

УДК 541.136.88

В.С.Кублановский, О.Л.Берсирова, Ю.С.Японцева**ВЛИЯНИЕ ЭТАНОЛА НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОЛОВА ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ***

Для управления процессом электровосстановления комплексов Sn^{2+} методом стационарной вольтамперометрии изучена кинетика выделения олова из цитратного электролита в присутствии этилового спирта в зависимости от его содержания в растворе ($0.075\text{--}0.6\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Показано, что в электролите, содержащем этанол, при pH 8 в роли электроактивного комплекса (ЭАК) выступает $[\text{SnCit}]^{2-}$, а лимитирующей стадией разряда является перенос второго электрона, как и в случае отсутствия спирта. Это свидетельствует о том, что этанол в электролите не меняет природу лимитирующей стадии и механизм реакции. Введение этилового спирта приводит к увеличению перенапряжения разряда олова (II), некоторому уменьшению выхода по току, а также к значительному улучшению качества осаждаемого покрытия.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из приоритетных направлений развития научно-технического прогресса является энергосбережение и альтернативная энергетика. Работы по альтернативной энергетике во многих странах относятся к главным направлениям социально-экономического развития и находят поддержку как со стороны государства, так и бизнеса [1]. Ведется активный поиск путей перевода многих энергоемких отраслей промышленности, включая транспорт, на экологически чистое и дешевое топливо в электрохимических генераторах на основе топливных элементов (ТЭ).

Прямое окисление спиртов, многомасштабное производство которых уже есть и будет расширяться и в дальнейшем, исходя из прогнозов развития мировой экономики, способно решить две основные проблемы, которые пока не под силу электрохимическим системам преобразования энергии, использующим в качестве топлива водород: упростить систему подачи топлива благодаря высокой удельной энергии жидких спиртов; обеспечить замыкание экологически чистого цикла трансформации энергии в природном масштабе, так как ряд спиртов, и, прежде всего этанол, могут быть воспроизводимы в биосистемах в нелимитированном количестве [2–8]. Эти преимущества являются потенциальными и для

их практической реализации необходимо проведение значительного объема фундаментальных и прикладных исследований.

Олово и его сплавы являются перспективным анодом для литий-ионных аккумуляторов в связи с низким разрядным потенциалом и высокой теоретической удельной емкостью ($991\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [9]. По этим параметрам тонкие электролитические пленки олова и его сплавов могут выступать в качестве возможной альтернативы углеродным материалам, обеспечивающим в современных моделях литий-ионных аккумуляторов более тысячи заряд-разрядных циклов, и даже конкурировать с ними [10].

Одним из наиболее простых способов получения покрытий оловом, позволяющих контролировать их структуру и функциональные свойства, является электрохимическое осаждение из водных растворов комплексных соединений [10, 11]. Так, на основании предыдущих наших исследований, для осаждения электролитического олова с минимальным содержанием посторонних примесей, было решено использовать комплексный цитратный электролит. Ранее, изучая электровосстановление цитратных комплексов олова $[\text{SnCit}]^{2-}$, мы установили, что электроактивным комплексом при $\text{pH} > 6.0$ выступа-

* Работа выполнена в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных исследований “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”, договор № 8-14.

ет $[\text{SnCit}]^{2-}$, лимитирующей стадией разряда является перенос второго электрона [12–14].

Интерес к исследованию процесса электроосаждения олова в присутствии этилового спирта обоснован тем, что, во-первых, адсорбция органических веществ способствует образованию более мелкокристаллического осадка формируемого металлического покрытия, а также его уплотнению; во-вторых, на поверхности олова имеют возможность концентрироваться вещества, имеющие потенциалы ионизации 9^{-10} эВ (у этанола — 10.65 эВ); и, в-третьих, спирты улучшают смачиваемость поверхности.

Поэтому изучение электрохимической системы олово (II)—цитрат—этанол для разработки управляемого синтеза таких материалов является важной и актуальной задачей.

Цель данной работы — исследование влияния этанола на перенапряжение разряда олова (II) в цитратном электролите, выход по току, природе лимитирующей стадии и механизм реакции, а также взаимосвязи между содержанием этилового спирта в растворе и качеством электролитического покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для изучения кинетики выделения олова из цитратного электролита, содержащего этанол, исследование вели в цитратном электролите, содержащем 0.1 M Sn^{2+} , пятикратный избыток цитрата, и 0.5 M Na_2SO_4 при pH 8.0. Спирт добавляли в базовый электролит в широком диапазоне концентраций от 0.075 до 0.6 г·л⁻¹.

Рабочим электродом служила плоская платиновая пластина, площадь которого составляла 0.2 см². Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Поляризационные кривые получали на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в термостатированной ячейке ЯСЕ-2 в условиях естественной конвекции при скорости развертки 0.1 мВ·с⁻¹. Стационарные вольт-амперные кривые для определения основных кинетических характеристик процесса электровосстановления олова (наклонов, токов обмена) обрабатывались в координатах Тафеля.

Величину адсорбции спирта оценивали по зависимости рассчитанной степени заполнения поверхности молекулами спирта от концентрации этанола в объеме электролита. Для провер-

ки влияния этанола на качество и количество осадка олова, осаждение проводили на плоский платиновый электрод в условиях естественной конвекции.

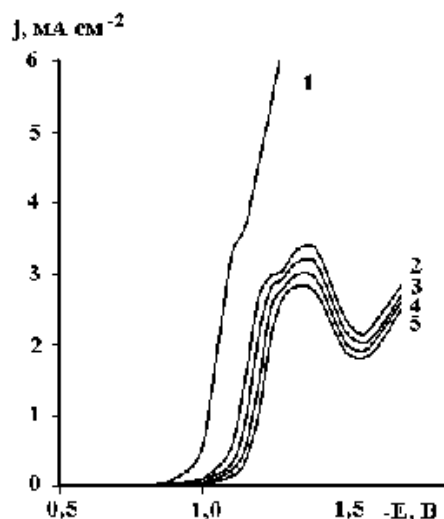


Рис. 1. Стационарные поляризационные кривые электровосстановления олова (II), полученные в цитратном электролите без (1) и при добавлении различных концентраций этанола, г·л⁻¹: 0.15 (2); 0.30 (3); 0.45 (4), 0.60 (5).

Экспериментальные вольт-амперные кривые, полученные при различных концентрациях этилового спирта, представлены на рис. 1. Показано, что при добавлении в электролит этилового спирта увеличивается участок начального торможения при том же значении стационарного потенциала электрода. Присутствие спирта увеличивает поляризацию электрода, и чем больше концентрация спирта, тем дальше сдвигается кривая в область отрицательных потенциалов. При этом абсолютная величина сдвига потенциала уменьшается при увеличении концентрации спирта и можно предположить, что рост содержания спирта более 0.7 г·л⁻¹ уже не приведет к дальнейшему сдвигу потенциала.

При добавлении этилового спирта увеличивается поляризация процесса тем больше, чем выше концентрация спирта и предельный ток имеет форму пика (рис. 1). Значительный сдвиг потенциала при добавлении спирта обусловлен не только его адсорбцией на поверхности электрода, но и тем, что олово находится в растворе не в виде простых сольватированных ионов, а достаточно объемного цитратного комплекса, кото-

рый также адсорбируется на поверхности электрода. Таким образом, имеет место конкуренция за активные адсорбционные центры на поверхности электрода.

Различие в величине, на которую возрастает перенапряжение разряда, зависит от длины углеродной цепи, и от пространственной конфигурации молекулы спирта.

Для того чтобы проверить, влияет ли присутствие спирта на кинетику процесса разряда, экспериментальные поляризационные кривые были представлены в тафельских координатах с учетом величины предельного тока. (рис. 2). Видно, что добавление этилового спирта в электролит не изменяет величину наклона, то есть не влияет на природу лимитирующей стадии, а лишь увеличивает перенапряжение процесса разряда и тем самым уменьшает ток обмена.

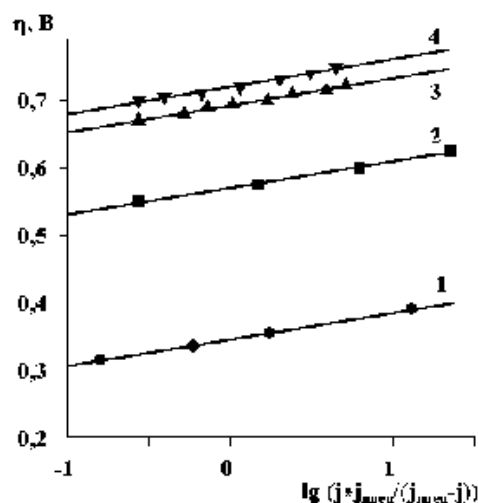


Рис. 2. Тафельские прямые электровосстановления олова (II), полученные в цитратном электролите без (1) и при добавлении различных концентраций этанола, г·л⁻¹: 0.15 (2); 0.30 (3); 0.45 (4).

Зависимость выхода по току олова от плотности поляризующего тока при восстановлении олова из цитратного комплекса, а также в присутствии этилового спирта приведена на рис. 3. Из рисунка следует, что при добавлении этилового спирта в электролит снижается выход по току олова. Необходимо также отметить улучшение качества осадка при добавлении этанола — по визуальной оценке покрытие более светлое и мелкокристаллическое.

Для оценки адсорбции спирта был произведе-

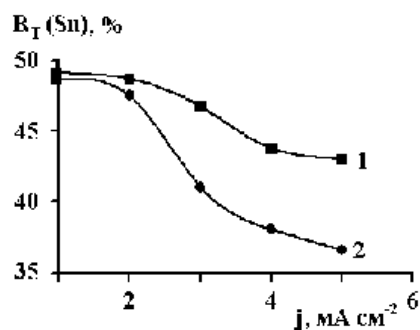


Рис. 3. Зависимость выхода по току (B_T) олова при электровосстановлении из цитратного электролита (1); в присутствии 0.45 г·л⁻¹ этилового спирта (2).

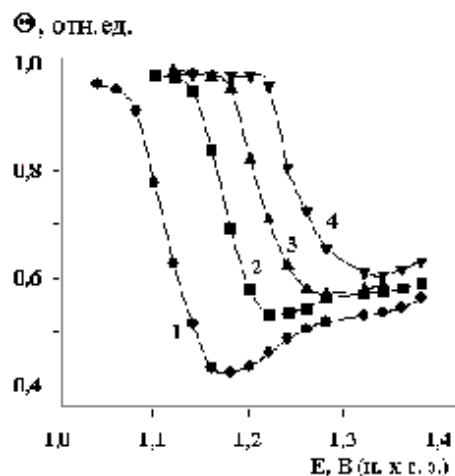


Рис. 4. Зависимости степени заполнения поверхности от потенциала электровосстановления олова (II), полученные в цитратном электролите при различных концентрациях этилового спирта, г·л⁻¹: 0.15 (1); 0.30 (2); 0.45 (3), 0.60 (4).

ден расчет степени заполнения поверхности молекулами спирта в зависимости от концентрации спирта в объеме электролита. Степень заполнения рассчитывали при постоянном потенциале по формуле:

$$1 - \theta = j_2 / j_1, \quad (1)$$

где j_1 — плотность тока на поляризационной кривой, полученной в цитратном электролите при электровосстановлении олова; j_2 — плотность тока, взятая при том же потенциале на поляризационных кривых, полученных в электролитах с различными концентрациями этилового спирта.

Степень заполнения поверхности в зависимости от потенциала при различных концентрациях этилового спирта представлена на рис. 4. Заполнение поверхности изменяется от величи-

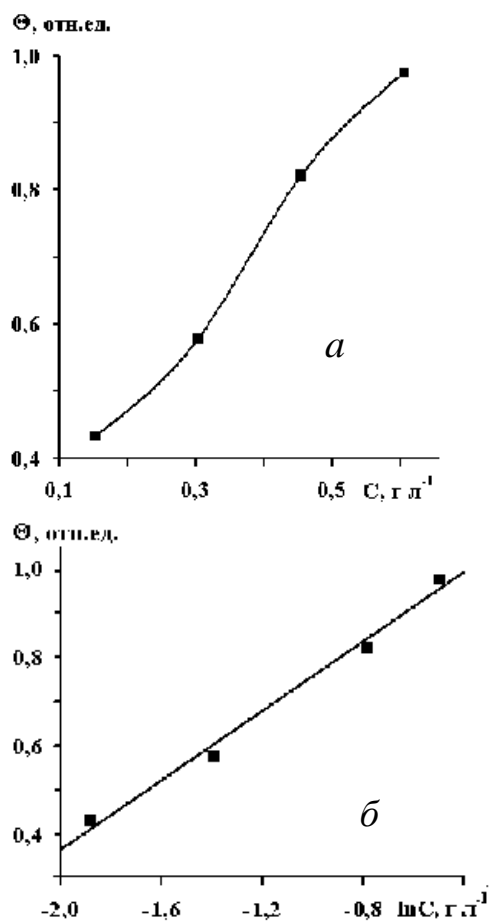


Рис. 5. Прямая (а) и полулогарифмическая (б) зависимость степени заполнения поверхности от концентрации этанола в объеме цитратного раствора.

ны при потенциале начала выделения олова до потенциала достижения предельного тока более, чем в два раза. Данный факт объясняется тем, что на активных центрах поверхности электрода адсорбируются комплексные частицы цитрата олова с последующим их разрядом, вытесняя тем самым молекулы спирта, а также адатомы и молекулы водорода, которые тоже блокируют часть поверхности. Тем не менее молекулы спирта все же выполняют роль выравнивающих добавок, если судить по качеству осадка.

Величину адсорбции в данном случае можно оценить по зависимости степени заполнения поверхности от концентрации адсорбирующего вещества (рис. 5). Как видно из рис. 5, а, величина степени заполнения возрастает с уве-

личением концентрации адсорбирующегося вещества, достигая предельной величины, близкой к единице. По форме такая зависимость напоминает логарифмическую изотерму Темкина. Для определения параметров адсорбции она была перестроена в полулогарифмических координатах (рис. 5, б). Зависимость в полулогарифмических координатах является линейной, а значит, отвечает уравнению изотермы Темкина:

$$\theta = g + \frac{1}{f} \ln C; \quad (2)$$

$$g = \frac{1}{f} \ln B_0, \quad (3)$$

где f — коэффициент неоднородности поверхности, B_0 — адсорбционный коэффициент или соотношение скоростей адсорбции и десорбции.

Рассчитанные из построенных зависимостей параметры адсорбции, согласно (2) и (3), для этанола составляют: $g = 1.147$, $f = 2.564$, $B_0 = 18.93 \text{ л·г}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Показано, что при добавлении в электролит этилового спирта увеличивается участок начального торможения при том же стационарном потенциале электрода. Присутствие спирта увеличивает поляризацию электрода и уменьшает ток обмена. Чем больше концентрация спирта, тем более сдвигается кривая в область отрицательных потенциалов. Введение этанола в электролит не изменяет величину наклона, то есть не влияет на природу лимитирующей стадии, и приводит к снижению выхода по току олова. При добавлении этилового спирта отмечается измельчение осадка.

РЕЗЮМЕ. Для управління процесом електровідновлення комплексів Sn^{2+} методом стаціонарної вольтамперометрії вивчено кінетику виділення олова з цитратного електроліту у присутності етилового спирту залежно від його вмісту в розчині (0.075—0.6 г·л⁻¹). Показано, що в електроліті, який містить етанол, при рН 8 в ролі електроактивного комплексу (ЕАК) виступає $[\text{SnCit}]^{2-}$, а лімітуючою стадією розряду є перенесення другого електрону, як і у разі відсутності спирту. Це свідчить про те, що присутність в електроліті етанолу не змінює природу лімітуючої стадії і механізм реакції. Введення етилового спирту призводить до збільшення перенапруження розряду олова (II), деякого зменшення виходу за струмом, а також до значного поліпшення якості осадженого покриття.

SUMMARY. For the process control of the Sn^{2+} complexes electroreduction the kinetics of tin reduction from a citrate electrolyte in presence an ethanol depending on ethanol concentration in solution ($0.075\text{--}0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) is studied by stationary voltammetry method. It is shown that in an electrolyte containing an ethanol, at pH 8 in a role of electroactive complex (EAC) is $[\text{SnCit}]^{2-}$, and the transfer of the second electron is the limiting stage of discharge, as well as in the case of electrolyte without of ethanol. It goes to show that the presence in the electrolyte of ethanol does not change nature of limiting stage and mechanism of reaction. Additive of ethanol to solution results in the increase of discharge of tin (II) overvoltage, some decrease of a current efficiently, and also to the considerable improvement of quality of the deposited coating.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кублановский В.С., Берсирова О.Л. // III Международ. научно-метод. семинар "Наука и образование" (13–20 декабря 2011): Тр. конф. -Дубай, ОАЭ. -С. 80–83.
2. Тарасевич М.Р., Корчагин О.В., Кузов А.В. // Успехи химии. -2013. -**82**. -С. 1047.
3. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Int. Scien. J. Alt. Energy and Ecology. -2010. -№ 7. -Р. 87.
4. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н. и др. // Альтернативная энергетика и экология. -ISJAEE. -2007. -№ 4. -С. 64.
5. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Ключев А.Л., Титова В.Н. // Там же. -2007. -№ 4. -С. 113.
6. Lee C.-G., Baek J.-S., Seo D.-J. et al. // J. Korean Electrochem. Soc. -2010. -**13**, №. 4. -Р. 240–245.
7. Lee C.-G., Ojima H., Umeda M., Uchida I. // Electrochemistry. -2008. -**76**. -Р. 1–7.
8. Wang G., Takeguchi T., Zhang Y. et al. // J. Electrochem. Soc. -2009. -№ 7. -Р. 156.
9. Courtney I.A., Dahn J.R. // Ibid. -1997. -**144**. -Р. 2045–2052.
10. Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B. // J. Power Sourc. -2006. -**160**. -Р. 1336–1341.
11. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Никитенко В.Н., Кублановский В.С. // Доп. НАН України. -2013. -№ 4. -С. 110–115.
12. Японцева Ю.С., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3–4. -С. 80–83.
13. Японцева Ю.С. // Там же. -2002. -**68**, № 3–4. -С. 33–34.
14. Японцева Ю.С., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. // Металлофизика и новейшие технологии. -2006. -**28**, спец. вып. -С. 91–96.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 16.04.2015