

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ Pd/Pt-ЭЛЕКТРОДЕ

Н.А. Медведева, И.В. Петухов

*Исследован процесс анодного окисления гипофосфита натрия на вращающемся дисковом Pd/Pt-электродом. Процесс окисления  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  лимитируется замедленной предшествующей химической реакцией – разрывом связи Н-Р гипофосфит-иона, а в целом, анодное окисление  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  может быть описано в рамках механизма диссоциативной хемосорбции.*

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс химического никелирования – это электрохимический процесс, имеющий автокаталитическую природу. Для его протекания необходимо наличие поверхности обладающей каталитическими свойствами. В процессах металлизации диэлектриков, эти свойства придаются поверхности путем нанесения в ходе предварительной подготовки частиц палладия размером порядка нескольких нм.

В процессе химического никелирования наиболее сложной и наименее изученной является парциальная анодная реакция – окисление гипофосфита натрия. Данное исследование является продолжением цикла работ по дальнейшей детализации механизма анодного окисления  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс анодного окисления  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  изучали на вращающемся Pd/Pt дисковом электроде (ВДЭ). Истинную площадь оценивали по адсорбции кислорода в соответствие с [1].

Электрохимические измерения проводили в растворе следующего состава, М:  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,12,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  0,01-0,2. Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Регистрация  $i, E$ -кривых осуществлялась двухкоординатным самописцем ПДА. На ВДЭ изучали зависимость скорости окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  при разных скоростях вращения дискового электрода ( $\omega=280 - 2100$  об/мин) в растворах с pH 4,5. Исследования проводили в интервале температур 293-330 К, температура в электрохимической ячейке поддерживалась с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Перед электрохимическими измерениями осуществляли продувку растворов Ag в течение 1 ч. Электрод сравнения - хлорид-серебряный, все потенциалы приведены относительно н.в.э.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально исследования проводились при температуре 293 К.  $i, E$ -кривые, полученные при концентрации  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  0,01 М и различных  $\omega$ , приведены на рисунке 1. Развертка потенциала при этом осуществлялась с минимальной скоростью  $v = 5 \cdot 10^{-4}$  В/с.

Из рисунка 1. следует, что с увеличением  $\omega$  анодный ток во всем исследованном интервале потенциалов убывает. Зависимость тока от потенциала независимо от направления развертки представляет кривую с пиками неправильной формы, что, в свою очередь, обусловлено наложением двух анодных пиков. Пики лучше разрешаются при небольших скоростях вращения электрода (280, 340 об/мин) при анодной развертке потенциала. Первый пик (максимум) соответствует окислению  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , появление второго вызвано окислением образовавшегося водорода и дальнейшим окислением гипофосфит-иона до фосфата-иона. Начиная со скоростей вращения 800 и более об/мин ток спадает более медленно с ростом  $\omega$ , а регистрируемые  $i, E$ -кривые при этих скоростях вращения близки как по токам, так и по форме кривой.

С увеличением  $v$  (0,02 и 0,1 В/с) при всех  $\omega$  не происходит разрешения пиков.  $i, E$ -кривые характеризуются одним максимумом, который слабо растет с увеличением скорости развертки потенциала и смещается в анодную область. При обратной (катодной) развертке потенциала анодные токи ниже, что обусловлено уменьшением концентрации адсорбированного водорода ( $\text{H}_{\text{абс}}$ ) в Pd и адсорбированного водорода ( $\text{H}_{\text{адс}}$ ) на поверхности. Рост концентрации восстановителя сопровождается увеличением анодных токов.

Повышение температуры вызывает заметный рост анодного тока (рисунок 2). Однако характер влияния  $\omega$  и  $v$  на  $i, E$ -кривые остается неизменным. С ростом скорости вращения электрода происходит достаточно резкий спад тока и увеличение стационарного потенциала Pd/Pt-электрода.

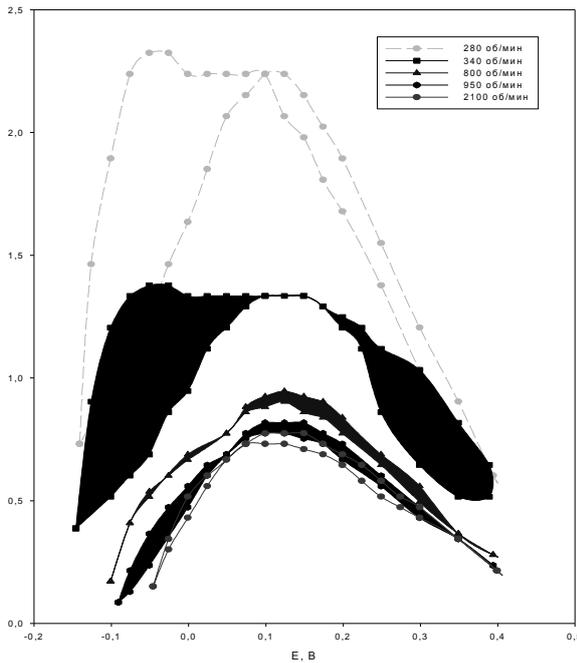


Рисунок 1.  $i, E$ -кривые Pd/Pt-электрода при различных скоростях вращения электрода;  $\nu = 5 \cdot 10^{-4}$  В/с; 0,01М  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ; 293К

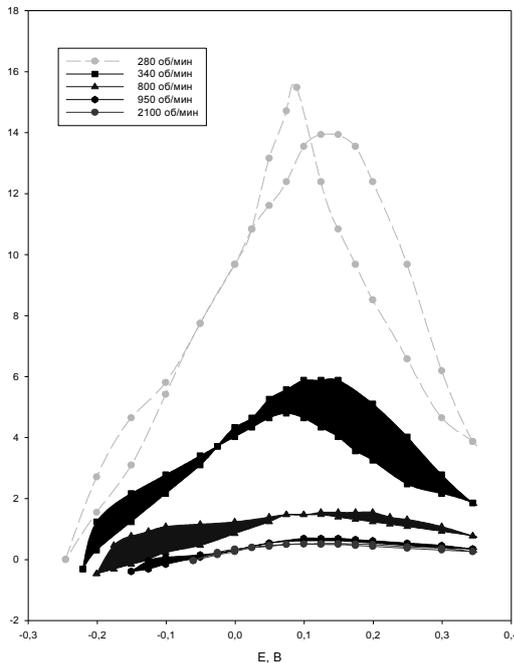


Рисунок 2.  $i, E$ -кривые Pd/Pt-электрода при различных скоростях вращения электрода; 0,01М  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ;  $\nu = 5 \cdot 10^{-4}$  В/с; 330К

С ростом скорости развертки потенциала отношение  $I_p/\nu^{1/2}$  ( $I_p$  – ток пика анодного окисления) уменьшается. Это указывает на то, что процесс окисления  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  лимитируется замедленной предшествующей химиче-

ской реакцией – разрывом связи Р-Н гипофосфит-иона.

С ростом  $\omega$  при всех исследованных температурах, концентрациях и  $\nu$  происходит спад анодного тока, следовательно, стадии диффузии и разряда не являются лимитирующими. Кривые спада анодного тока в координатах  $i-\omega^{1/2}$  (рисунок 3.) не линейны и представляют собой сложную зависимость с не монотонно изменяющимся наклоном в зависимости от значения  $\omega^{1/2}$ .

Спад тока вызван не механическим уносом хемосорбированных гипофосфит-ионов и увеличением с ростом  $\omega$  вклада тока восстановления кислорода в суммарный регистрируемый ток, а, скорее всего, разрушением в приповерхностном слое раствора упорядоченной структуры, сформированной из  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  и молекул воды, которая облегчает процесс хемосорбции  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . С ростом  $\omega$  снижается степень заполнения поверхности  $\text{HPO}_2^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что сопровождается увеличением порядков реакции по  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  и ростом стационарного потенциала Pd/Pt. Со снижением степени заполнения ( $\theta$ ) усиливается вклад процессов, вызывающих накопление на поверхности электрода соединений фосфора, образовавшихся в результате превращений  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , что дополнительно снижает анодные токи.

Была определена кажущаяся энергия активации процесса окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Вычисленные значения энергии активации находятся в пределах  $\sim 30-45$  кДж/моль, что свидетельствует о не диффузионной природе протекающего процесса. Энергия активации слабо зависит от потенциала, и несколько снижается с ростом концентрации восстановителя в растворе, что обусловлено, вероятно, изменением теплоты адсорбции  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ .

Были определены порядки реакций по гипофосфит-ионам, их значения увеличивались с ростом скорости вращения электрода и поляризации (таблица 1) Вблизи стационарного потенциала ( $E = -0,2$  В) порядок реакции близок к нулю ( $\approx 280$  об/мин), при дальнейшей поляризации электрода он близок к  $\sim 1/3$ . При скорости вращения 340 об/мин порядки реакции были близки к 1.

Наклоны линейных участков полулогарифмических кривых представлены в таблице 2. На  $\lg i, E$ -кривых можно выделить два непротяженных участка с отличающимися наклонами. Исключение составляет концентрация 0,01 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , где на кривых был выделен один линейный участок.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ Pd/Pt-ЭЛЕКТРОДЕ

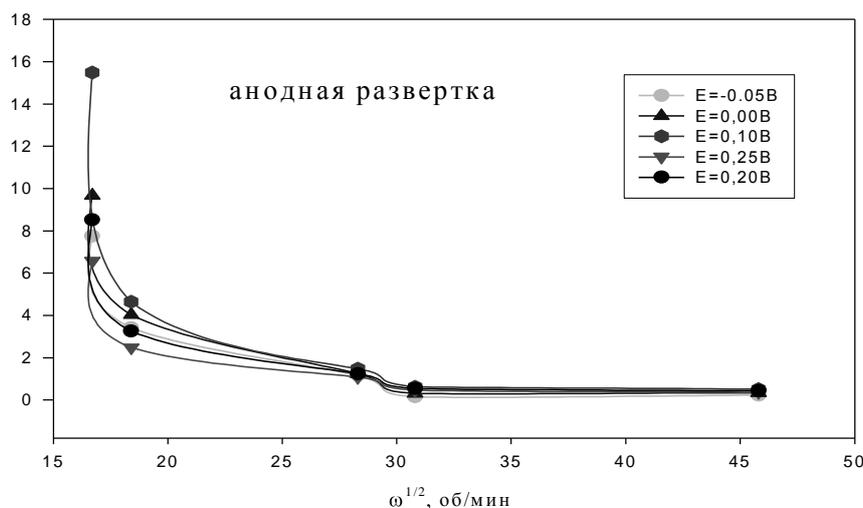


Рисунок 3. Зависимость  $i-\omega^{1/2}$ ; концентрация  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - 0,01\text{M}$ ;  $\nu=5 \cdot 10^{-4}$  В/с; 330 К

Наклоны первого участка для обоих направлений развертки потенциала находятся, в основном, в интервале 0,110 – 0,155 В, наклоны второго участка в два и более раза выше. При температуре 293 К нами были получены несколько иные значения наклонов  $l_{g_i, E}$ -кривых (таблица 3.), в большинстве случаев удавалось выделить только один участок, наклон которого  $\geq 0,200$  В.

Дальнейшее увеличение потенциала Pd/Pt-электрода, за пределы выделенных линейных участков, независимо от направления развертки сопровождается ослаблением зависимости  $l_{g_i}$  от E, что выражается в появлении максимума тока или площадки предельного тока на  $i, E$ -кривых.

Таблица 1

Порядки реакции по  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  на вращающемся дисковом Pd/Pt-электроде; 330 К;  $\nu=5 \cdot 10^{-4}$  В/с

$\omega$ , об/мин	E, В	Анодная развертка	Катодная развертка
280	-0,20	0,15	0,13
	-0,10	0,37	0,39
	0,00	0,41	0,39
	0,10	0,36	0,39
	0,20	0,36	0,32
340	-0,20	1,08	0,88
	-0,10	0,95	1,03
	0,00	0,86	0,87
	0,10	0,84	0,81
	0,20	-	0,93

Таблица 2

Наклоны линейных участков  $l_{g_i, E}$ -кривых на Pd/Pt ВДЭ при различных концентрациях  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ;  $\omega=280$  об/мин;  $\nu=5 \cdot 10^{-4}$  В/с; 330 К

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

C, M	Анодная развертка		Катодная развертка	
	$b_1$ , В	$b_2$ , В	$b_1$ , В	$b_2$ , В
0,01	0,210	-	0,210	-
0,03	0,155	0,250	0,130	0,280
0,075	0,110	0,285	0,110	0,320
0,1	0,155	0,350	0,170	0,360
0,2	0,150	0,270	0,150	0,270

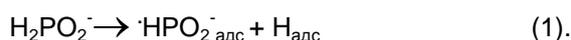
В целом, процесс окисления гипохлорита натрия на Pd/Pt ВДЭ можно описать в соответствие с механизмом диссоциативной хемосорбции [2].

Таблица 3

Наклоны линейных участков  $l_{g_i, E}$ -кривых на Pd/Pt ВДЭ при различных концентрациях  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ;  $\omega=280$  об/мин;  $\nu=5 \cdot 10^{-4}$  В/с; 293 К

C, M	Анодная развертка		Катодная развертка	
	$b_1$ , В	$b_2$ , В	$b_1$ , В	$b_2$ , В
0,01	0,270	-	0,460	-
0,03	0,270	-	0,145	0,270
0,1	0,270	-	0,255	-
0,2	0,200	-	0,210	-

Первой стадией является хемосорбция гипохлорит-иона с отщеплением атома водорода:



Затем следует электрохимическое окисление образовавшейся частицы:



и окисление атомов водорода,



а при потенциалах близких к стационарному потенциалу, нельзя исключить и адсорбцию

водорода из раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы: при небольшой поляризации Pd/Pt-электрода на E, |gi-кривых выделяется участок с наклонами 0,110-0,155 В, в этой же области потенциалов (E=-0,2 В) порядок реакции по  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  близок к 0. Это согласно механизму диссоциативной хемосорбции соответствует высоким степеням заполнения поверхности, а зависимость плотности тока от концентрации (с) и потенциала (E) описывается уравнением:

$$i = zFk_2 \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} E\right), \quad (4)$$

где z - число электронов, F- число Фарадея,  $\alpha_2$  - коэффициент переноса реакции (2),  $k_2$  - константа скорости реакции (2).

При средних степенях заполнения, скорость процесса описывается уравнением:

$$i = zF \left( k_1 k_2 k_3 c \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \exp\left[\frac{F \cdot (\alpha_2 + \alpha_3)}{3RT} E\right], \quad (5)$$

где  $k_1$ ,  $k_3$  и  $\alpha_1$ ,  $\alpha_3$  - константы скорости и коэффициенты переноса реакций (1) и (3), соответственно.

Следовательно, наклон в полулогарифмических координатах должен быть равен 0,205В при условии  $\alpha_2 = \alpha_3 = 0,5$ . По экспери-

ментальным данным он  $\geq 0,250$  В. Теоретический и экспериментальный порядки анодной реакции равны  $\sim 1/3$ . Рост  $\omega$  приводит к снижению  $\theta$ , что является причиной увеличения порядка реакции до 1. При малых  $\theta$  порядок реакции должен быть равным  $\sim 1$ , а анодный ток должен слабо зависеть от потенциала:

$$i = zFk_1 c \quad (6)$$

Это и наблюдали в эксперименте.

При 293 К процесс окисления также можно описать механизмом диссоциативной хемосорбции, предположив, что образовавшийся  $\text{H}_{\text{адс}}$  не окисляется, а поглощается Pd, чему соответствуют наклоны  $\sim 0,240$  В и порядок реакции -  $\sim 1/2$ . (средняя степень заполнения).

Таким образом, процесс окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  на вращающемся Pd/Pt-электроде при малых  $\omega$  может быть описан в рамках механизма диссоциативной хемосорбции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breiter M.B. Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potential of alpha phase in sulfuric acid solution // J. Electroanal. Chem. 1977. V.81. P. 275-284.
2. Коровин Н.В. О сорбции водорода металлами при анодных процессах // Электрохимия. 1972. Т.8. №2. С.172-179.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФАТА КАЛИЯ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

А.Е. Пасека, В.К. Чеботарёв, Е.Г. Ильина, Н.Н. Аветесян,  
Р.А. Терентьев, Я.Н. Опекунова

*В статье, опираясь на реакционную способность реагента, индивидуальные степени протекания реакций и двухкомпонентных смесей сульфидобразующих ионов, теоретически обоснована возможность использования диметилдитиофосфата калия (ДМДТФК) в потенциометрическом титровании некоторых сульфидобразующих ионов. По ионным произведениям внутрикомплексных соединений реагента рассчитан ряд последовательности протекания реакций ионов. Спрогнозирована избирательность возможного определения каждого иона ряда последовательности протекания реакций и возможность титрования двух-, трёх-, и четырёхкомпонентных смесей. Спрогнозирован выбор индикаторных электродов, которые можно использовать в потенциометрических титрованиях.*