

Л.В. ТРУБНІКОВА, канд. техн. наук,

В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, **І.М. ПОЛЕВИК**, НТУ «ХП»

АНОДНА ПОВЕДІНКА ОЛОВА В ПІРОФОСФАТНИХ РОЗЧИНАХ

У доповіді представлені результати дослідження анодної поведінки олова в пірофосфатних розчинах в діапазоні концентрацій $0,1 - 1,0$ моль/дм³ та рН $4,5 - 12,5$. Виявлено, що густина струму активного розчинення олова найбільша у пірофосфатних розчинах при рН $7,5 - 8,5$ і концентрації $K_4P_2O_7$ $1,0$ моль/дм³. В лужних розчинах в діапазоні потенціалів $(-0,2) - 1,2$ В олово перебуває в пасивному стані завдяки формуванню оксидної плівки.

Results of the research of tin anode behaviour in the pyrophosphate solutions in the concentration range of $0,1 - 1,0$ mol/dm³ and pH $4,5 - 12,5$ are presented in the report. It is shown that the current density of tin active dissolution is the greatest in pyrophosphate solutions at pH $7,5 - 8,5$ and concentration $K_4P_2O_7$ $1,0$ mol/dm³. Tin is in a passive condition in a range of potentials $(-0,2) - 1,2$ V in alkaline solutions caused by formation of oxide film.

Вступ. Дані щодо анодного поведіння олова у різних розчинах необхідні для забезпечення найбільш ефективної реалізації анодних процесів при осадженні гальванічних покриттів оловом і його сплавами, переробки твердих промислових відходів, що містять олово, функціонування анодно сформованих оксидів олова в цифрових комунікаціях, пристроях пам'яті, електричних транспортних засобах, у теплових дзеркалах, приладах, основаних на фото термічному перетворенні, газових сенсорах, тонкоплівкових опорах, оптоелектронних пристроях, використання як анодів літієвих батарей, суперконденсаторів та ін. [1 – 5].

Якщо механізм катодних реакцій, наприклад в пірофосфатних електролітах олов'янування, описаний досить повно, то анодні процеси потребують проведення додаткових досліджень. Складний характер анодного процесу в цих електролітах зумовлений можливістю утворення як пірофосфатних, так і гідроксокомплексів з нижчим (+2) та з вищим (+4) ступенями окиснення олова.

Методика досліджень. Кінетику анодних процесів в пірофосфатних розчинах вивчали шляхом аналізу потенціодинамічних залежностей, отриманих на олов'яному електроді. Виміри проводили в триелектродній ячейці за допомогою потенціостату П-50.1. Робочим електродом служила пластинка

олова, запресована у фторопласт. Площа поверхні робочого електроду становила 1 см^2 . Як електрод порівняння використовувався насичений хлоридсрібний електрод. Потенціали олов'яного електроду наведено відносно хлоридсрібного електроду.

Результати досліджень. Для виявлення впливу рН на анодну поведінку олова отримана серія потенціодинамічних залежностей в розчинах пірофосфату калію концентрацією $0,5 \text{ М}$. Величини рН розчинів змінювали від $4,5$ до $12,5$. Як видно з представлених на рис. 1 даних, рН розчину суттєво впливає на хід анодних кривих. Стаціонарний потенціал олова плавно зменшується при збільшенні рН від $(-0,7 \text{ В})$ при рН $4,5$ до $(-1,1 \text{ В})$ при рН $12,5$. Найбільше пікове значення густини струму окиснення олова з утворенням розчинних сполук $\text{Sn}(\text{II})$ ($j_a = 43 \text{ мА/см}^2$) відмічається у розчині з рН $8,5$, для якого характерна найбільша стійкість пірофосфатного комплексу. Найменше значення пікова густина струму має в сильно лужній області (рН = $12,5$). В діапазоні рН від $6,5$ до $4,5$, де має місце утворення протонованих пірофосфатних комплексів, пікові значення анодної густини струму займають проміжне положення.

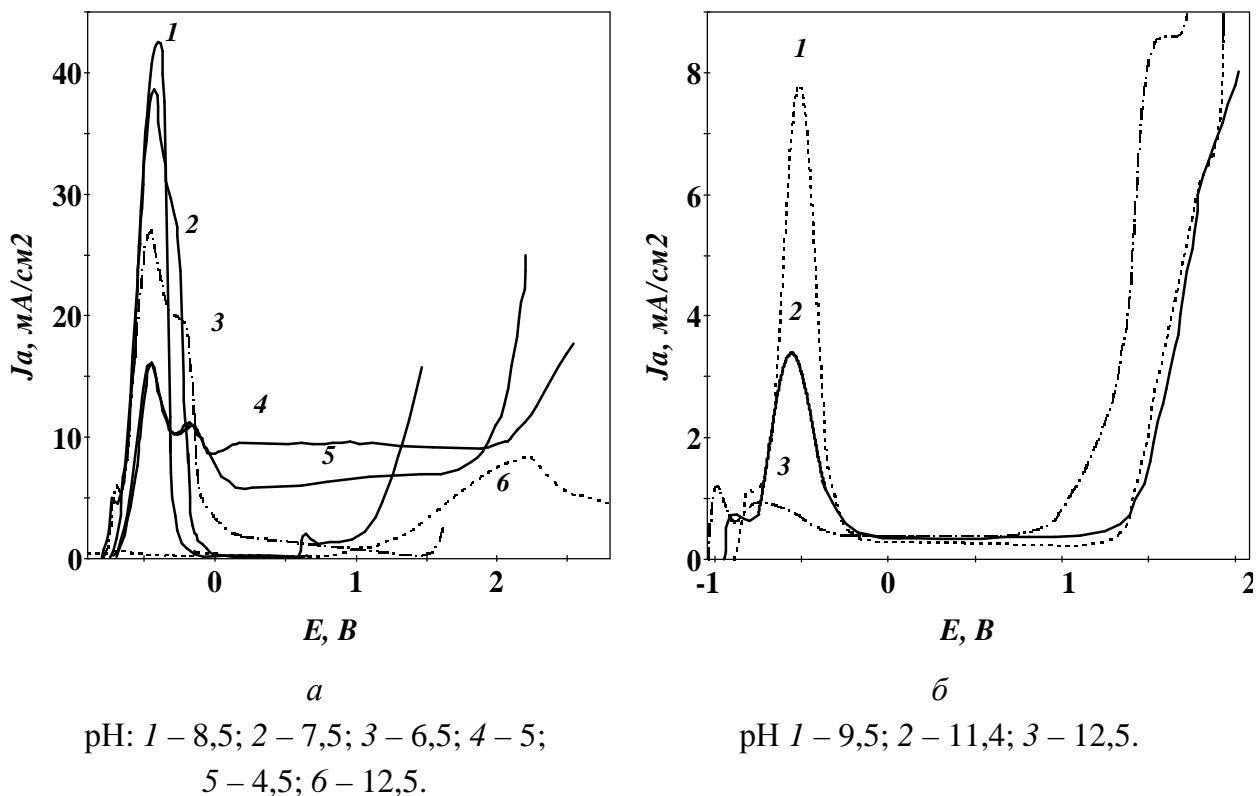
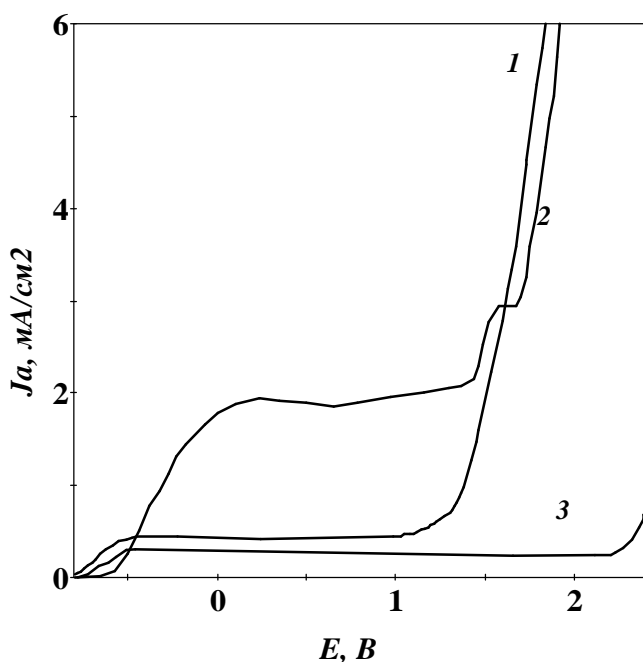


Рис. 1. Вплив рН на анодні поляризаційні залежності в розчині $0,5 \text{ М } \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Піки на всіх кривих відповідають приблизно одному й тому ж значенню потенціалу аноду (потенціал пасивації E_p), який дорівнює (-0,5 В). При зміні потенціалу аноду від E_p в позитивний бік швидкість анодного розчинення різко знижується і анод поступово переходить в пасивний стан. Причиною пасивації анодів є утворення на їх поверхні сольових або гідроксидних плівок, які блокують поверхню аноду та перешкоджають його розчиненню. Внаслідок цього потенціал аноду зсувається в позитивний бік до значень, при яких стає можливим окиснення Sn (II) до Sn (IV) сумісно з виділенням газоподібного кисню. Пасивному стану аноду відповідає область потенціалів від (-0,2 В) до потенціалів 1,0 – 1,5 В в залежності від рН електроліту.

В лужній зоні рН розчинів швидкість розчинення олова у вказаній області потенціалів падає практично до нуля. При переході від лужної до слабо кислої зони рН спостерігається деяке розчинення олова навіть в області пасивного стану анода, причому густина струму зростає від 1,5 мА/см² до 9,5 мА/см² при зниженні рН від 6,5 до 5.

При збільшенні швидкості розгортання потенціалу граничний струм пасивації в широкому діапазоні потенціалів підвищується (рис. 2).

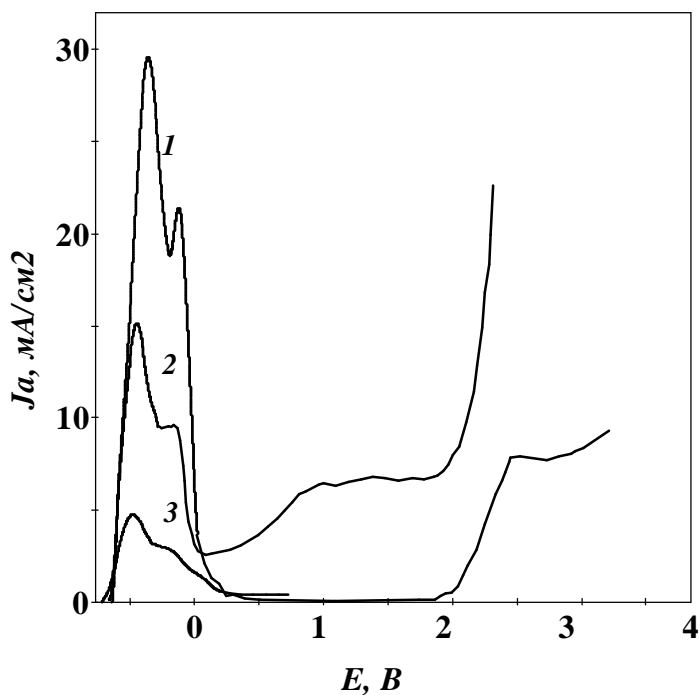


Концентрація $K_4P_2O_7$ 0,1 М, рН 11,4.
Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с:
1 – 20; 2 – 80; 3 – 10

Рис. 2. Вплив швидкості розгортання потенціалу на анодні поляризаційні криві в розчині пірофосфата калія

Вплив концентрації пірофосфата калію на анодний процес вивчали в слабо кислому середовищі, яке є найкращим з точки зору електрохімічного розчинення олова в пірофосфатних розчинах. Найбільша швидкість активного розчинення аноду відповідає концентрації $K_4P_2O_7$ 1 моль/дм³ і становить 29 мА/см². При зменшенні концентрації ліганду ($K_4P_2O_7$) до 0,5 моль/дм³ пікова густина струму зменшується до 15 мА/см², а при концентрації 0,1 моль/дм³ становить 4,5 мА/см² (див. рис. 3).

Після досягнення потенціалу пасивації швидкість анодного розчинення олова зменшується: в роз-



Концентрація $K_4P_2O_7$:
 1 – 1 М; 2 – 0,5 М; 3 – 0,1 М. рН 5,5

Рис. 3. Анодні поляризаційні залежності в розчині пірофосфата калію різної концентрації

чинах з концентраціями $K_4P_2O_7$ 0,1 моль/дм³ і 1,0 моль/дм³ вона практично падає до нуля. Перехід аноду у пасивний стан викликаний утворенням на його поверхні плівки важкорозчинного пірофосфата олова $Sn_2P_2O_7$. Підвищення концентрації пірофосфата калію до 0,5 моль/дм³ сприяє розчиненню пасивної плівки за рахунок утворення моно- або дипірофосфатних комплексів.

Подальше підвищення концентрації $K_4P_2O_7$ призводить до зростання в'язкості розчину, що прискорює утворення пасивної плівки на аноді.

Висновок. Таким чином, встановлено, що найбільша густина струму активного розчинення олова до $Sn(II)$ спостерігається при концентрації $K_4P_2O_7$ 1,0 моль/дм³ в області рН 7,5 – 8,5, а також виявлено, що при концентрації $K_4P_2O_7$ 0,5 моль/дм³ і рН 4,5 – 5,5 помітне розчинення олова можливе навіть в зоні пасивного стану аноду.

Список літератури: 1. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б. І. Байрачного. – Харків: НТУ"ХПГ", 2006. – 272 с. 2. Kalakodimi Rajendra Prasad. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors / Prasad Kalakodimi Rajendra, Miura Norio // Electrochemistry Communications. – 2004, V. 6. – P. – 849 – 852. 3. Rajaram S. Mane. Dye-sensitized solar cell and electrochemical supercapacitor applications of electrochemically deposited hydrophilic and nanocrystalline tin oxide electrodes / [Mane Rajaram S., Chang Jinho, Hama Dukho and others] // Current Applied Physics. – 2009, V. 9. – P. 87 – 91. 4. Changa S. T. Novel methods for preparing nanocrystalline SnO_2 and Sn/SnO_2 / S.T. Changa, I.C. Leub, M.H. Hona // Journal of Alloys and Compounds. – 2005, V.403. – P. 335 – 340. 5. Гальванотехника: Справ. изд. / [Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галь И. Е. и др.]; под ред. А. М. Гимберга // М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09