

УДК 543.424

## КР – СПЕКТРОСКОПИЯ “IN SITU” РАЗВИТОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ТВЕРДОГО ЗОЛОТА С НАСЫЩЕННЫМИ РАСТВОРАМИ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ

С.И.Платонов, Э.Г.Вовкотруб, В.С.Беляев, В.Н.Стрекаловский, С.И.Докашенко  
 Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
 620219, Екатеринбург, С.К.Ковалевской 22.  
 V.Strek@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 25 января 2006 г.

Проведены исследования поверхности твердого золота методом спектроскопии комбинационного рассеяния света “in situ” с наложением электрического поля из насыщенных растворов KCl, KBr, KI. По результатам исследований обнаружено, что на поверхности твердого золота при положительной поляризации границы раздела в галогенидах калия образуются стабильные комплексы типа  $[AuX_2]^-$  и  $[AuX_4]^-$  (X – Cl, Br, I), которые в случае иодида калия не исчезают даже после кратковременной его поляризации на величину 0,05В относительно стационарного потенциала. В то время как для хлорида калия вышеуказанные комплексы нестабильны.

**Платонов Станислав Игоревич** – аспирант Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Область научных интересов:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура неорганических материалов.

Автор 3 научных работ.

**Вовкотруб Эмма Гавриловна** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Область научных интересов:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых плавов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 150 научных работ и 6 изобретений.

**Стрекаловский Виктор Николаевич** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Область научных интересов:** инструмен-

тальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов, точечные дефекты, процессы упорядочения – разупорядочения.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

**Беляев Виталий Степанович** – доктор химических наук, заведующий лабораторией физико – химических методов исследования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Область научных интересов:** вещественный макро- и микроанализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура поверхности.

Автор более 60 научных работ, 1 изобретения и 4 патентов на изобретения.

**Докашенко Станислав Иванович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

**Область научных интересов:** ионные расплавы, межфазная граница, импеданс.

Автор более 60 научных работ.

### Введение

Явления адсорбции играют определяющую роль во многих физико-химических процессах, таких как катализ, электрокристаллизация, и т.д. Для понимания сути этой проблемы были проведены широкие исследования явлений адсорбции на границах твердых электродов, контактирующих с расплавленными солями, в которых была показана решающая роль ковалентной со-

ставляющей химических связей на начальном этапе образования поверхностных соединений [1-3]. Многие факторы этих явлений оказались недоступны для исследования по причине невозможности наблюдения за состояниями поверхности с помощью используемых электрохимических методов исследования. Благодаря методу эллипсометрии, в ряде случаев стало возможным изучение поверхностных явлений непосред-

ственно в условиях проведения экспериментов "in situ" [4]. В развитие этого направления "in situ" спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) является эффективной для изучения явления адсорбции молекул на поверхности и идентификации структуры, типа и энергии связи адсорбированных молекул [5-7]. КР-спектроскопия имеет ряд экспериментальных особенностей, что делает ее особенно привлекательной для исследования поверхности:

1. Сфокусированный монохроматический лазерный пучок позволяет исследовать микрообразцы размером до  $1 \text{ мкм}^3$  и по массе до  $10^{-12} \text{ г}$ .
2. Высокое спектральное разрешение порядка  $1-2 \text{ см}^{-1}$ .
3. Возможность регистрации спектров во всем диапазоне колебательных частот в одной записи, включая длинноволновую область.
4. Позволяет широко варьировать экспери-

ментальные условия, поскольку луч лазера легко направить в любую сторону и приспособить оборудование к конкретным условиям эксперимента.

5. Влияние шероховатостей на поверхности (ШП) на электромагнитный отклик металла после открытия "гигантского" усиления ( $\sim 10^6$ ) КР на молекулах, адсорбированных на серебряном электроде, и соответствующего большого усиления неупругого рассеяния света на ШП металла [7] позволило резко увеличить соотношение "полезный сигнал-шум".

#### Методика исследования

Схема установки для изучения процессов электрохимической адсорбции на поверхности золота с помощью КР-спектроскопии в условиях наложения электрического тока представлена на рис. 1.

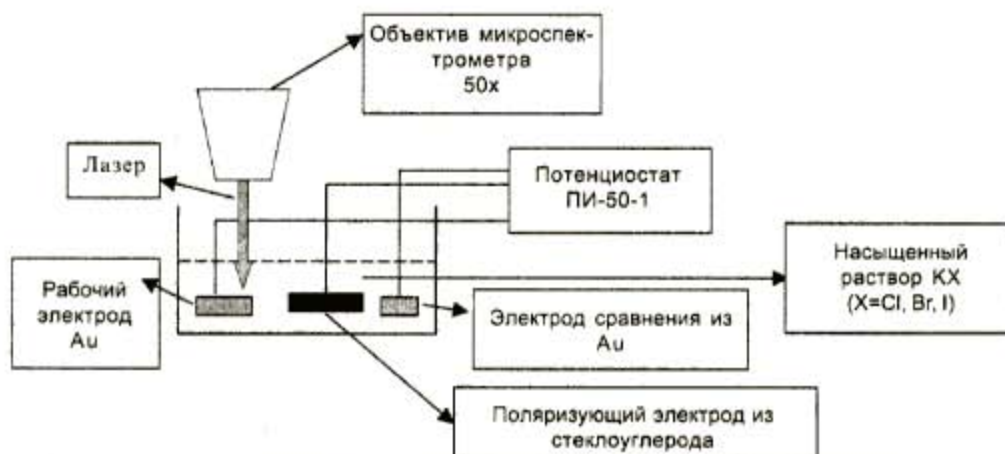


Рис.1. Схема установки для изучения электрохимических процессов и адсорбции на поверхности золота

Эксперименты проводили с помощью Рамановского микроспектрометра U1000 "RENISHAW", оборудованного notch-фильтром, CCD камерой, ионизированным аргоновым лазером ( $\lambda=514,5 \text{ нм}$ ) и потенциостата ПИ-50-1, позволяющего задавать необходимые значения электродного потенциала на границе раздела фаз.

Для получения шероховатой поверхности твердого золота, в отличие от известных в литературе методов изготовления золотого электрода [8], авторами статьи [9] был разработан и реализован альтернативный способ получения золотой электродной массы с высокой степенью шероховатости поверхности для повышения соотношения "полезный сигнал-шум" [7, 10]. Раствор золота в "царской водке" обрабатывался водным раствором аммиака. В результате этого выпадал черный, пористый, хрупкий, нерастворимый в воде

осадок. Принято считать, что он состоит из смеси оксида и гидроксида золота в той пропорции, в какой ионы золота разной валентности присутствовали в исходном растворе. Этот пористый продукт хорошо промывали дистиллированной водой и измельчали в агатовой ступке. Надо отметить, что образованное химическое соединение является нестойким, и часть его распадается с образованием золотого металлического покрытия на пестике и ступке в процессе перетирания. При изготовлении золотой электродной массы использовали компактное золото (99,95%) и свежеприготовленный раствор аммиака. Приготовленную электродную массу перемешивали с 5%-ным раствором канифоли в ректифицированном спирте. Полученную массу наносили на золотой электрод и отжигали в печи при температуре  $300^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. В резуль-

тате этого получали высокоразвитую поверхность золотого электрода, благодаря которой интенсивность КР спектров возрастала на два порядка.

Для проведения экспериментов были приготовлены насыщенные растворы KCl, KBr и KI. Галогениды калия растворяли в бидистиллированной воде до полного насыщения, с последующей фильтрацией раствора с помощью фильтров Filtrak-390.

Рабочий электрод из чистого золота (99,95%) поляризовали относительно золотого электрода сравнения (99,95%) с помощью потенциостата ПИ-50-1 интервале от 0 до 1.5В относительно стационарного потенциала. В качестве противозэлектрода использовали пластинку из стеклоглерода СУ-2000.

Регистрацию спектров КРС проводили при комнатной температуре.

### Результаты и обсуждение

Известны комплексы галогенидов золота с общей формулой  $[AuX_3]$  и  $[AuX_2]$ , характеристические частоты которых были изучены для растворов [10, 11] и твердых веществ [13], а также в присутствии соляной кислоты [14], на основании которых проведена идентификация комплексных соединений, образующихся на поверхности золотого электрода.

При этом свободные  $[AuX_2]$  комплексы, относящиеся к точечной группе  $D_{4h}$ , имеют только одну активную в спектре КР моду, а  $[AuX_4]$ , имеющую плоско-квадратичную, centrosимметричную структуру группы  $D_{4h}$  – 3 активных моды:  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(B_{1g})$  и  $\nu_4(B_{2g})$ , отвечающие за растяжения и деформации связей.

Появление спектров КР при различных потенциалах зависело от природы галогена, если для KI достаточно было всего +0,05В, то в случаях с KBr и KCl требовались значительно большие напряжения порядка 1В (рис. 2).

На рис.2, наряду с достаточно интенсивными линиями вышеуказанных комплексов, наблюдаются дополнительные – слабой интенсивности, что может быть связано либо с тем, что в процессах измерений наблюдались химические взаимодействия (изменение цвета растворов до темнокоричневого и выделение газов), либо с тем что классические правила отбора КР-мод могут нарушаться в случаях, когда молекулы или ионы адсорбируются на поверхности.

Интересно проследить за тем как меняются спектры КРС после отключения напряжения,

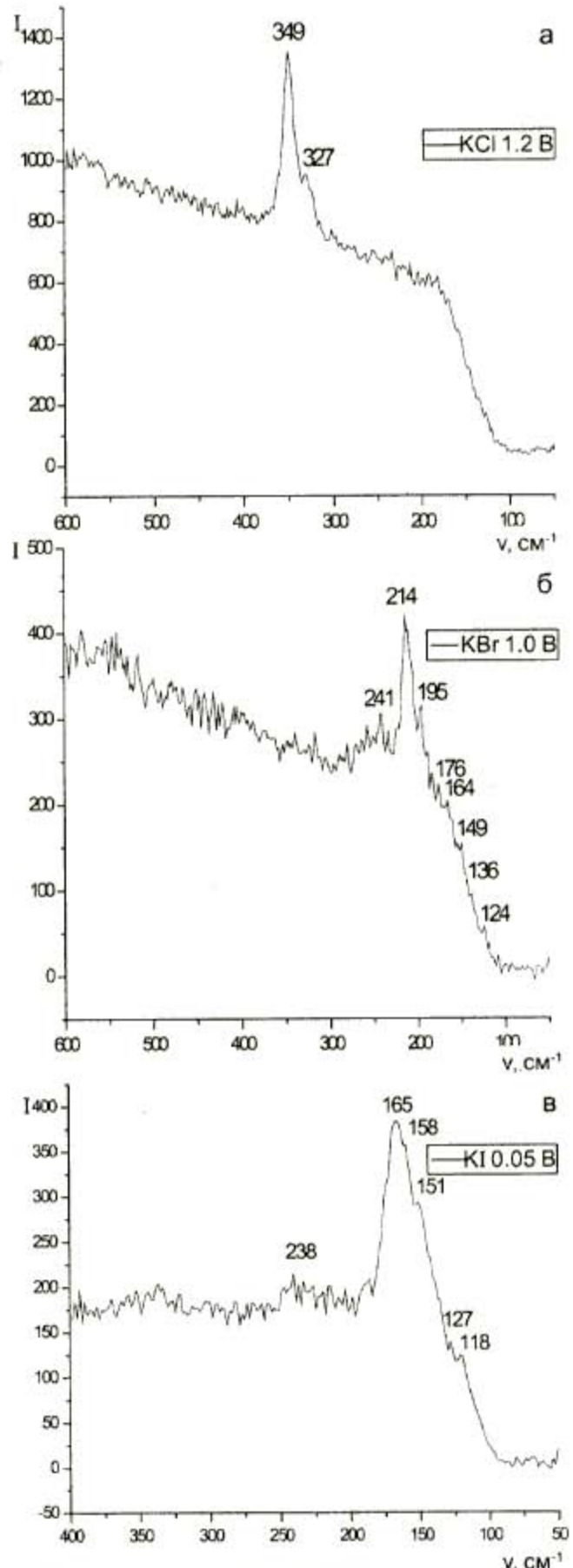


Рис.2. Спектры КР поверхности Au в водных растворах KCl(а), KBr(б), KI(в) при наложении разности потенциалов

В системах с KCl с увеличением потенциала интенсивность линий КР комплексов возрастает,

а после отключения эти линии исчезают, что может указывать на разрушение комплексов (рис.3).

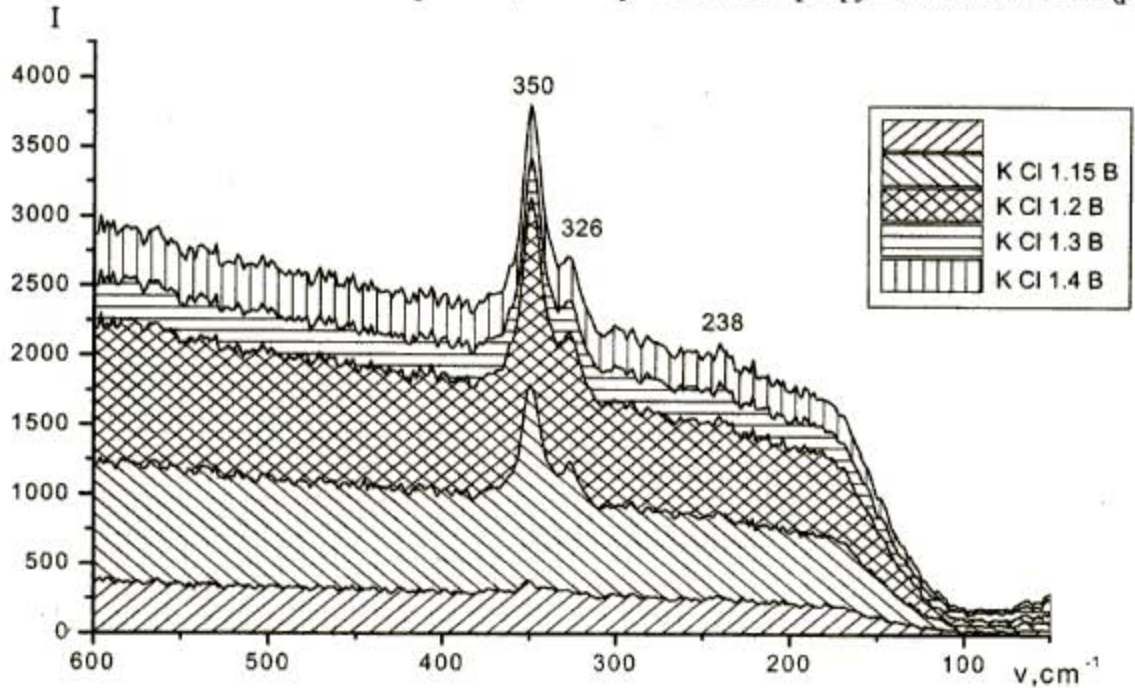


Рис.3. Спектры КР поверхности Au в водном растворе KCl при наложении разности потенциалов

В случае с KBr наличие спектров КР комплексов после отключения поляризации зависело от заданного напряжения: при 0,9В они не наблюда-

лись, а начиная с 1,1В регистрировали слабые линии комплексов, интенсивность которых (после отключения от 1,2-1,4В) увеличивалась (рис.4.)

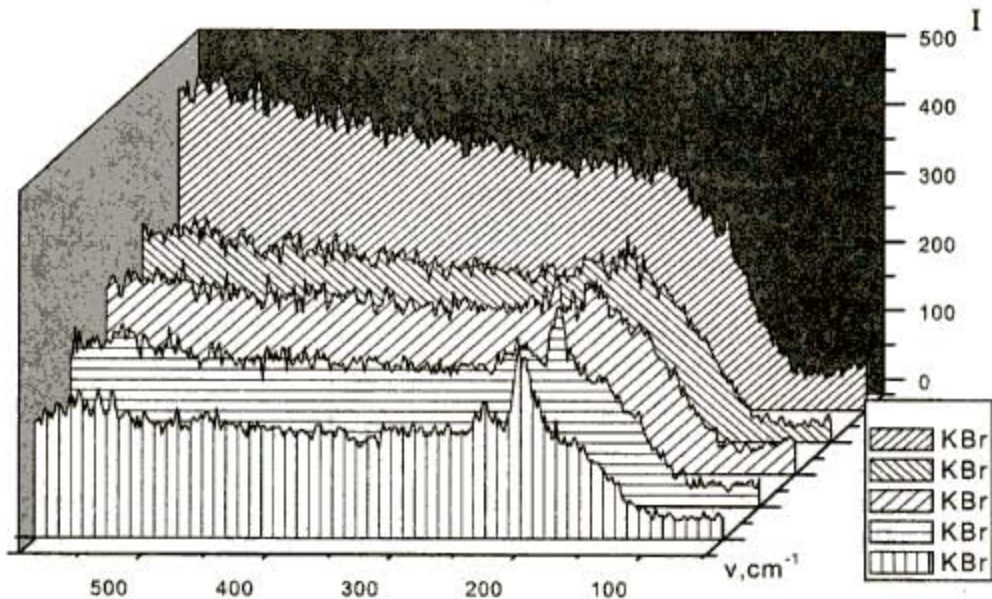


Рис.4. Спектры КР поверхности Au в водном растворе KBr без наложения разности потенциалов

Для систем с KI характерные полосы комплексов не исчезают после отключения поляризации. С увеличением потенциала интенсивность линий остается неизменной. Регистрация спектров от поверхности электрода без наложения напряжения в течение 30, 60 и 1800 с. (рис.5.) показывает, что интенсивность характерных пиков не уменьшается, что указывает на стабильность

комплексов.

В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что образование комплексов происходит на поверхности золотого электрода (а для KI и KBr зафиксировано и в растворе) при положительной поляризации границы раздела твердое золото – насыщенные растворы галогенидов калия.

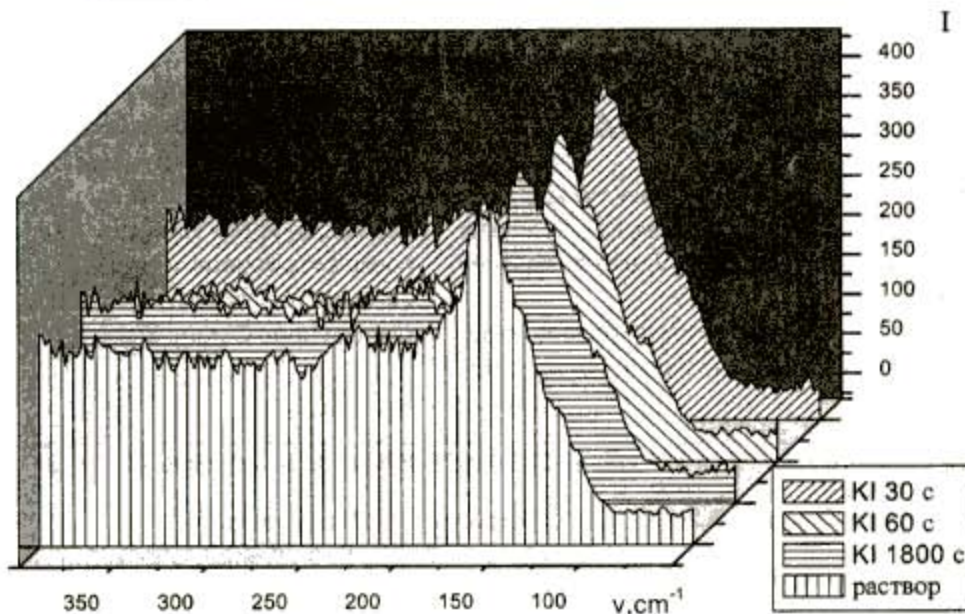


Рис.5. Спектры КР поверхности Au водного раствора KI без наложения разности потенциалов с течением времени

Показано, что на поверхности твердого золота при положительной поляризации границы раздела в бромидах и иодидах калия образуются стабильные комплексы типа  $[\text{AuX}_4]^-$  и  $[\text{AuX}_2]^-$ , которые в случае иодида калия не исчезают даже после кратковременной его поляризации на величину 0,05В относительно стационарного потенциала. В то же время, для хлорида калия вышеуказанные комплексы нестабильны и существуют только при положительной поляризации границы раздела. Это явление можно объяснить, принимая во внимание тот факт, что склонность к комплексообразованию галоген анионов растет в ряду от хлора к йоду, что приводит к образованию в растворе прочных комплексов  $[\text{AuI}_4]^-$  и  $[\text{AuI}_2]^-$  уже при небольшой положительной поляризации границы раздела твердое золото – насыщенный раствор KI. Кроме того, появление характерных пиков спектров КР вышеупомянутых

комплексов для хлорида и бромида калия происходит при определенных значениях положительной поляризации, и факт их исчезновения сразу после снятия потенциала с границы раздела указывает на то, что комплексы типа  $[\text{AuX}_2]^-$  и  $[\text{AuX}_4]^-$  образуются непосредственно на поверхности твердого золота, а не в растворе. Этот вывод особенно очевиден в случае насыщенного раствора хлорида калия, в котором даже при высоких поляризациях границы раздела твердое золото – насыщенный раствор вышеупомянутые комплексы не переходят в объемную фазу.

Таким образом, показана возможность изучения методом КР спектроскопии "in situ" адсорбции на межфазной границе твердый электрод – водный раствор, что в дальнейшем, может быть использовано при исследовании с участием расплавленных солей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев В.С., Степанов В.П. Электрокапиллярные явления на твердом золоте в расплавленных галогенидах щелочных металлов // Электрохимия. 1993. Т.29, №9. С.1115-1122.
2. Степанов В.П. Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах. Екатеринбург: НИСО УрО РАН, 2005. 323 с.
3. Якшевич И.В. Этанс и емкость двойного слоя на твердых металлах в карбонатных расплавах/С.И.Докашенко., В.С.Беляев, В.П.Степанов, А.Т.Филияев //Расплавы. 1999. №1. С.18-26.
4. Кочедыков В.А., Беляев В.С., Степанов В.П. Эллипсометрическое изучение границы раздела твердых золота и меди с хлоридными расплавами в условиях электрической поляризации //Расплавы. 1997. №4. С.58-63.
5. Уиллис Р., Ньюнс Д. Физика поверхности: Колебательная спектроскопия адсорбатов. М: Мир. 1984. 243 с.
6. Стенсел Дж. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе. М.: Мир. 1994. 251 с.
7. Ченг Р., Фуртак Т. Гигантское комбинационное рассеяние М: Мир. 1984. 407с.
8. Van Hassel B., BouKamp B., Burggraf A. Electrode polarization at the Au, O<sub>2</sub> (g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II: electrochemical measurements and

analysis // Solid State Ionics. 1991. V. 48. P. 155-158.  
9. Шкерин С.Н., Соколова Ю.В. Температурная зависимость поляризационного сопротивления электродной системы  $O_{21}Au/La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85}$  // Электрохимия. 2005. Т. 41. С.190-197.  
10. Паддефет Р. Химия золота. М: Мир 1982. 259 с.  
11. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds. Wiley J. and Sons. New York. 1978. 448p.  
12. Loo B.H. In situ identification of halide complexes on gold electrode by surface-enhanced Raman spectroscopy

// J.Phys. Chem. 1982. V. 86, № 4. P. 433-437.  
13. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. Взаимодействие трихлорида золота с хлоридами щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов и спектры КРС продуктов реакций // Расплавы. 2003. №6. С. 28-32.  
14. Li Z.L., In situ Raman spectroscopic studies on the current oscillations during gold electrodisolution in HCl solution / T.N.Wu, Z.G.Niu, W.Huang, H.D.Nie// Electrochem. Comm. 2004. V.6. P. 44-48.

\* \* \* \* \*

---

*RAMAN SPECTROSCOPY "IN SITU" DEVELOPED INTERFACE OF SOLID GOLD WITH SATURATED SOLUTIONS OF POTASSIUM HALIDES.*

*S.I.Platonov, E.G.Vovkotrub, V.S.Belyaev, V.N.Strekalovsky, S.I.Dokashenko*

*The identification of halide complexes on gold electrode by surface-enhanced Raman spectroscopy in situ was provided.*

---