

Майзелис А. А.,
Байрачный Б. И.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННО-МОДУЛИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$

Представлены результаты исследования условий формирования композиционно-модулированного допированного сурьмой диоксидоловянного покрытия путем последовательной катодной и анодной обработки титановой основы в пирофосфатно-тарtratном электролите для осаждения сплава олово-сурьма. Условия электролиза позволяют формировать прочно сцепленное с титановой основой допированное сурьмой диоксидоловянное покрытие при экономии воды и электроэнергии.

Ключевые слова: олово, сурьма, оксид, пирофосфат, тарtrat, комплекс, покрытие.

1. Введение

Допированные сурьмой покрытия используют в качестве рабочих покрытий сенсоров, электродов аккумуляторов, суперконденсаторов, покрытий с солнцезащитными свойствами и высокой отражательной способностью. На титане допированное сурьмой диоксидоловянное покрытие осаждают для изготовления малоизнашиваемых анодов, используемых в процессах обезвреживания сточных вод от органических веществ. В случае окисления фенолов, например, они более эффективны, чем платина и оксид свинца [1–3]. Окисление органических веществ на $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ не селективно, что позволяет его рекомендовать для многокомпонентных стоков [4]. Прочность сцепления покрытия с титаном во многом определяет срок эксплуатации электродов, поэтому актуальны исследования, направленные на улучшение этого показателя.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Допированные сурьмой диоксидоловянные покрытия получают методами распыления, пиролизом, химическим осаждением из газовой фазы. Как правило, таким способом осаждают тонкие пленки. Более толстые покрытия для малоизнашиваемых анодов получают многократным нанесением слоев химических соединений олова и сурьмы погружением [5], или их оксидов — «малярной кистью» [6], на основу из титана с термической обработкой каждого слоя.

Лучшую прочность сцепления с титановой основой имеют допированные сурьмой диоксидоловянные покрытия, получаемые с участием электрохимических стадий. Например, из неводного раствора электрохимически наносят подслой сплава олово-сурьма, термически обрабатывают и затем формируют покрытия методом многократного нанесения на поверхность попеременно соединений олова и сурьмы из неводного раствора с термообработкой каждого слоя [7].

На титан наносят, также [8], многослойное олово-сурьмяное покрытие, состоящее из слоев олова и сурьмы, осаждаемых методом двух ванн, попеременно в различ-

ных электролитах. Затем покрытие термически обрабатывают при 550 °С в течение 3 часов для окисления металлов до оксидов. Способ позволяет с использованием водных растворов получать прочно сцепленное покрытие допированным сурьмой диоксидом олова. Однако операция термообработки связана со значительными затратами электроэнергии, а для электроосаждения слоев олова и сурьмы необходимы отдельные гальванические ванны со своими системами промывных вод.

3. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — электрохимические процессы в электролите, содержащем пирофосфатные и тарtratные комплексы олова и сурьмы.

Цель работы — получение данных для разработки ресурсосберегающего технологического процесса изготовления стойких в эксплуатации титановых электродов с покрытием $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$.

В задачу исследований входил анализ окислительно-восстановительных превращений соединений олова, сурьмы и их соединений в процессе формирования композиционно-модулированного покрытия $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$.

4. Материалы и методы исследования условий формирования композиционно-модулированных покрытий $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$

4.1. Методы исследования анодного окисления олова и сурьмы. Кинетику анодных процессов на олове и сурьме исследовали путем анализа циклических вольтамперных зависимостей (ЦВА), полученных на стационарных электродах со скоростью сканирования потенциалов 0,05 В/с.

4.2. Материалы и оборудование, используемое в эксперименте. Исследования проводили в пирофосфатно-тарtratном электролите для осаждения сплава олово-сурьма, состава, моль/дм³: SnSO_4 — 0,5; SbCl_3 — 0,02; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — 0,6; $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — 0,1, с добавлением 0,04 г/дм³ мездрового клея и 10 г/дм³ гидразина; pH 5,5.

Измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1. Результаты регистрировали в электронном виде с передачей данных на персональный

компьютер с помощью двухканального вольтметра и программы «TeleMax» со скоростью 20 сигналов в секунду. Рабочими электродами были образцы из олова и сурьмы с площадью поверхности 1 см². Использован насыщенный хлоридсеребряный электрод.

5. Результаты исследования процесса электрохимического формирования композиционно-модулированного покрытия SnO₂-Sb_xO_y

Базовым электролитом для разработки процесса формирования композиционно-модулированного покрытия диоксидом олова, допированным сурьмой [9], выбрали комплексный пирофосфатно-тарtratный электролит для осаждения сплава олово-сурьма. Ранее было установлено, что после термоудара покрытия сплавом олово-сурьма на титане не отслаиваются, свидетельствуя об их высокой адгезии [10].

Поэтому при формировании композиционно-модулированного покрытия в первую очередь осаждали подслоя сплава олово-сурьма при плотности тока 20–25 А/м². Для увеличения поляризации при выделении сплава использовали разбавленный пирофосфатно-тарtratный электролит, которым может служить ванна улавливания рабочего электролита. Затем в рабочей ванне с пирофосфатно-тарtratным электролитом методом одной ванны формировали композиционно-модулированное покрытие. Катодную плотность тока периодически изменяли от 30–60 А/м² в течение 50–150 с до 200–250 А/м² в течение 60–120 с. При таком режиме электролиза чередуются слои сплава олово-сурьма, осаждаемые при меньшей плотности тока, и слои смеси металлов и их гидроксидов, осаждаемые при большей плотности тока.

С целью оценки возможности анодного окисления полученных олово-сурьмяных покрытий до оксидов получали циклические вольтамперные зависимости в области анодного растворения олова и сурьмы (рис. 1).

При сканировании потенциалов в анодном направлении ЦВА на олове (рис. 1, а) имеет два пика, при обратном ходе зависимости второй пик исчезает, а первый существенно снижается. ЦВА на сурьме имеет один пик и растущее плато, на обратной ветви характер процессов не изменяется, а их скорость снижается.

6. Обсуждение результатов исследования анодного растворения олова и сурьмы в процессе формирования SnO₂-Sb_xO_y покрытия

Как следует из рис. 1, а, первичное растворение олова до степени окисления +2 происходит активно до потенциала –0,5 В, затем поверхность пассивируется продуктами растворения. Область потенциалов первичной пассивации узкая. Но при более высоких потенциалах происходит транспассивация в виде окисления олова до степени +4. Образовавшийся диоксид олова затем более надежно пассивирует поверхность оловянного электрода, которая при обратном ходе ЦВА не реактивируется. Стационарный потенциал электрода становится более положительным.

Сурьмяный электрод (рис. 1, б) пассивируется образовавшимся оксидным слоем в пирофосфатно-тарtratном электролите практически при тех же потенциалах, что и олово. Наличие общей области потенциалов пассивации позволяет одновременно окислять олово и сурьму в покрытии с получением их оксидов.

Для процесса анодного окисления композиционно-модулированного покрытия использовали раствор ванны для нанесения подслоя сплавом олово-сурьма, который для уменьшения величины тока пассивации подщелачивали до pH 9–9,5. Покрытие обрабатывали при анодной плотности тока 80–100 А/м².

Использование в электролите лигандов, способствующих соосаждению олова и сурьмы при достаточно отрицательных потенциалах, позволяет получать покрытия сплавом олово-сурьма, прочно сцепленные

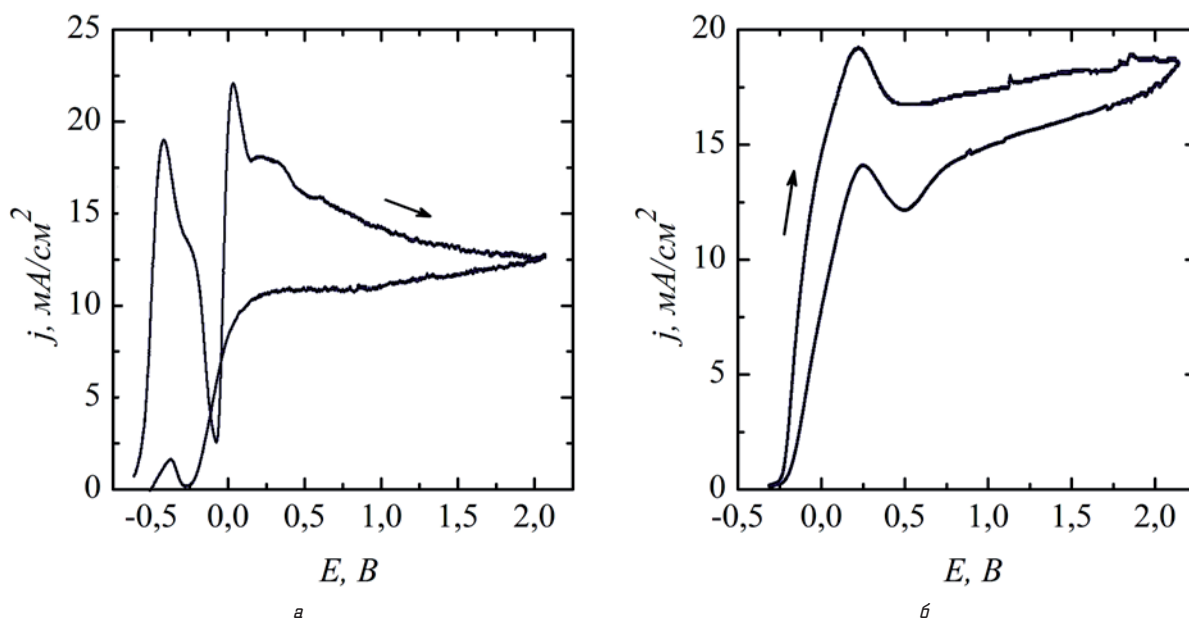


Рис. 1. ЦВА в пирофосфатно-тарtratном электролите для осаждения сплава Sn-Sb на Sn (а) и на Sb (б). Стрелками указано направление сканирования потенциалов

с поверхностью титана. Их мелкокристалличность обеспечивает получение компактных слоев смеси металлов с гидроксидами при значениях плотности тока выше предельной. Стабильность растворов и в слабощелочной, и в слабощелочной среде позволяет использовать растворы, содержащие одни и те же компоненты, на различных стадиях формирования покрытия без операций промывки, что сокращает технологическое время и расход воды на промывку. Отсутствие необходимости в длительных термических процедурах сопровождается экономией электроэнергии. Электрод имеет более длительный срок службы в электрохимических процессах, поскольку титановая основа не окисляется в процессе его изготовления. Таким образом, технологический процесс обеспечивает ресурсосбережение как при изготовлении электродов, так и при их эксплуатации. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию технологических параметров процесса.

7. Выводы

В результате проведенных исследований:

1. Доказана возможность реализации всех необходимых окислительно-восстановительных превращений при формировании покрытия $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ в пирофосфатно-тарtratном электролите, что позволяет на порядок сократить расход воды на межоперационные промывки.
2. Показано, что благодаря выявленному наличию общей области потенциальной пассивации олова и сурьмы в пирофосфатно-тарtratном электролите возможно их одновременное анодное окисление до оксидов, что позволяет отказаться от стадии термической обработки, следствием чего будет экономия электроэнергии при изготовлении электродов и увеличение срока их эксплуатации в процессах электрокаталитического окисления веществ и энергетических устройствах.

Литература

1. Vicent, F. Characterization and stability of doped SnO_2 anodes [Text] / F. Vicent, E. Moralloa, N. Quijada et al. // Journal of Applied Electrochemistry. — 1998. — Vol. 28, № 6. — P. 607–612. doi:10.1023/A:1003250118996
2. Kotz, R. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes [Text] / R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer // Journal of Applied Electrochemistry. — 1991. — Vol. 21, № 1. — P. 14–20. doi:10.1007/bf01103823
3. Comninellis, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes [Text] / C. Comninellis, C. Pulgarin // Journal of Applied Electrochemistry. — 1993. — Vol. 23, № 2. — P. 108–111. doi:10.1007/bf00246946
4. Stucki, S. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications [Text] / S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter // Journal of Applied Electrochemistry. — 1991. — Vol. 21, № 2. — P. 99–104. doi:10.1007/bf01464288
5. Watts, R. J. Optimization of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants [Text] / R. J. Watts, M. S. Wyeth, D. D. Finn, A. L. Teel // Journal of Applied Electrochemistry. — 2008. — Vol. 38, № 1. — P. 31–37. doi:10.1007/s10800-007-9391-4
6. Adams, B. Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes [Text] / B. Adams, M. Tian, A. Chen // Electrochimica Acta. — 2009. — Vol. 54, № 5. — P. 1491–1498. doi:10.1016/j.electacta.2008.09.034

7. Wang, Y. Photoelectrocatalytic activity of two antimony doped SnO_2 films for oxidation of phenol pollutants [Text] / Y. Wang, C. Fan, B. Hua, Z. Liang, Y. Sun // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2009. — Vol. 19, № 5. — P. 778–783. doi:10.1016/s1003-6326(08)60349-0
8. Ding, H.-Y. Preparation and properties of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ electrodes by electrodeposition [Text] / H.-Y. Ding, Y.-J. Feng, J.-F. Liu // Materials Letters. — 2007. — Vol. 61, № 27. — P. 4920–4923. doi:10.1016/j.matlet.2007.03.073
9. Спосіб електрохімічного формування покриття діоксидом олова, що легований сурмою, на титані [Текст]: пат. № 92838 Україна, МПК C25B 11/10 (2006.01) / Майзеліс А. О., Байрачний Б. І., Трубінікова Л. В., Артеменко В. М.; заявник та власник патенту: Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». — № у 201402416; заяв. 11.03.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17. — 6 с.
10. Полевик, І. М. Електроосадження функціональних покриттів сплавом олово-сурма з комплексних електролітів [Текст] / І. М. Полевик, Л. В. Трубінікова, В. М. Артеменко, А. О. Майзеліс // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Хімія, хімічні технології та екологія». — 2010. — № 22. — С. 104–107.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНО-МОДУЛЬОВАНОГО ПОКРИТТЯ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$

Представлені результати дослідження умов формування композиційно-модульованого діоксидолов'яного покриття, що доповане сурмою, шляхом послідовної катодної та анодної обробки титанової основи в пірофосфатно-тарtratному електроліті для осадження сплаву олово-сурма. Умови електролізу дозволяють формувати міцно зчеплене з титановою основою доповане сурмою діоксидолов'яне покриття при економії води та електроенергії.

Ключові слова: олово, сурма, оксид, пірофосфат, тарtrat, комплекс, покриття.

Майзеліс Антоніна Александрівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: a.maizelis@gmail.com.
Байрачний Борис Іванович, доктор технічних наук, професор, кафедра технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Майзеліс Антоніна Олександрівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Байрачний Борис Іванович, доктор технічних наук, професор, кафедра технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Maizelis Antonina, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: a.maizelis@gmail.com.

Bayrachny Boris, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine