

УДК 544.65.

В.Ф.Варгалюк, Е.А.Плясовская, А.С.Замятина

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОЛОВА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

С использованием усовершенствованного кулонометрического метода проведен анализ оксидных пленок, электрохимически сформированных на олове в щелочной среде. Показано, что качественный и количественный состав пассивной пленки на олове в широком интервале потенциалов ее формирования E (от -0.4 до $+3.0$ В) соответствует стехиометрическому соотношению $\text{Sn(II)} : \text{Sn(IV)} = 1:1$ и определяется особенностями механизма анодного процесса, согласно которому термодинамически устойчивые конечные продукты электроокисления олова (SnO_3^{2-}) связываются интермедиатом (Sn^{2+}) и образуют на поверхности электрода тонкий слой нерастворимой соли SnSnO_3 . Высказанные предположения о природе пассивации олова косвенно подтверждены экспериментальными данными по кинетике каталитического разложения перекиси водорода на анодированных оловянных электродах.

ВВЕДЕНИЕ. Функционирование многих высокотехнологических устройств связано с использованием тонкопленочных материалов, в том числе и на основе оксидов неблагородных металлов. Оксидные пленки с полупроводниковыми свойствами могут выступать в качестве газочувствительных сенсоров, каталитически активных анодов и фотоактивных преобразователей солнечной энергии [1–3]. Качественный и количественный состав таких пленок и, соответственно, их свойства во многом зависят от способа получения.

Электрохимические методы формирования тонких наноразмерных оксидных пленок весьма перспективны, однако для эффективного управления процессом получения материалов с заданным набором свойств необходимо знать механизм анодных реакций, происходящих при электроокислении металлов.

Диоксид олова и композитные материалы на его основе все чаще находят применение в промышленности и в исследовательской практике [3, 5–7], но механизм электроокисления олова, особенно в транспассивной области потенциалов, остается спорным. Неоднозначность имеющихся трактовок обусловлена отсутствием надежных сведений о составе поверхностных слоев, так как применение здесь реагентных аналитических методов оказалось непродуктивным. Это связано со сложным составом электрохимически полученных оксидов, который не сохраняется при переводе окисленного олова в растворимую форму, а также с малой (10–100 нм) толщиной по-

верхностных пленок. Поэтому для количественного анализа окисленных форм олова мы разработали и применили специальный кулонометрический метод.

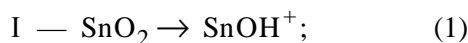
МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного потенциометра Н-307/1. Скорость развертки потенциала при регистрации вольт-амперных кривых составляла 10 мВ/с. Все значения электродных потенциалов в статье приведены относительно нормального водородного электрода.

При изготовлении растворов применяли реактивы с маркой не ниже х.ч. и бидистиллированную воду. Чтобы избежать погрешностей при определении концентрации перекиси водорода, ее каталитическое разложение осуществляли в затемненной полиэтиленовой емкости. Концентрацию H_2O_2 определяли перманганометрическим титрованием [4]. Исходная концентрация H_2O_2 во всех экспериментах составила 1.2 М.

Формирование пассивной пленки на поверхности оловянного электрода осуществляли анодной поляризацией в 0.5 М растворе КОН по методикам [6, 7]. Для установления содержания Sn(II) и Sn(IV) электрохимически сформированный оксидный слой на олове подвергали катодному восстановлению в среде, исключающей химическое растворение кислородных соединений олова. Такой средой являлся раствор, содержащий 0.01 моль/л KCl и буферные растворы: pH 7.0 и pH 5.0 — смесь 1/15 моль/л Na_2HPO_4 и 1/15 моль/л

$\text{KН}_2\text{РO}_4$ в соотношениях 61:39 и 1:99 соответственно; рН 3.5 — 0.025 моль/л $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (насыщенный раствор) [4].

Мы сочли целесообразным вместо предложенного в работе [5] гальваностатического режима восстановления олова применить потенциостатический, позволяющий разделить процессы $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$ и $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(0)}$. На рис. 1 представлены катодные поляризационные кривые, измеренные в буферированном растворе KCl на предварительно запассивированных оловянных электродах. Как видно, в области рН 2—5.5 на i, E -кривых (рис. 1, кривые 1 и 2) регистрируются два пика восстановления олова, которые четко соответствуют зонам переходов



на диаграмме Пурбе (рис. 2). Это указывает на присутствие в поверхностной пленке соединений как Sn(IV) , так и Sn(II) .

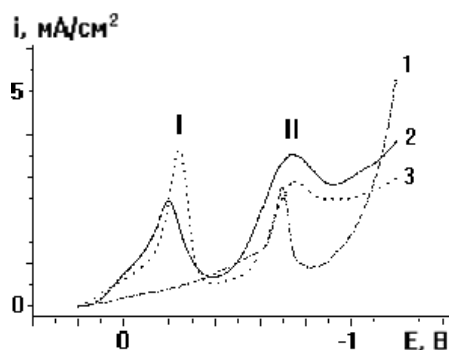


Рис. 1. Вольтамперограммы электровосстановления оксидов олова в буферированном растворе 0.01 М KCl со значением рН: 1 — 3.5; 2 — 5.0; 3 — 7.0.

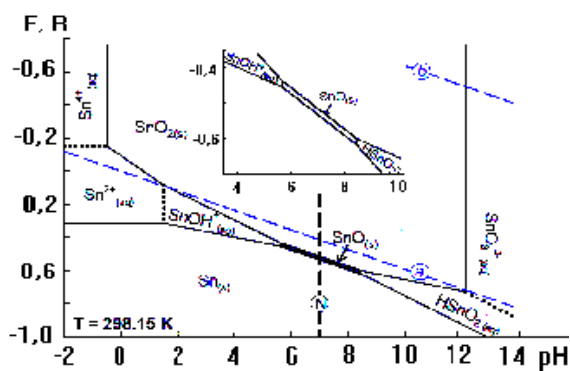


Рис. 2. Диаграмма Пурбе для олова [9].

При переходе к рН 7 потенциалы процессов (1) и (2) становятся очень близкими (рис. 2), поэтому в таком растворе отдельных пиков, отвечающих этим процессам, не наблюдается (рис. 1, кривая 3). Однако восстановление Sn(IV) до металлического олова происходит, о чем свидетельствует равенство зарядов, полученных интегрированием соответствующих I, t -зависимостей, например для пленок, сформированных при $E = +3.0$ В (табл. 1):

$$Q(E = -0.7 \text{ В}; \text{ рН } 7) = Q_1(E = -0.2 \text{ В}; \text{ рН } 3,5) + Q_2(E = -0.7 \text{ В}; \text{ рН } 3.5) = 282 \text{ мКл/см}^2.$$

Это подтверждает корректность принятых соотношений волн I и II на рис. 1. Восстанавливая оксидные пленки при потенциалах I и II (рис. 1), регистрировали изменения тока во времени. Соотношение $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ в оксидных пленках определяли по количествам электричества Q_1 и Q_2 , пошедшим на восстановление соответствующих форм окисленного олова (реакции (1) и (2)). В расчетах учитывали, что Q_2 включает не только количество электричества, необходимое для восстановления Sn(II) , присутствовавшего в пленке после ее формирования, но и образовавшегося при восстановлении Sn(IV) .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Данные кулонометрического анализа оксидных пленок на олове, сформированных при разных потенциалах, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что в указанных условиях электрохимической обработки оловянного электрода формируется оксидный слой, в котором соотношение $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ близко к 1, а содержание Sn(IV) колеблется в исследованном широком диапазоне анодных потенциалов в пределах от 41 до 59 % мол. Принято считать [3, 6], что формой существования Sn(IV) в анодно сформированной оксидной пленке на олове является SnO_2 . Если это утверждение справедливо, такие пленки ускоряют реакцию разложения перекиси водорода, поскольку, как известно [8], SnO_2 является ее катализатором. При этом величина каталитического эффекта должна пропорционально зависеть от содержания в пленке двуокиси олова. То есть скорость реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ на пленках, сформированных при 1.0 и при 3.0 В, когда мольная доля Sn(IV) в поверхностном слое составляет 41 и 59 % соответственно, должны отличаться не более чем

Т а б л и ц а 1

Результаты кулонометрического анализа оксидных пленок на олове и степень разложения в их присутствии перекиси водорода ($t = 40$ мин)

E^* , В	Q_1	Q_2	Sn(IV) : Sn(II), % мол.	X , % H_2O_2
	мКл/см ²			
-0.3	2.9	5.8	50 : 50	1.8
0	2.5	5.6	45 : 55	2.0
+1.0	2.3	5.7	41 : 59	1.9
+3.0	10.3	17.6	59 : 41	17.5

* E — потенциал формирования оксидных пленок.

Т а б л и ц а 2

Результаты кулонометрического анализа оксидных пленок на олове, сформированных в режиме двухступенчатой пассивации

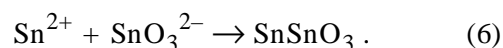
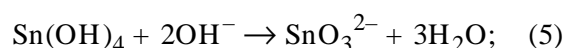
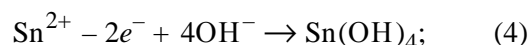
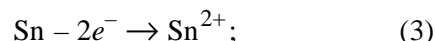
E_1/E_2 , с	Sn(IV) : Sn(II)	SnO ₂
	% мол.	
40/20	46:54	8
30/30	36:64	28
20/40	27:73	46
10/50	9:91	82

на 50 %. А при переходе от пленок, полученных при $E = -0.3$ В, к пленкам, сформированным при $E = 1.0$ В, когда мольная доля Sn(IV) уменьшается с 50 до 41 %, скорость разложения перекиси водорода должна соответственно снижаться на 20 %.

Однако выполненные нами эксперименты по определению степени разложения H_2O_2 в присутствии анодированных при различных потенциалах образцов олова показали (табл. 1), что изменение динамики разложения H_2O_2 с изменением состава пленки имеет иной характер. При уменьшении содержания Sn(IV) степень разложения H_2O_2 практически не меняется и остается на уровне фоновой, а при увеличении содержания Sn(IV) с 41 до 59 % возрастает в 9.2 раза (табл. 1).

Поэтому мы рассмотрели принципиально иную, по сравнению с общепринятой, схему анодных процессов, которая позволяет объяснить наблюдаемые особенности свойств электрохимически сформированных поверхностных пленок на олове. Учитывая влияние среды (рН 13), в ко-

торой формируется пленка, а также стадийность процесса окисления олова, можно допустить, что при анодной поляризации электрода создаются условия для взаимодействия конечного термодинамически устойчивого продукта – станната-аниона с интермедиатом Sn^{2+} , приводящего к образованию на поверхности электрода нерастворимого соединения $SnSnO_3$:



Существование станната олова (II) допускается в работе [8], хотя в чистом виде он выделен не был. Если этот вывод правомерен, то необходимо говорить не о формировании на поверхности олова при анодной поляризации оксидной пленки, а об образовании солевой пленки из станната олова (II). При увеличении анодной поляризации за счет реакции (3) пленка $SnSnO_3$ насыщается соединениями Sn(II) и содержание Sn(IV) в ней закономерно падает. Но при переходе к потенциалам анодирования $E = 3.0$ В становится возможным окисление $SnSnO_3$ в SnO_2 , в результате чего содержание Sn(IV) в пленке превышает 50 %.

Исходя из данного предположения, расчет количества индивидуальных оксидов Sn(II) или Sn(IV), не связанного в станнат олова (II), мы проводили следующим образом. Если, например, исследуемый образец содержит 59 % мол. Sn(IV) и 41 % мол. Sn(II), то в виде соединения $SnSnO_3$ находятся 41 % мол. Sn(IV) и 41 % мол. Sn(II), а избыток Sn(IV) в оксидной пленке составляет 18 % мол.. Избыток Sn(IV) позиционируется нами с индивидуальным оксидом SnO_2 .

Чтобы проверить правильность высказанных соображений, мы исследовали каталитическое разложение перекиси водорода на электрохимически сформированных пассивных пленках на олове, в которых кулонометрический анализ показал различным содержанием диоксида олова. Пленки получали двухступенчатой пассивацией олова [7], варьируя время выдержки электрода при потенциалах -0.3 (E_1) и $+3.0$ (E_2) В (табл. 2).

На рис. 3 представлена зависимость степени разложения перекиси водорода от содержания диоксида олова в поверхностных пленках. Как

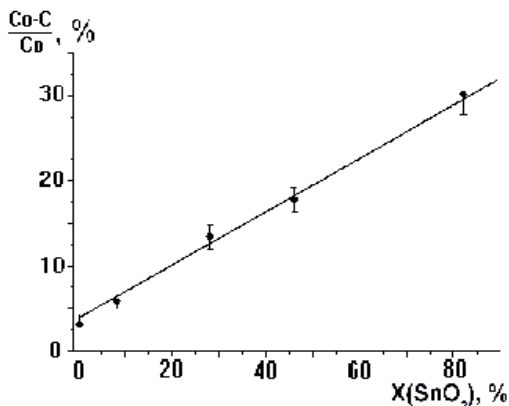


Рис. 3. Зависимость степени разложения H_2O_2 ($t=40$ мин) в присутствии анодированных оловянных электродов ($S=0.5\text{ см}^2$) от содержания в поверхностном слое двуокиси олова.

видно, процент разложившейся перекиси водорода линейно зависит от количества диоксида олова в пленке, что может свидетельствовать о корректности результатов кулонометрического анализа и косвенно подтверждать правильность высказанных соображений о механизме анодного окисления олова в щелочной среде.

РЕЗЮМЕ. З використанням вдосконаленого кулонометричного метода проведено аналіз оксидних плівок, що електрохімічно сформовані на олові в лужному середовищі. Показано, що якісний та кількісний склад пасивної плівки на олові в широкому інтервалі потенціалів її формування E (від -0.4 до $+3.0$ В) відповідає стехіометричному співвідношенню $Sn(II) : Sn(IV) = 1:1$ та визначається особливостями механізму анодного процесу, згідно з яким термодинамічно стійкі кінцеві продукти електроокиснення олова (SnO_3^{2-}) зв'язуються інтермедіатом (Sn^{2+}) і утворюють на поверхні електрода тонкий шар нерозчинної солі $SnSnO_3$. Висловлені припущення про природу па-

сивації олова непрямо підтверджені експериментальними даними по кінетиці каталітичного розкладу гідроген пероксиду на анодованих олов'яних електродах.

SUMMARY. An analysis of oxide films electrochemically formed on tin in an alkaline medium was conducted by using the improved coulometric method. It is shown that the qualitative and quantitative composition of the passive film on tin in a wide potential range of its formation E (from -0.4 to $+3.0$ V) corresponds to the stoichiometrical ratio $Sn(II) : Sn(IV) = 1:1$ and is determined by properties of the mechanism of the anodic process, whereby thermodynamically stable end products of the electrooxidation of tin (SnO_3^{2-}) are bound by an intermediate (Sn^{2+}) and form a thin layer of an insoluble salt $SnSnO_3$ on the electrode surface. The assumptions about the nature of tin passivation are indirectly confirmed by the experimental data on the kinetics of catalytic decomposition of hydrogen peroxide on anodized tin electrodes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М. и др. // Журн. физ. химии. -1995. -**69**, № 6. -С. 1071—1075.
2. Панов Э.В., Генкина Е.А., Глуцук Т.С. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Хімія. -2005. -№ 648, вип. 12(35). -С. 184—186.
3. Головки Д.А., Беляновская Е.А., Данилов Ф.И. // Вопросы химии и хим. технологии. -2000. -№ 1. -С. 124—127.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
5. Виткин А.И. Производство электролитически луженой жести. - М.: Металлургиздат, 1959.
6. Беляновська О.А. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Дніпропетровськ, 2002
7. Варгалюк В.Ф., Плясовская Е.А. // Вісн. націон. техн. ун-ту "ХПІ". -2008. -№ 32. -С. 123—128.
8. Стиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. -М.: Наука. 1975.
9. Palazhenko O. Pourbaix diagrams at elevated temperatures: a study of Zn and Sn. -Ontario: Science University of Ontario Institute of Technology, 2012.

Днепропетровский национальный университет
им. Олеся Гончара

Поступила 17.06.2014