Cu)$ -электрод готовили химическим осаждением PbS [5] на стержень из стеклоуглерода марки С-20. Толщина слоя PbS составляла 2,5—3,0 мкм. Значения стационарного потенциала такого электрода в 0,5 М растворах Na_2SO_4 совпадают с данными работы [6] и подтверждаются нашими контрольными измерениями для неполяризованных PbS -слоев, осажденных непосредственно на стекло. Зависимости $(ПД)i - E$ сняты с помощью потенци-

остата П-5827, скорость развертки 1 В/мин. Диапазон поляризации ($\Delta E = 2$ В) охватывает все электродные процессы, включающие восстановление молекул воды. Электрод сравнения — насыщенный каломельный полуэлемент. Все значения E рабочих электродов приведены в шкале потенциалов водородного электрода. Кинетические параметры отдельных стадий рассчитывали, используя традиционные методики [7]. Все растворы электродлитов готовили на дистилляте из реактивов квалификации не ниже «ч. д. а.». Кислотность растворов измеряли с помощью рН-милливольтметра рН-121.

Критерии количественной характеристики процессов в этих электрохимических системах включают возможность их термодинамического и кинетического описания величины начального стационарного потенциала ($E_{\text{стац}}$) и поляризации ($\Delta E_1 \dots \Delta E_n$) каждой стадии; предельный ток ($i_1^{\text{пред}} \dots i_n^{\text{пред}}$), ток обмена ($i_1^{\circ} \dots i_n^{\circ}$), коэффициент переноса ($\alpha_1 \dots \alpha_n$) каждой стадии. Однако анализ характера (ПД) $i-E$ -кривых позволяет лишь уверенно классифицировать с увеличением рН (при переходе от кислотных растворов к щелочным) смещение величины $E_{\text{стац}}$ PbS (Cu)-электрода (как и для PbS (Au (CT))-электрода в работе [4]) в область менее положительных значений, увеличение ΔE всех участков поляризационных кривых, снижение значений $i_{\text{пред}}$ восстановления PbS (ярко выраженные площадки предельного тока первых восходящих ветвей поляризационных кривых). Поэтому (ПД) $i-E$ -кривые, снятые на электродах всех типов (Cu — а; PbS (Cu) — б; PbS (Au (CT)) — в [4]), преобразованы в $\lg i-E$ -зависимости. Их сопоставительный анализ позволил установить для всех электродов подобие по диапазону потенциалов осуществления стадийных процессов различной природы (восстановление кислорода (I), гидроксоний-ионов (II), сульфида свинца (II'), воды (III)), рассчитать кинетические параметры (i° , α). В качестве примера значения i° и α всех стадий для Cu- и различных по конструкции PbS-электродов в растворах Na₂SO₄ представлены в таб-

Значения i° и α для I—III участков $\lg i-E$ -зависимостей различных электродов в растворах на основе сульфата натрия

Электрод	Исходный состав раствора, М	i_1° , А/см ²	α_1	$(i_{II}^{\circ}), (i_{II'}^{\circ})$, А/см ²	α_{II}	i_{III}° , А/см ²	α_{III}
Cu	0,2 Na ₂ SO ₄	0,25 · 10 ⁻⁵	0,10	0,18 · 10 ⁻⁴	0,04	0,12 · 10 ⁻⁹	0,27
	0,2 Na ₂ SO ₄ +0,4 ТМ	0,16 · 10 ⁻⁵	0,10	0,18 · 10 ⁻⁴	0,04	0,7 · 10 ⁻⁷	0,14
	0,2 Na ₂ SO ₄ + +2,0 NaAc	0,2 · 10 ⁻⁵	0,11	0,5 · 10 ⁻⁵	0,07	0,1 · 10 ⁻⁶	0,16
	0,2 Na ₂ SO ₄ +0,4 ТМ+ +2,0 NaAc	0,2 · 10 ⁻⁵	0,11	0,8 · 10 ⁻⁵	0,05	0,8 · 10 ⁻⁷	0,15
PbS	0,2 Na ₂ SO ₄	0,3 · 10 ⁻⁶	0,20	0,25 · 10 ⁻⁵	0,08	0,5 · 10 ⁻¹¹	0,53
(Cu)	0,2 Na ₂ SO ₄ +0,4 ТМ	0,14 · 10 ⁻⁶	0,16	0,1 · 10 ⁻⁵	0,10	0,6 · 10 ⁻⁷	0,22
	0,2 Na ₂ SO ₄ + +2,0 NaAc	0,34 · 10 ⁻⁶	0,15	0,12 · 10 ⁻⁴	0,03	0,3 · 10 ⁻⁸	0,35
	0,2 Na ₂ SO ₄ +0,4 ТМ+ +2,0 NaAc	0,34 · 10 ⁻⁶	0,15	0,12 · 10 ⁻⁵	0,10	0,6 · 10 ⁻⁸	0,40
PbS (Au (Cu))	0,2 Na ₂ SO ₄	0,3 · 10 ⁻⁶	0,14	0,67 · 10 ⁻⁷	0,14	—*	—*
	0,2 Na ₂ SO ₄ +0,4 ТМ	0,1 · 10 ⁻⁶	0,10	0,22 · 10 ⁻⁷	0,33	—*	—*

* В работе [4] (ПД) $i-E$ -кривые сняты в интервале i_k 0—0,066 мА/см² (при $i_k > 0,1$ мА/см² разрушается Au-подслой), поэтому рассчитать параметры III участка $\lg i-E$ -зависимости не представляется возможным.

лице. Анализ показывает, что соотношение численных значений параметров для различных электродов ($a - \text{в}$) и различных участков (I, II, II' III) $\lg i - \Delta E$ -зависимостей имеет следующий вид:

$$i_{a,I}^0 \simeq i_{\text{б},I}^0 \simeq i_{\text{в},I}^0; \quad (1)$$

$$i_{a,II}^0 \gg (i_{\text{б},II'}^0 \simeq i_{\text{в},II'}^0); \quad (2)$$

$$i_{a,III}^0 \simeq i_{\text{б},III}^0; \quad (3)$$

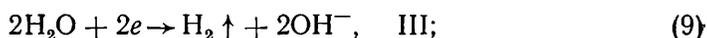
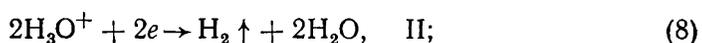
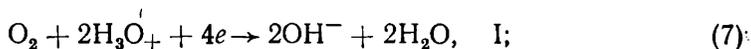
$$\alpha_{a,I} \simeq \alpha_{\text{б},I} \simeq \alpha_{\text{в},I}; \quad (4)$$

$$\alpha_{a,II} < (\alpha_{\text{б},II} \simeq \alpha_{\text{в},II}); \quad (5)$$

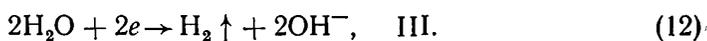
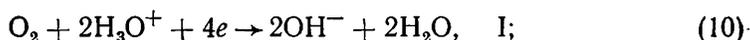
$$\alpha_{a,III} \simeq \alpha_{\text{б},III}. \quad (6)$$

Из зависимостей (1)–(6) следует, что общность природы процессов наблюдается для I и III участков $\lg i - \Delta E$ -кривых всех электродов и отсутствует в случае II и II' участков. Расхождение величин $i_{a,II}^0$ и $\alpha_{a,II}$ для электрода a с параметрами для электродов б и в свидетельствует о глубоком различии в природе стадий II на Cu и II' на PbS (на подложках из Cu и $\text{Au}(\text{CT})$). Исходя из анализа приведенных выше количественных соотношений кинетических параметров различных стадий и с учетом стандартных потенциалов электрохимических реакций восстановления кислорода, H_3O^+ , H_2O и PbS [8], можно предложить следующую последовательность катодных процессов на Cu - и PbS -электродах:

стеклоуглерод — a



сульфид свинца — $\text{б}, \text{в}$



В случае проявления влияния электропроводящей основы в конструкции $\text{PbS}(\text{Cu})$ -электрода, т. е. участия Cu как в формировании электродного потенциала (через слой PbS), так и в электрохимических реакциях (при пропускании через границу раздела (Cu) PbS /раствор электрического тока) в области потенциалов II участка $\lg i - \Delta E$ -зависимостей было бы удовлетворительное сходство кинетических параметров $\text{PbS}(\text{Cu})$ -электрода с таковыми для Cu . Однако согласно (2) и (5) это предположение не реализуется, поэтому можно утверждать, что при толщинах слоя PbS 2,5–3,0 мкм (компактные покрытия PbS большей толщины химически сформировать невозможно [9]) электропроводящая основа (Cu или Au) PbS -электрода в исследованных растворах (с различными рН, добавками ТМ и фона (NaAc)) в интервале E до $-1,5 \text{ В}$ не влияет на кинетику электрохимического восстановления PbS .

Следовательно, PbS -слои электролитически восстанавливаются в широком диапазоне рН растворов. Это, безусловно, должно учитываться при исследовании кинетики электроосаждения металлов по PbS -токопроводящему подслою. Используемая конструкция эквипотенциального низкоомного электрода может успешно использоваться для электрохимических исследований.

РЕЗЮМЕ. Методом катодної потенціодинамічної вольтамперометрії вивчено вплив рН на стадійність процесів на скловуглеці і тонкошаровому еквіпотенціальному електроді із сульфиду свинцю, що був хімічно осаджений на СУ (PbS(CY)). Проведено співставний аналіз кінетичних параметрів усіх стадій на цих електродах у розчинах різного складу. Запропоновано певну послідовність катодних процесів на СУ і PbS і показано, що електропровідна основна PbS-електроду в інтервалі катодних потенціалів до $-1,5$ В не впливає на кінетику електрохімічного відновлення PbS.

1. Лундин А. Б., Булатов Н. К., Саранов Е. М. Использование химически осажденных слоев сернистого свинца для гальванической металлизации диэлектриков // Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы химическими и электрохимическими методами.— М.: МДНТП, 1970.— № 2.— С. 72—74.
2. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Грицан Д. Н. Нанесение тонких слоев сульфида свинца на диэлектрик и электроосаждение на них свинца // Тез. докл. III Укр. респ. конф. по электрохимии.— Киев, 1980.— С. 65—66.
3. Калугин В. Д., Опалева Н. С., Грицан Д. Н. Электролитическое восстановление пленок сульфида свинца в твердой фазе, химически осажденных на диэлектриках // Тез. докл. научно-техн. конф. «Теория и практика защиты металлов от коррозии».— Куйбышев, 1979.— С. 33.
4. Калугин В. Д., Воронко Л. Ю., Опалева Н. С. Кинетика электролитического восстановления сульфида свинца на эквипотенциальном электроде в растворах различного состава // Вестн. Харьк. ун-та.— 1984.— № 260.— С. 94—97.
5. Китаев Г. А., Фофанов Г. М., Лундин А. Б. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца // Неорган. материалы.— 1967.— 3, № 3.— С. 473—478.
6. Левин А. И., Назаров А. А. О строении межфазной границы сульфид свинца — электролит и ее электрохимических характеристиках // Электроосаждение, анодное растворение и коррозия металлов.— Свердловск: Изд-во Урал. политехн. ин-та, 1975.— С. 87—90.
7. Ротиня А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия.— Л.: Химия, 1981.— 424 с.
8. Добош Д. Электрохимические константы // Пер. с англ. под ред. Я. М. Колотыркина.— М.: Мир, 1980.— 365 с.
9. Калугин В. Д., Опалева Н. С. Влияние различных факторов на кинетику химического осаждения слоев сульфида свинца на стекле // Неорган. материалы.— 1990.— 26, № 10.— С. 2026—2029.

НИИХимии при Харьк. ун-те

Поступила 03.01.91

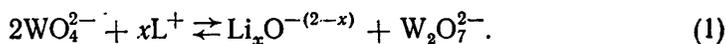
УДК 541.135.3:546.77.78

Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев, В. И. Шаповал

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНА В РАСПЛАВЕ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ КАТИОНЫ Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

Изучено влияние катионов сильнополяризующих металлов на процесс электровосстановления вольфрамат-иона на фоне вольфрамата натрия. Установлено, что катионный состав оксидного расплава существенно влияет на форму электрохимически активных частиц, а также на характер электровосстановления вольфрамат-иона в расплаве вольфрамата натрия.

При описании электродных процессов в расплаве вольфрамата натрия авторы работ [1, 2] исходили из предположения, что введение Li_2WO_4 или $ZnWO_4$, так же как и WO_3 , приводит к усложнению вольфрам-кислородных группировок и снижению активности ионов кислорода по реакции



Вследствие этого допускали, что независимо от катионного состава вольфрам существует только в виде анионов WO_4^{2-} и $W_2O_7^{2-}$, а электрод-

© Х. Б. Кушхов, В. В. Малышев, В. И. Шаповал, 1992