

© 2013 Тевтуль Я.Ю., Борук І.І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ДЕЯКІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ ЗА УЧАСТІ ОЛОВА І СПЛУК СТАНУМУ

*Подано результати дослідження анодного окиснення олова й катодного відновлення іонів Стануму зі станатів. Зроблено аналіз впливу керованих параметрів (швидкості розгортки потенціалу електрода, температури розчину, природи учасників перетворень) на показники процесів окиснення і відновлення у досліджуваній системі.*

**Ключові слова:** олово, окиснення, станати, відновлення.

### Вступ

Процеси окиснення і відновлення часто використовують для вилучення металів з промислових відходів. Відомі дослідження впливу природи аніонів фонового електроліту на швидкість розчинення кадмію [1] і заліза [2], механізму електрохімічного окиснення металів. Відсутність родовищ сполук олова в Україні й всебічне застосування цього металу спонукає до ширшого використання вторинної сировини. Утилізацію олова з промислових відходів вважають економічно вигіднішою, ніж виробництво цього металу з руд [3]. Частка «вторинного» олова в промисловості країн світу сягає приблизно третини загального виробництва цього металу. Майже половина світового виробництва олова витрачається на виготовлення металевої тари. Це підштовхує до вилучення олова з відходів виробництва й ужитої металевої тари.

### Методика експерименту

Вивчено особливості електрохімічного розчинення олова з відходів виробництва металевої тари (зразки «ЕО-1»). Модельний взірець для анодного розчинення виготовлено з «олова металічного» (зразки «ЕО-2»).

Дослідження процесів анодного окиснення олова й катодного відновлення сполук Стануму проведено шляхом реєстрації та аналізу анодних і катодних вольт-амперних кривих; використано методи циклічної вольт-амперометрії і гальваностатичного осадження олова [4 – 7].

Електрохімічне окиснення олова здійснено з використанням двох типів робочих електродів:

- «ЕО-1» – олово нанесене на залізну жерсть. Маса олова, нанесеного на жерсть з обох сторін, – 2,8 г на 1 м<sup>2</sup>; середня товщина олова покриття

дорівнює 0,4 мкм. Середня площа зразків для досліджень 25 мм<sup>2</sup>;

- «ЕО-2» – „Олово металічне”: мікродисковий електрод у скляній оболонці, площа – 6,25 мм<sup>2</sup>.

Анодні вольтамперні криві (АВАК) розчинення олова і циклічні вольтамперні криві (ЦВАК) записано для електродних процесів за участі водного розчину натрій гідроксиду концентрації 120 г/л (розчин №1).

Катодні вольт-амперні криві (КВАК) відновлення іонів станату відображають процеси за участі водного розчину натрій станату (розчин № 2) складу: SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 103 г/л, NaOH – 83 г/л. Вольт-амперні криві записано з використанням потенціостата ПИ-50-1.1, програматора ПР-8, приладу лабораторного компенсаційного двокоординатного ЛКД-4-003. Для досягнення й підтримання необхідної температури робочих електродів і розчинів застосовано водяний термостат U15<sup>С</sup>.

Обстежено вплив швидкості розгортки потенціалу електрода (від 2·10<sup>-2</sup> до 2·10<sup>-1</sup> В/с) і температури розчину на параметри вольт-амперних кривих.

У всіх вольт-амперних дослідженнях використано хлорсрібний (з насиченим розчином калій хлориду) електрод порівняння.

Початок запису анодних вольт-амперних кривих окиснення олова –1200 мВ, а катодних відновлення іонів станату –800 мВ.

### Результати досліджень та їх трактування

Типова АВАК електрохімічного окиснення модельного зразка «ЕО-2» у розчині натрій гідроксиду зображена на рис.1.

Особливість АВАК (рис.1) – наявність двох хвиль (*аб* і *вг*) окиснення олова. Чіткіше це виявляється для меншої швидкості (2·10<sup>-2</sup> В/с) зміни потенціалу електрода. За більшої швидкості (2·10<sup>-1</sup> В/с) зміни потенціалу

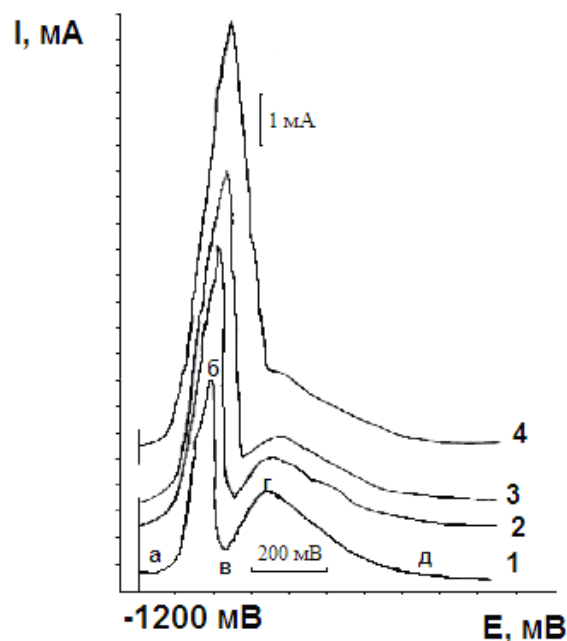
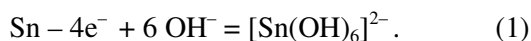


Рис. 1. Потенціодинамічні вольт-амперні залежності розчинення зразка ЕО-2 у розчині № 1 за різних швидкостей розгортки електричного потенціалу (В/с): 1– $2 \cdot 10^{-2}$ , 2– $5 \cdot 10^{-2}$ , 3– $1 \cdot 10^{-1}$ , 4– $2 \cdot 10^{-1}$

електрода фіксується тільки одна хвиля розчинення металу. Потенціали середини АВАК для швидкостей розгортки потенціалу електрода  $2 \cdot 10^{-2}$  і  $5 \cdot 10^{-2}$  В/с досить близькі між собою і дорівнюють  $-1050$  і  $-1042$  мВ відповідно. Електрохімічне анодне розчинення олова описують рівнянням реакції [8]:



Імовірність одностадійного процесу (1) мала. У літературі [9] наявна інформація про залежність логарифма густини сили струму від величини електричного потенціалу процесу розчинення олова у розчині натрій гідроксиду. На графіку один максимум; низхідна ділянка вольт-амперної залежності, ймовірно, зумовлена пасивацією електрода.

Наявність двох хвиль на потенціодинамічних кривих анодного розчинення „олова металічного“ (рис.1), можливо, зумовлена двостадійністю перетворення  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ . Оскільки стандартний потенціал  $E^\theta(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0,140$  В більш електронегативний, ніж стандартний потенціал  $E^\theta(\text{Sn}/\text{Sn}^{4+}) = 0,009$  В [10], то олово в розчин переходить в основному у вигляді  $\text{Sn}^{2+}$ , але за рахунок анодної поляризації може утворюватись і деяка кількість іонів  $\text{Sn}^{4+}$ . Крім того, уже у розчині частина  $\text{Sn}^{2+}$  окиснюється до  $\text{Sn}^{4+}$  киснем повітря. В лужному розчині іони  $\text{Sn}^{2+}$  і

$\text{Sn}^{4+}$  утворюють аніони станіту  $\text{SnO}_2^{2-}$  і станату  $\text{SnO}_3^{2-}$  відповідно.

Зміна швидкості розгортки потенціалу (рис.1) від  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  і  $2 \cdot 10^{-1}$  В/с призводить до зростання сили струму першої стадії розчинення олова (рис.1, ділянка «аб»).

Збільшення температури розчину супроводжується симбатною зміною сили струму першої і другої хвиль (рис. 2).

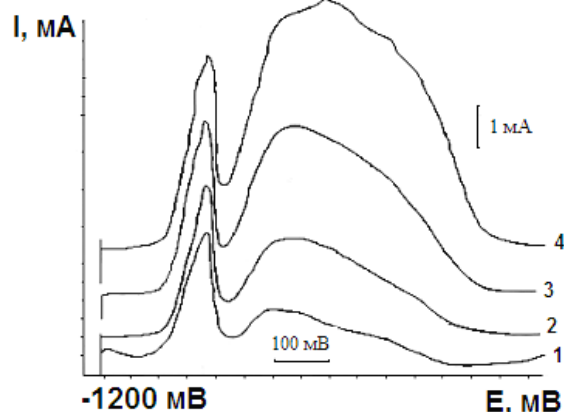


Рис. 2. Вольт-амперні криві розчинення ЕО-2 у розчині № 1 за різних температур: 1–293 К; 2–304 К; 3–313 К; 4–323 К; швидкість розгортки потенціалу електрода  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с

Варіації температури розчину від 293 К до 323 К (рис. 2) практично не впливають на потенціал максимуму ( $E_b$ ) першої хвилі АВАК і призводять до зміщення потенціалу ( $E_r$ ) максимуму другої хвилі у бік менш негативних значень. Збільшення температури не чинить дії на енергетичну характеристику першої стадії окиснення олова і спричинює зменшення енергетичних затрат другої стадії електродного процесу.

Залежності сили струму (мА) першого ( $I_{ab}$ ) і другого ( $I_{br}$ ) максимумів вольт-амперних кривих від температури розчину описуються рівняннями:  $I_{ab} = -16,098 + 0,066 \cdot T$ , ( $R^2=0,99$ ),  $I_{br} = -41,396 + 0,143 \cdot T$ , ( $R^2=0,98$ ). Залежності густини сили струму (мА/см<sup>2</sup>) першого ( $i_{ab}$ ) і другого ( $i_{br}$ ) максимумів вольт-амперних кривих від температури розчину описуються рівняннями:  $i_{ab} = 1,052 \cdot T - 257,56$ , ( $R^2=0,986$ ),  $i_{br} = 2,291 \cdot T - 662,33$ , ( $R^2=0,978$ ). Оскільки температурний коефіцієнт сили струму ( $\Delta I / \Delta T$ ) другої хвилі більший, ніж першої, то маємо підстави стверджувати про суттєвіший вплив температури на швидкість другої стадії розчинення зразка ЕО-2.

Використовуючи залежності  $\ln i_{ab}$  і  $\ln i_{br}$  (розмірність густини сили струму А/дм<sup>2</sup>) від

$1/T$  розраховано енергії активації, що відповідають першій і другій стадіям розчинення олова (зразок ЕО-2); вони дорівнюють  $E_{\text{акт}}(ab) = 12,94$  кДж/моль і  $E_{\text{акт}}(br) = 49,12$  кДж/моль відповідно.

Збільшення температури розчину супроводжується симбатною зміною граничної сили струму першої і другої хвиль анодного розчинення олова із жерсті (зразок ЕО-1, рис. 3).

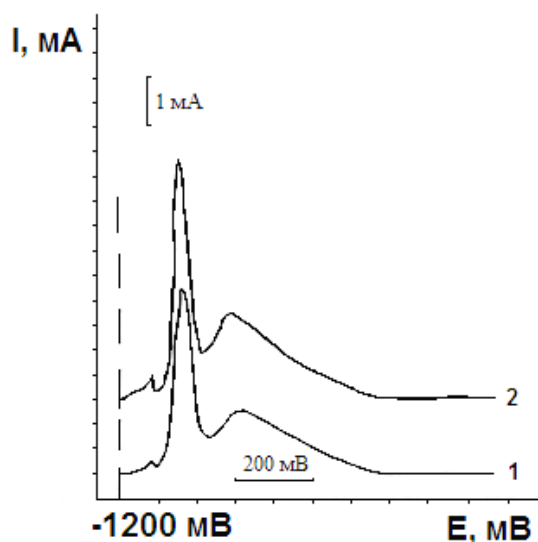


Рис. 3. Вольт-амперні залежності анодного розчинення олова із жерсті (зразок ЕО-1) за різних температур: 1 – 291 К; 2 – 308 К; розчин №1, швидкість розгортки потенціалу  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с

Коефіцієнти рівнянь температурних залежностей густини сили струму ( $\text{А/дм}^2$ ) першої  $i_{ab}$  та другої  $i_{br}$  стадій розчинення олова із жерсті (зразок ЕО-1) від  $1/T$  (рис.3):  $\ln i_{ab} = 3,03 - 1267,2 \cdot 1/T$ ,  $\ln i_{br} = 5,00 - 2422,8 \cdot 1/T$  використано для розрахунку енергії активації для згаданих процесів. Для першої стадії розчинення олова із жерсті енергія активації дорівнює  $10,53$  кДж/моль, а для другої стадії –  $20,13$  кДж/моль.

Значення енергії активації першої стадії розчинення олова зі зразків ЕО-1 ( $10,53$  кДж/моль) і ЕО-2 ( $12,94$  кДж/моль) близькі, що дозволяє вести мову про однакову природу процесів, які відповідають першим хвилям на рис. 2, 3.

Більші значення енергії активації другої стадії розчинення олова зі зразка ЕО-2, порівняно зі зразком ЕО-1, корелює з величинами потенціалів максимумів сили струму (рис. 2 і рис.3). Розчинення олова зі зразка ЕО-2 відбувається за більшого зміщення потенціалу електроду в позитивну область потенціалів (рис. 2), порівняно з

потенціалами максимуму сили струму розчинення зразка ЕО-1 (рис. 3).

Збільшення густини сили струму другої хвилі анодного розчинення „олова металічного” (рис. 2) і олова, нанесеного на жерсть (рис. 3), під час зростання температури, ймовірно, зумовлено симбатною зміною швидкості утворення  $\text{Sn}^{4+}$ .

Для катодного вилучення олова використано розчин № 2; олово осаджували на електрод ЕО-2 за різних швидкостей розгортки потенціалу й температур. В області потенціалів від  $-800$  до  $-1400$  мВ спостерігали одну хвилю відновлення станат-іонів (рис. 4). Вважаємо, що вона відповідає першій стадії відновлення станат-іонів до станіт-іонів.

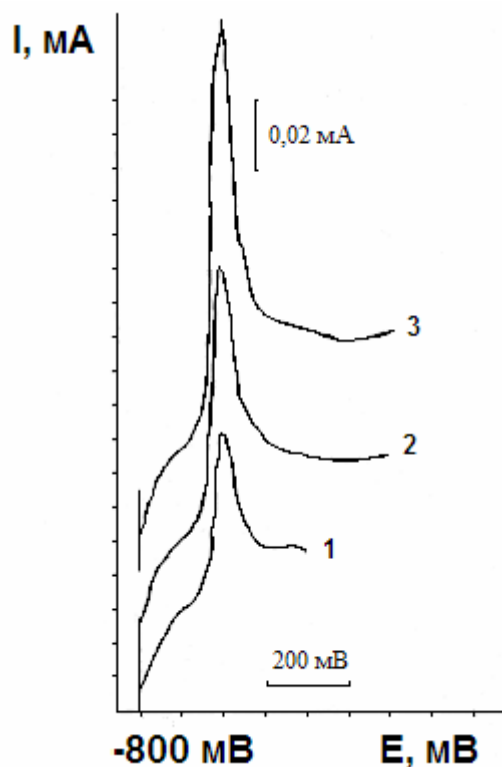
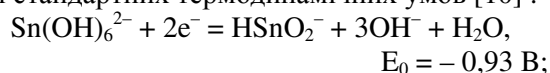
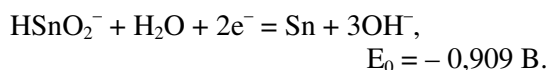


Рис. 4. Вольт-амперна залежність катодного відновлення станат-іонів для різної швидкості розгортки потенціалу електроду:  
1– $1 \cdot 10^{-2}$  В/с; 2– $2 \cdot 10^{-2}$  В/с; 3– $5 \cdot 10^{-2}$  В/с;  
розчин № 2, електрод ЕО-2, температура 293 К

Потенціали середини КВАК за швидкості розгортки потенціалів електроду  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  і  $5 \cdot 10^{-2}$  В/с збігаються і дорівнюють  $-970$  мВ (відносно потенціалу насиченого хлорсрібного електроду). Відомі значення стандартних електродних потенціалів електродних реакцій для стандартних термодинамічних умов [10]:





Потенціали середини КВАК дещо менші від потенціалів середини першої хвилі АВАК (рис. 1), які за швидкостей розгортки потенціалу електрода  $2 \cdot 10^{-2}$  і  $5 \cdot 10^{-2}$  В/с дорівнюють  $-1050$  мВ і  $-1042$  мВ відповідно.

Встановлено, що в інтервалі швидкостей розгортки потенціалу електрода від  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  В/с залежність густини сили струму  $i_p$  (А/дм<sup>2</sup>) піку КВАК від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу  $S^{1/2}$  (В/с)<sup>1/2</sup> описується рівнянням  $i_p = 1,25 + 78,37 \cdot S^{1/2}$ ,  $R^2 = 0,99$ . Така лінійна залежність між  $i_p$  і  $S^{1/2}$  засвідчує про дифузійну природу сили струму відновлення станат-іона [11].

Збільшення температури розчину супроводжується симбатною зміною граничної сили струму відновлення станат-іонів (рис. 5). Зміна температури не впливає на значення потенціалу максимуму КВАК. Залежність величини сили струму максимуму (піку  $I_p$ ) КВАК від температури розчину, у використаному інтервалі температур  $294 \text{ К} \div 323 \text{ К}$ , описується рівнянням

$$I_p = -8,57 + 0,03 \cdot T, R^2 = 0,98.$$

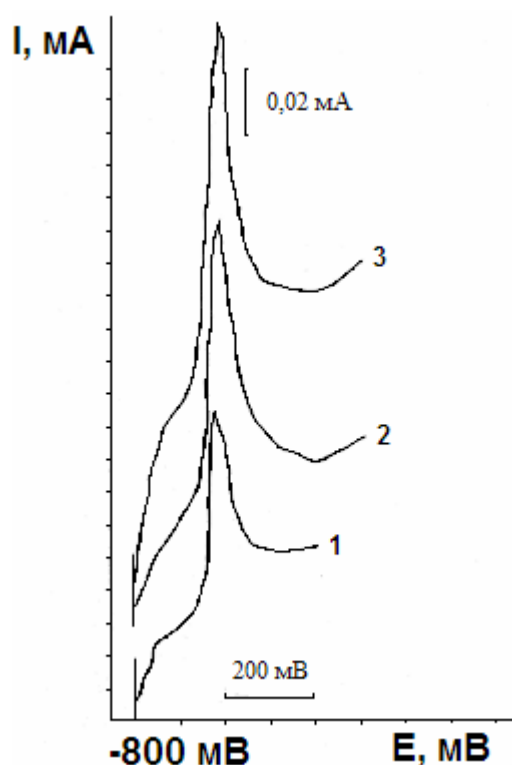


Рис. 5. Вольт-амперні залежності катодного відновлення станат-іонів за різних температур: 1–294 К; 2–303 К; 3–323 К; розчин № 2, катод ЕО-2, швидкість розгортки потенціалу електрода  $2 \cdot 10^{-2}$  В/с

Залежність (рис. 5) густини сили струму піку КВАК  $i_p$  (А/дм<sup>2</sup>) від  $1/T$  ( $\ln i_p = 9,8 - 2225,7 \cdot 1/T$ ) використано для розрахунку енергії активації процесу відновлення станат-іонів:  $E_{\text{акт}} = 18,50$  кДж/моль.

Більше значення енергії активації розчинення „олова металічного” (друга хвиля), порівняно з енергією активації першої стадії, корелює зі значенням потенціалу максимуму сили струму другої хвилі – остання величина має менш негативне значення (більше зміщена у бік позитивних потенціалів, порівняно з першою хвилею).

### Висновки

Визначено електрохімічні параметри окиснення олова, нанесеного на сталю жерсть, а також контрольного зразка і показники процесу відновлення станат-іонів. Результати досліджень корисні для утилізації олова з відходів виробництва і ужитої металевої тари.

### Список літератури

1. Козина С.А. Процесс электроокисления кадмия в галогенидных растворах / С.А. Козина, Н.Ф. Кушевская //Укр. хим. ж. – 2007. – Т. 73, №1. – С.36–40.
2. Ткаленко Д.А. Вплив концентрації аніонів на швидкість анодної йонізації заліза в кислотних електролітах / Д.А. Ткаленко, М.В. Бик, В.М. Гарбуз [та ін.] //Укр. хим. ж. – 2007. – Т.73, № 1. – С.41–44.
3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х томах. Т. 1. /под. ред. М.А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.
4. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М. : Мир, 2003. – 592 с.
5. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу / В.К. Зінчук, Г.Д. Левицькі, Д.О. Дубенська. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008, – 362 с.
6. Allen J. Bard Electrochemical Dictionary / J. Allen Bard, György Inzelt, Fritz Scholz – Budapest : Springer, 2008. – 723 p.
7. Кунтий О.І. Гальванотехніка / О.І. Кунтий. – Львів : Видавництво нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2004. – 236 с.
8. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. Т. 1. – М. : ИИЛ, 1963.– 920 с.
9. Справочник по электрохимии /под ред. А.М.Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.
10. Добош Д. Электрохимические константы / Д. Добош. – М. : Мир, 1980. – 365 с.

11. Черненко В.И. Прогрессивные импульсные и переменнотокковые режимы электролиза / В.И. Черненко, К.И. Литовченко, И.И. Папанова. –Киев : Наук. думка, 1986. – 176 с.

### Summary

Ya. Yu. Tevtul' and I. I. Boruk

Chernivtsi Yuriy Fedkovych National University

### **SOME REDOX PROCESSES WITH TIN AND ITS COMPOUNDS**

Results of investigation of anodic oxidation and cathodic reduction of the tin ions from stannates are reported. An influence of some controlled parameters (rate of the electrode potential change, temperature of the solution and nature of the compounds) on the redox processes has been analyzed.

**Keywords:** tin, oxidation, stannates, reduction.