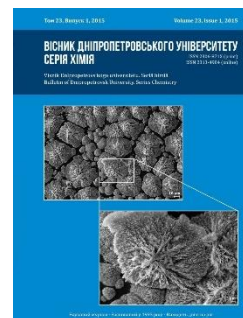




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.65

THE FEATURES OF ELECTROOXIDATION OF TIN IN ALKALINE SOLUTIONS K_2TiO_3

Victor F. Varghaljuk, Kateryna A. Plyasovskaya*

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 20 August 2014; revised 03 December 2014; accepted 11 January 2015, available online 07 October 2015

Abstract

Addition of K_2TiO_3 into the alkaline electrolyte for tin passivation leads to significant change in the physical-chemical properties of the surface films being formed. However the electrochemical behavior of the system does not change much. Coulometric analysis has been performed on the films which were electrochemically formed on the tin under different conditions and were legated by titanium compounds. It is shown that the presence of titanium compounds in the film leads to the appearance of an additional peak in the chronoamperometry revealing the restoration of titanium. The dynamic of hydrogen peroxide decomposition in the presence of aforementioned films has been investigated. Based on obtained data, a scheme of electrode processes on the tin electrode in an alkaline solution of K_2TiO_3 has been proposed.

Key words: mechanism of electrooxidation; tin passivation; potassium metatitanate; catalytic activity.

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ ОЛОВА В ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ K_2TiO_3

Віктор Ф. Варгалюк, Катерина А. Плясовська*

Дніпропетровський національний університет імені Олесь Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна

Анотація

Додавання K_2TiO_3 до лужного електроліту для анодного пасивування олова призводить до різкої зміни фізико-хімічних властивостей поверхневих плівок, які формуються за незначної зміни електрохімічної поведінки системи. Проведено кулонометричний аналіз електрохімічно сформованих за різних умов плівок на олові легуваних сполуками титану. Показано, що наявність у плівці сполук титану зумовлює появу на хроноамперограмі додаткового піка, що свідчить про відновлення титану. Вивчено динаміку розкладу гідроген пероксиду в присутності вказаних плівок. На підставі отриманих даних запропоновано схему електродних процесів, що відбуваються на олов'яному електроді в лужному розчині K_2TiO_3 .

Ключові слова: механізм електроокиснення; пасивація олова; калій метатитанат; каталітична активність.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОЛОВА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ K_2TiO_3

Виктор Ф. Варгалюк, Екатерина А. Плясовская*

Днепропетровский национальный университет имени Олесь Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепропетровск, 49010, Украина

Аннотация

Введение K_2TiO_3 в щелочной электролит для анодного пассивирования олова приводит к резкому изменению физико-химических свойств формируемых поверхностных пленок при незначительных изменениях электрохимического поведения системы. Осуществлен кулонометрический анализ электрохимически сформированных при разных условиях пленок на олове, легированных соединениями титана. Показано, что наличие в пленке соединений титана приводит к появлению на хроноамперограмме дополнительного пика, свидетельствующего о восстановлении титана. Изучена динамика разложения перекиси водорода в присутствии указанных пленок. На основании полученных данных предложена схема электродных процессов, протекающих на оловянном электроде в щелочном растворе K_2TiO_3 .

Ключевые слова: механизм электроокисления; пассивация олова; метатитанат калия; каталитическая активность.

* Corresponding author: Tel.: +380974923662; e-mail address: pea1975@list.ru

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081508

Введение

Активное использование в различных отраслях промышленности и науки материалов на основе диоксида олова способствует развитию исследований в указанной области. Приоритетными направлениями можно считать те, которые позволяют повысить полезные качества оксидных плёнок без применения экологически опасных компонентов. В связи с этим широко используется легирование диоксида олова диоксидом титана. Известен ряд физико-химических методов синтеза смешанных оксидов олова и титана [1–3], но электрохимические методы для этих целей применяют редко [4; 5], несмотря на их перспективность.

Ранее нами было показано [4; 6], что добавление K_2TiO_3 в щелочной электролит пассивирования олова приводит к резкому изменению свойств формируемых поверхностных плёнок, в том числе к значительному повышению их коррозионной стойкости. Несмотря на малые количества вводимой в электролит пассивирования добавки метатитаната калия, содержание соединений титана в плёнках достаточно велико [6].

Электрохимический метод формирования наноразмерных поверхностных оксидных плёнок на олове обладает рядом преимуществ перед физико-химическими методами. Основным его достоинством является возможность контролировать свойства и состав плёнок путём изменения параметров электролиза. Однако для корректного применения электрохимического метода необходимо детальное изучение механизма анодных процессов, протекающих на олове в щелочной среде с добавкой K_2TiO_3 .

Методика эксперимента

Вольтамперометрические и хроноамперометрические измерения осуществляли в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного потенциометра Н-307/1. Пассивация оловянного электрода для получения исследуемых поверхностных плёнок выполнена по методике, описанной в работе [6]. Все значения электродных потенциалов в статье приведены относительно нормального водородного электрода. Для приготовления растворов использовали реактивы с маркой не ниже х.ч. и бидистиллированную воду.

Концентрацию перекиси водорода устанавливали перманганатометрическим методом; во всех экспериментах исходная концентрация H_2O_2 составляла 1.2 моль/л.

Каталитическое разложение перекиси водорода проводили в течение 40 минут в затемненной полиэтиленовой емкости. Площадь рабочего оловянного электрода составляла 0.33 см². Содержание соединений титана в электролите пассивирования определяли спектрофотометрически [7].

Для уточнения механизма анодного окисления олова и количественного определения образующихся соединений Sn(II) и Sn(IV) мы усовершенствовали известный [4; 8] кулонометрический метод анализа.

Катодное восстановление поверхностных соединений олова проводили в растворе 0.01 моль/л KCl (тартратный буфер). Мы сочли целесообразным применить вместо гальваностатического режима – потенциостатический. Согласно диаграмме Пурбе в растворах с pH 3.5 при $E_{1к} = -0.2$ В идёт только процесс $Sn(IV) \rightarrow Sn(II)$, а при $E_{2к} = -0.7$ В – только $Sn(II) \rightarrow Sn$. Таким образом, устанавливая указанные значения потенциалов, можно осуществлять раздельное восстановление окисленных форм олова. Интегрируя полученные хроноамперограммы, легко определить величины Q_1 ($E_{1к} = -0.2$ В) и Q_2 ($E_{2к} = -0.7$ В) и соответствующие им молярные доли Sn(II) и Sn(IV) в плёнке. При этом учитывали, что Q_2 включает не только количество электричества, которое пошло на восстановление Sn(II), присутствовавшего в изначально сформированной плёнке, но и образовавшегося при катодном восстановлении Sn(IV) при $E_{1к}$. Следовательно, для определения начального количества Sn(II) в плёнке необходимо использовать разность $Q_1 - Q_2$.

Соотношение Sn(II):Sn(IV) варьировали в формируемом оксидном слое, применяя метод пассивации олова при двух потенциалах [9]. Сущность данного метода заключается в том, что оловянный электрод в щелочном растворе последовательно анодно поляризуют при $E_{1а} = -0.3$ В (активно-пассивная область электрохимического растворения олова) и при $E_{2а} = +3.0$ В (транспассивная область). Эмпирически было установлено, что количество SnO_2 в поверхностной плёнке, сформированной на олове в отсутствие K_2TiO_3 , пропорционально времени выдержки электрода при $E_{2а}$.

Результаты и обсуждение

При введении в электролит пассивирования метатитаната калия изменяются некоторые характеристики вольтамперных кривых, зарегистрированных на оловянном электроде [6]. Однако форма i, E -зависимостей сохраняется. Это позволило нам предположить, что механизм электроокисления олова принципиально не изменился в присутствии метатитанат-анионов. Этот механизм [4] предполагает образование на поверхности олова соли SnSnO_3 в широком интервале потенциалов ($E = -0.2 \div +2.5$ В). Ион Sn^{2+} присутствует на поверхности электрода как интермедиат при анодном растворении олова, а ион SnO_3^{2-} является той термодинамически устойчивой формой Sn(IV) , которая существует при pH 13 (pH электролита пассивирования). Переход станната в диоксид олова согласно с предложенной схемой происходит только при анодных потенциалах, больших 2.5 В.

Для того чтобы выявить роль метатитанат-анионов в формировании поверхностной плёнки на олове, был проведен кулонометрический анализ пленок на олове, как легированных, так и не легированных соединениями титана. Также параллельно проводили серию экспериментов по каталитическому разложению перекиси водорода на сформированных оксидных пленках.

Как известно, оксидные соединения олова и титана являются катализаторами разложения H_2O_2 . Таким образом, сравнительный анализ динамики указанного процесса косвенно может указывать на содержание этих веществ в поверхностном слое. Полученные данные для нелегированных соединениями титана оксидных плёнок на олове приведены далее (табл. 1).

Результаты кулонометрического анализа и данные по кинетике разложения H_2O_2 , полученные для плёнок, сформированных на оловянном электроде в титаносодержащем электролите пассивирования, приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что с увеличением времени поляризации электрода при $E = +3.0$ В количество разложившейся перекиси водорода остается практически неизменным, что указывает на постоянство состава пленки. Соотношение $Q_1:(Q_2-Q_1)$ в режиме двухступенчатой пассивации электрода близко к 1:3. Отметим, что для оксидных пленок, сформированных в тех же условиях, но без добавки метатитаната калия в электролите пассивирования, наблюдается линейный рост обоих упомянутых факторов (табл. 1).

При восстановлении электрохимически сформированных на олове плёнок, не легированных соединениями титана, при $E_{2к} = -0.7$ В регистрируются хроноамперограммы, типичный вид которых представлен на рис. 1,а.

Table 1

Influence of passivation mode of tin electrode in 0.5 mol/L KOH solution on surface film composition and dynamics of decomposition of hydrogen peroxide (α) in its presence

Таблица 1

Влияние режима пассивации оловянного электрода в растворе 0.5 моль/л KOH на состав поверхностной плёнки и динамику разложения перекиси водорода (α) в ее присутствии

Time of anodic polarization of tin (c) under potentials $E_{1a} = -0.3$ V – $E_{2a} = +3.0$ V	Q_1 , mC/cm ²	Q_2-Q_1 , mC/cm ²	SnSnO_3 (mol %)	SnO_2 (mol %)	α (H_2O_2), wt%
10–50	17.8	1.7	18	82	31.4
20–40	14.5	5.4	54	46	17.1
30–30	12.1	6.8	72	28	13.5
40–20	8.3	7.1	92	8	6.2
60–0	2.9	2.9	100	0	3.2

Table 2

Influence of passivation mode of tin electrode in 0.5 mol/L KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L K_2TiO_3 solution on surface film composition and dynamics of decomposition of hydrogen peroxide (α) in its presence

Таблица 2

Влияние режима пассивации оловянного электрода в растворе 0.5 моль/л KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л K_2TiO_3 на состав поверхностной плёнки и динамику разложения перекиси водорода (α) в ее присутствии

Time of anodic polarization of tin (c) under potentials $E_{1a} = -0.3$ V – $E_{2a} = +3.0$ V	Q_1 , mC/cm ²	Q_2-Q_1 , mC/cm ²	α (H_2O_2) wt%
10–50	9.0	28.5	26.0
20–40	8.5	28.2	28.1
30–30	7.3	22.7	27.4
40–20	7.0	21.1	27.5
60–0	0.0	21.3	5.9

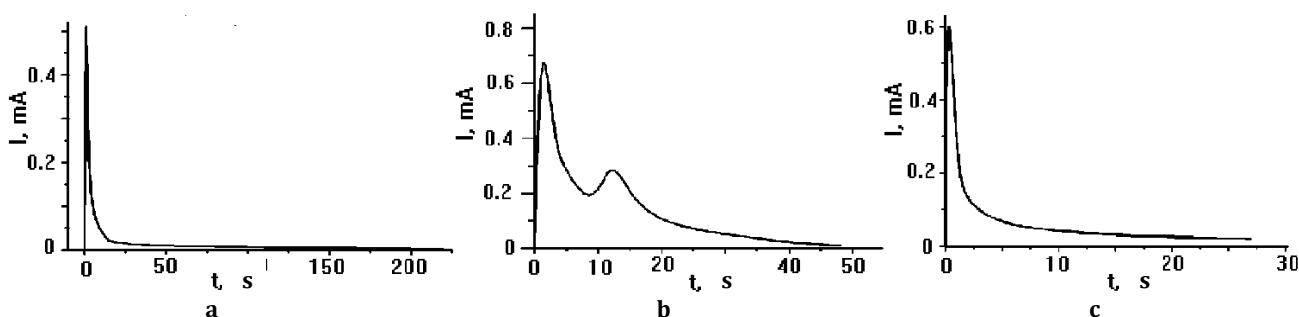


Fig. 1. Chronoamperometry registered when reducing ($E_{2к} = -0,7$ В) an oxide film on tin passivated in solution:
 a – 0.5 M KOH in operating mode 10–50; b – 0.5 mol/L KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ M K_2TiO_3 in operating mode 10–50;
 c – 0.5 mol/L KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L K_2TiO_3 in operating mode 60–0

Рис. 1. Хроноамперограммы, зарегистрированные при восстановлении ($E_{2к} = -0,7$ В) оксидной пленки на олове, запассивированного в растворе:

a – 0.5 моль/л KOH в режиме 10–50; b – 0.5 моль/л KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л K_2TiO_3 в режиме 10–50;
 c – 0.5 моль/л KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л K_2TiO_3 в режиме 60–0

При введении добавки метатитаната калия наблюдаются изменения формы i, t -зависимости.

Появление второго пика (рис. 1, b) свидетельствует о том, что кроме соединения двухвалентного олова в пленках присутствует другое вещество, способное восстанавливаться при том же потенциале.

Исключением является случай, когда анодирование олова в присутствии K_2TiO_3 проводили только при $E_{1а} = -0.3$ В (режим 60–0). Согласно данным табл. 1, Sn(IV) в такой пленке отсутствует (при $E_{1к} = -0.2$ В не регистрируется катодный ток), а степень разложения перекиси водорода остается на уровне фоновой. Также исчезает максимум на хроноамперограмме, который свидетельствует о существовании второго восстанавливающегося соединения (рис. 1, c).

Объяснить такое поведение системы можно на основании механизма анодного окисления олова, предложенного в [4] и приведенного выше.

В рассматриваемой системе, учитывая изоморфность анионов SnO_3^{2-} и TiO_3^{2-} [10], следует ожидать образования на поверхности олова соединения $SnTiO_3$:

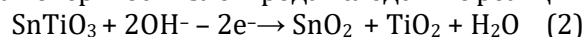


Из литературных источников [10] известно, что метатитанат олова – труднорастворимое соединение с сегнетоэлектрическими свойствами. Исходя из данных табл. 2, можно предположить, что $SnSnO_3$ в них содержится в крайне незначительных количествах. Если бы в поверхностном слое присутствовала соль $SnSnO_3$, то соотношение $Q_1:(Q_2-Q_1)$ было бы близко к 1:1, а наличие смеси станната и титаната олова привело бы к нестабильности указанного соотношения. Значение $Q_1:(Q_2-Q_1)$, близкое к 1:3, как следует из полученных результатов, возможно, если скорость образования $SnSnO_3$ существенно меньше, чем скорость реакции (1).

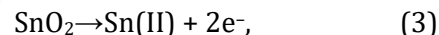
Такой процесс весьма вероятен, поскольку метатитанат-анионы присутствуют в растворе в достаточном количестве, а для образования станнат-анионов необходимо некоторое время.

Рассмотрим возможную схему электродных процессов, проходящих при восстановлении пленки, сформированной на оловянном электроде в двухступенчатом режиме в растворе 0.5 M KOH + $1 \cdot 10^{-3}$ M K_2TiO_3 .

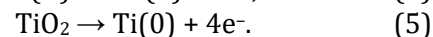
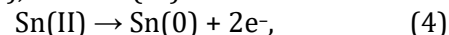
На поверхности электрода вследствие реакции



образуются оксиды SnO_2 и TiO_2 . При $E_{1к} = -0.2$ В согласно диаграмме Пурбе для олова происходит такой процесс:



а при $E = -0,7$ В создаются условия для восстановления как Sn(II), так и Ti(VI):



Нужно отметить, что при $E = -0.7$ В согласно диаграмме Пурбе для титана разрешенным является переход $TiO_2 \rightarrow Ti(II)$, но, учитывая способность олова образовывать с титаном интерметаллиды [10], вероятно, становится возможным процесс полного восстановления Ti(IV): $TiO_2(Sn) \rightarrow Ti_xSn_y$.

Данная схема объясняет поведение системы при восстановлении пленки, сформированной только при $E_{1а} = -0.2$ В: здесь Sn(IV) отсутствует, поскольку весь станнат на поверхности электрода заменен титанатом олова, а потенциал восстановления Ti(IV) не достигается.

Наличие двух процессов восстановления (4) и (5) хорошо согласуется с формой хроноамперограмм и данными кулонометрического анализа. Соотношение $Q_1:(Q_2-Q_1) = 1:3$ можно объяснить только тем, что суммарное количество электронов, участвующих в реакциях (4) и (5) при $E_{2к}$, в три раза больше, чем в процессе (3).

Выводы

Предложенная схема, безусловно, гипотетическая и требует проверки прямыми, а не косвенными методами, однако она позволяет без видимых противоречий объяснить имеющиеся экспериментальные факты.

Библиографические ссылки

- [1] Schottky-barrier and conductivity Gas Sensors Based Upon Pd/SnO₂ and Pt/TiO₂ / K. D. Schierbaum, U. Kirner, J. Geiger, W. Göpel // *Sensors and Actuators B*. – 1991. – В. 4. – 87–94.
- [2] Agashe C. Effect of Sn incorporation on the growth mechanism of sprayed SnO₂ films / C. Agashe, M. G. Takwale, V. G. Bhide [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 70, N 12. – P. 7382–7387.
- [3] Шарыгин Л. М. Коллоидно-химические превращения при электролизе двухкомпонентного водного раствора SnCl₄ и TiCl₄ / Л. М. Шарыгин, С. М. Вовк, О. Ю. Смышляева // *Коллоид. журн.* – 1991. – Т. 53, N 1. – С. 48–51.
- [4] Плясовська К. А. Електрохімічне формування та властивості оксидних шарів на олові : автореф. дис. ... канд. хім. наук : спец. 02.00.05 / К. А. Плясовська – Д., 2013. – 20 с.
- [5] Головка Д. А. Самоактивация оловянного электрода, модифицированного анодной обработкой в щелочном растворе / Д. А. Головка, Е. А. Беляновская // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 1999. – N 1. – С. 84–86.
- [6] Варгалюк В. Ф. Електрохімічне формування Sn_xTi_(1-x)O₂ оксидної плівки на олові / В. Ф. Варгалюк, К. А. Плясовська // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім.* – 2009. – Т. 17, вип. 15. – С. 42–45.
- [7] Марченко Э. М. Фотометрическое определение элементов / Э. М. Марченко. – М.: Мир. – 1971. – 501 с.
- [8] Виткин А. И. Основы теории и технологи производства белой жести / А. И. Виткин, Д. П. Галкин, Б. И. Берлин. – М., 1978. – 392 с.
- [9] Варгалюк В. Ф. Влияние режима электролиза на

свойства электрохимически сформированных антикоррозионных покрытий на олове / В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовская // *Вісн. техн. ун-ту «ХПІ»* – 2008. – Вип. 32. – С. 123–128.

- [10] Лучинский Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. – М.: Химия, 1971. – 472 с.

References

- [1] Schierbaum, K. D., Kirner, U., Geiger, J., & Göpel, W. (1991). Schottky-barrier and conductivity Gas Sensors Based Upon Pd/SnO₂ and Pt/TiO₂. *Sensors and Actuators (4)*, 87–94.
- [2] Agashe, C., Takwale, M. G., Bhide, V. G., Mahamuni, S., & Kulkarni, S. K. (1991). Effect of Sn incorporation on the growth mechanism of sprayed SnO₂ films. *J. Appl. Phys.* 70(12), 7382–7387.
- [3] Sharygin, L. M., Vovk, S. M., & Smyshlyayeva, O. Yu. (1991). [Colloid-chemical transformations during the electrolysis of a two-component aqueous solution of SnCl₄ and TiCl₄]. *Kolloidnyi zhurnal*. 53(1), 48–51 (in Russian).
- [4] Plyasovska, K. A. (2013). [Electrochemical formation and properties of oxide films on tin]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Dnipropetrovsk National University, (in Ukrainian).
- [5] Golovko, D. A., & Belyanovskaya, E. A. (1999). [Self-activation of a tin electrode modified by anodic treatment in an alkaline solution]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*. (1), 84–86 (in Russian).
- [6] Vargalyuk, V. F., & Plyasovska, K. A. (2009) [Electrochemical formation of Sn_xTi_(1-x)O₂ oxide film on tin] *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 17(15), 42–45 (in Russian).
- [7] Marchenko, E. M. (1971). [*Photometric determination of elements*]. Moscow, USSR: Mir (in Russian).
- [8] Vitkin, A. I., Galkin, D. P., & Berlin, B. I. (1978). [*Fundamentals of the theory and technology of production of tinplate*], Moscow, USSR; Khimiya (in Russian).
- [9] Vargalyuk, V. F., & Plyasovska, K. A. (2008). [The influence of the electrolysis mode on the properties of electrochemically formed anticorrosion coatings on tin] *Visnyk Tehnichnogo universitetu Kh.P.I.*, (32), 123–128 (in Russian).
- [10] Luchinskiy, G. P. (1971). [*Chemistry of titanium*]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).