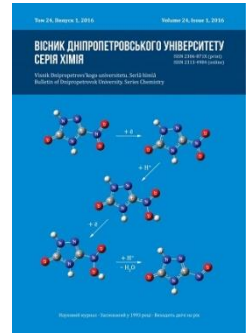




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

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



UDC 547.65

## ELECTRODEPOSITION OF TIN IN PRESENCE OF $K_2TiO_3$

Victor F. Varghaljuk, Kateryna A. Plyasovskaya\*, Elena I. Nester

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

Received 31 January 2016; revised 22 February 2016; accepted 14 March 2016; available online 15 August 2016

### Abstract

The abnormal influence of potassium metatitanate on the rate of the deposition of tin from stannate electrolyte is discussed: introduction of 1 mmol/L  $K_2TiO_3$  into working solution causes a fivefold increase of partial current  $Sn(VI) \rightarrow Sn^0$  and, respectively, the current output of tin. The analysis of the correlation of potentials' values which are installed during the process of electrodeposition of microcomposite material was carried out. The correctness between the potentials' values and sustainable forms of precipitated component at a specified pH value was determined. The possibility of formation the titanium hydride is shown in these conditions. A sharp change in morphology of the tin sediment surface in the presence of additive  $K_2TiO_3$  in the tinning electrolyte is reviewed. The single-phase nature of the obtained micro-composite material including tin and titanium is proved. To explain these facts a scheme of electrode process is proposed, whereby  $SnO_3^{2-}$  and  $TiO_3^{2-}$  ions are reduced with hydrogen at the cathode, where the product of metatitanate-ions reduction is titanium hydride which is capable of catalysing  $SnO_3^{2-}$  reduction. The suggested scheme also explains the changes in the morphology of the sediment surface. The growth of the needle crystals of tin which segregate in the presence of  $TiO_3^{2-}$  ions takes place on titanium hydride active centers.

*Keywords:* tinning; potassium metatitanate; microcomposite material.

## ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ОЛОВА В ПРИСУТНОСТІ $K_2TiO_3$

Віктор Ф. Варгалюк, Катерина А. Плясовська\*, Олена І. Нестер

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72,

Дніпропетровськ, 49010, Україна

### Анотація

Досліджено аномальний вплив калію метатитанату на швидкість осадження олова зі станатного електроліту: додавання 1 ммоль/л  $K_2TiO_3$  у робочий розчин обумовлює п'ятикратне зростання парціального струму процесу  $Sn(VI) \rightarrow Sn^0$  і, відповідно, виходу за струмом олова. Розглянуто різку зміну морфології поверхні осаду олова в присутності домішки  $K_2TiO_3$  в електроліті лудіння, за допомогою рентгенофазового та мікроаналізу (РЕМ) доведено однофазову природу одержаного мікрокомполітного матеріалу, що містить олово та титан. Проведено аналіз залежності значень потенціалів, що встановлюються в процесі електроосадження мікрокомполітного матеріалу. Встановлена відповідність між значеннями потенціалів та стійкими формами компонентів, що осаджуються, при даному значенні рН; показано можливість утворення в цих умовах титан гідриду. Для пояснення вказаних фактів запропоновано схему електродного процесу, у межах якої іони  $SnO_3^{2-}$  і  $TiO_3^{2-}$  відновлюються воднем, що виділяється на катоді, причому продуктом відновлення метатитанат-іонів є титан гідрид, здатний каталізувати відновлення  $SnO_3^{2-}$ . Запропонована схема також пояснює зміни морфології поверхні осаду: вірогідно, поява голчастих кристалів олова, що утворюються в присутності  $TiO_3^{2-}$ -іонів, відбувається на активних центрах титан гідриду.

*Ключові слова:* лудіння; калій метатитанат; мікрокомполітний матеріал.

\*Corresponding author: tel.: +380974923662; e-mail address: [pea1975@list.ru](mailto:pea1975@list.ru)

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: [doi: 10.15421/081602](https://doi.org/10.15421/081602)

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ОЛОВА В ПРИСУТСТВИИ $K_2TiO_3$

Виктор Ф. Варгалюк, Екатерина А. Плясовская\*, Елена И. Нестер  
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,  
Днепропетровск, 49010, Украина

### Аннотация

Изучено аномальное влияние метатитаната калия на скорость осаждения олова из станнатного электролита: введение 1 ммоль/л  $K_2TiO_3$  в рабочий раствор вызывает пятикратное увеличение парциального тока процесса  $Sn(VI) \rightarrow Sn^0$  и, соответственно, выхода по току олова. Рассмотрено резкое изменение морфологии поверхности осадка олова в присутствии добавки  $K_2TiO_3$  в электролите лужения, с помощью рентгенофазового анализа и микроанализа (РЭМ) доказана однофазная природа полученного микрокомпозитного материала, включающего олово и титан. Проведен анализ зависимости значений потенциалов, устанавливающихся в процессе электроосаждения микрокомпозитного материала. Установлено соответствие между значениями потенциалов и устойчивыми формами осаждаемых компонентов при заданном значении pH; показана возможность образования в этих условиях гидрида титана. Для объяснения указанных фактов предложена схема электродного процесса, в рамках которой ионы  $SnO_3^{2-}$  и  $TiO_3^{2-}$  восстанавливаются выделяющимся на катоде водородом, причем продуктом восстановления метатитанат-ионов является гидрид титана, который способен катализировать восстановление  $SnO_3^{2-}$ . Предложенная схема также объясняет изменение морфологии поверхности осадка: вероятно, рост игольчатых кристаллов олова, выделяющихся в присутствии  $TiO_3^{2-}$ -ионов, происходит на активных центрах гидрида титана.

*Ключевые слова:* лужение; метатитанат калия; микрокомпозитный материал.

### Введение

Пленки на основе оксидов благородных металлов, таких как олово, широко используются в качестве защитных покрытий для металлов, рабочих поверхностей фото- и электрокатализаторов, элементов газочувствительных сенсоров [1–5] и т. п. Большой эффективностью во всех указанных областях применения обладают материалы на основе диоксида олова, легированные оксидами переходных металлов: ванадия, титана, сурьмы и т. д. Так, электрохимическое введение кислородсодержащих соединений титана в поверхностные оксидные слои на олове на этапе анодирования значительно улучшает его коррозионную стойкость [5; 6], полупроводниковые свойства и др. Однако при такой технологии формирования оксидной пленки кислородные соединения титана включены только в поверхностный слой, который может быть поврежден в процессе эксплуатации изделия. Для устранения этого недостатка нами разработан метод введения титан оксида в матричный материал электрода, то есть в олово [6; 7]. Как показано в [6] оксидная пленка на данном материале способна к регенерации после механического повреждения. Однако процессы, способные привести к такому эффекту, и состав микрокомпозитного материала исследованы мало. Также во время исследования электроосаждения микрокомпозитного материала  $Sn(TiO_x)$  было выявлено несколько

вопросов, требующих дополнительных пояснений. Во-первых, в [7] показано, что увеличение температуры электролита приводит к снижению концентрации кислородсодержащих соединений титана в осадке, а при температуре, рекомендованной для лужения ( $60^\circ C$ ) [8], при значительных плотностях тока вообще не фиксируется наличие соединений титана. Во-вторых, повышение плотности тока неоднозначно влияет на количественный состав осадков: при  $10 \text{ mA/cm}^2$  наблюдается наименьшее содержание соединений титана в покрытии, а при  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$  и температуре электролита  $30\text{--}40^\circ C$  – наибольшее. В данной статье предпринята попытка найти объяснение перечисленным фактам.

### Методика эксперимента

При исследованиях физико-химических свойств оксидных пленок в качестве рабочих электродов выступали стальные или оловянные пластины с видимой поверхностью  $5 \text{ cm}^2$ . Для вольтамперометрических измерений использовали торцевой оловянный электрод (99.92 % Sn), запрессованный в тефлон, площадью  $0.33 \text{ cm}^2$ . Для работы в щелочных растворах в качестве электрода сравнения использовали ртутнооксидный электрод со значением потенциала  $0.24 \text{ V}$ . Вольтамперометрические и кулонометрические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке без разделенного электродного пространства с

помощью потенциостата ПИ-50-1 и оборудования, входящего в его комплектацию. В процессе эксперимента температуру электролита выдерживали равной 20°C с помощью термостата UTU-2/77. Рабочие растворы КОН готовили путем разведения 2 М раствора КОН. Добавку метатитаната калия готовили по методике [5]. Электроосаждение материала Sn(TiO<sub>x</sub>) проводили из электролита следующего состава: станум(II) хлорид – 40 г/л, гидроксид калия – 84 г/л, метатитанат калия X г/л (X = от 0.2·10<sup>-3</sup> до 2.0·10<sup>-3</sup>) в диапазоне плотности тока от 4 до 20 мА/см<sup>2</sup>. Все реактивы, которые были использованы в работе, имеют марку не ниже х.ч., все растворы изготовлены на бидистиллированной воде. Определение количества титана в оксидных пленках и микрокомпозитном материале осуществляли спектрофотометрически с помощью спектрофотометра К-2М по методике [9]. Исследование морфологии поверхности и микроанализ состава гальванических осадков осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА 102-02 и рентгенофазового анализа (DRON-3).

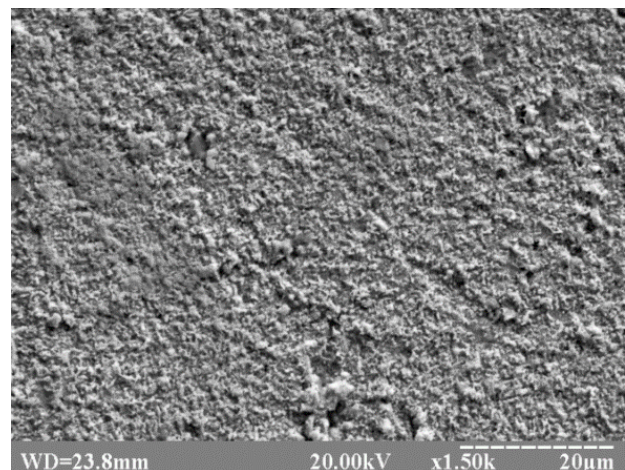
### Результаты и их обсуждение

Исследования морфологии поверхности электрохимически осажденных оловянных и микрокомпозитных покрытий (рис. 1) показали, что включение малого количества кислородсодержащих соединений титана в состав оловянного покрытия значительно изменяет внешний вид и структуру поверхности осадка.

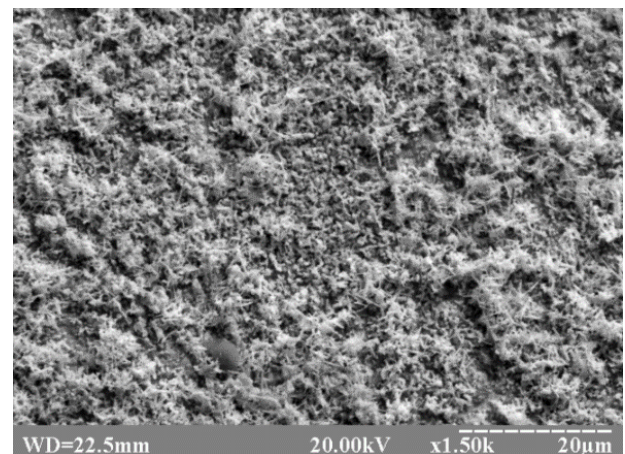
По сравнению с мелкокристаллическим осадком чистого олова, на микрокомпозите Sn(TiO<sub>x</sub>) наблюдаются игольчатые кристаллы, однако микроанализ не нашел различий в составе образца в разных точках. Несмотря на малые количества таких включений, свойства модифицированных материалов заметно меняются по сравнению с немодифицированными.

По результатам микроанализа образец оловянного покрытия, осажденного из станнатного электролита, содержащего 1 ммоль/л K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> при 40°C и 20 мА/см<sup>2</sup>, содержит 0.33 масс. % титана. В пересчете на мольные доли содержание титана в образце составило 0.78 мол. %, что хорошо согласуется с результатами спектрофотометрического анализа (0.72 мол. %). В силу постоянства

состава образца можно предположить, что соединения титана встроены в кристаллическую решетку олова. В некоторых случаях встраивание оксида в решетку металла другой природы возможно с образованием однофазной системы (твердого раствора) [10]. Результаты рентгенофазового анализа исследуемого образца Sn(TiO<sub>x</sub>) также не установили наличия другой, кроме олова, фазы. Однако этих сведений недостаточно для выводов о характере включения кислородсодержащих соединений титана в оловянную матрицу. Поэтому мы дополнили информацию о количественном составе композитного материала расчетом соответствующих парциальных токов по выходу по току (ВТ) олова. Результаты приведены ниже (таблица).



a



b

Fig. 1. Microphotographs (SEM) of the surface of electrodeposited tin (a); micro-composite material Sn(TiO<sub>x</sub>) (b) (0,72 mol.% TiO<sub>x</sub>), obtained at temperature 40°C and 20 mA/cm<sup>2</sup>

Рис. 1. Микрофотографии (РЭМ) поверхности электроосажденного олова (a); микрокомпозитного материала Sn(TiO<sub>x</sub>) (b) (0,72 мол.% TiO<sub>x</sub>), полученных при 40°C и 20 мА/см<sup>2</sup>

Table  
Current output (CO) of tin (mass. %) / partial current of tin evolution, mA/cm<sup>2</sup>, during deposition of the coating from the proposed electrolyte with C(TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = X mole/L at different current densities at electrolyte temperature 40°C

Таблица  
Выход по току (ВТ) олова (масс. %) / парциальный ток выделения олова, mA/cm<sup>2</sup>, при осаждении покрытия из предложенного электролита с C(TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = X моль/л при разной плотности тока при температуре электролита 40°C

	X·10 <sup>3</sup> , mole/L			
	0	0.2	0.5	1.0
4	3.1/0.12	3.7/0.15	8.7/0.35	17.0/0.68
10	4.3/43	14.2/1.42	17.9/1.79	25.8/2.58
20	3.3/0.66	6.4/1.28	8.7/1.74	19.7/3.94

Как видно из данных таблицы, миллимолярные количества добавки метатитаната калия приводят к значительным изменениям выхода по току олова. Причем с увеличением концентрации добавки с 0.2 до 1.0 ммоль/л ВТ возрастает в 3–4 раза при прочих равных условиях. Количества встраиваемого в оловянную матрицу титана очень малы [7] и расход электричества, пошедшего на его возможные преобразования, не может серьезно повлиять на общую картину, не говоря уже о том, что с увеличением концентрации метатитаната ВТ олова должен снижаться. Следует отметить, что парциальный ток олова достаточно резко возрастает при повышении плотности тока от 4 до 10 mA/cm<sup>2</sup>, но остается практически неизменным, выходя на предельное значение, при повышении *i* от 10 до 20 mA/cm<sup>2</sup>. Активно выделяющийся водород должен обеспечивать интенсивное перемешивание электролита вблизи электрода, поэтому, вероятнее всего, указанный предел тока имеет не диффузионную природу.

Ранее нами выдвигалась гипотеза [7], что в процессе включения соединений титана в олово участвует водород, который восстанавливает метатитанат-анионы до формы, способной приблизиться к поверхности катода. Логично предположить, что станнат-анионы, в форме которых олово существует в растворе [11], также реагируют с выделяющимся водородом. Для конкретизации вероятных электрохимических реакций, протекающих при осаждении композитного материала Sn(TiO<sub>x</sub>), были измерены значения потенциалов, устанавливаемых при гальваностатическом режиме

электролиза. Результаты представлены ниже (рис. 2).

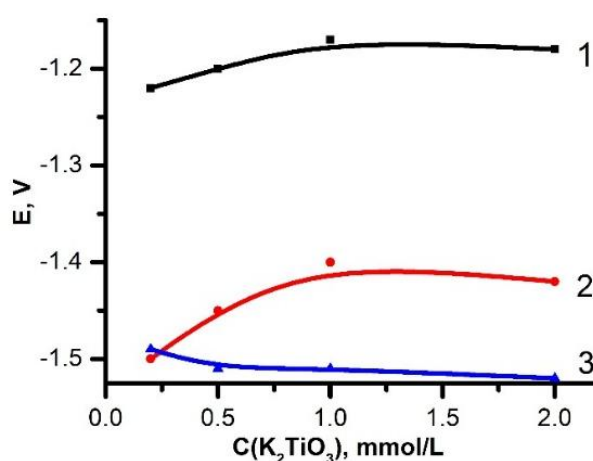


Fig. 2. Dependence of the steady-state potential in the system Sn/alkaline tinning electrolyte with addition of K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> on K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> concentration at current density:

1 – 4 mA/cm<sup>2</sup>; 2 – 10 mA/cm<sup>2</sup>; 3 – 20 mA/cm<sup>2</sup>.

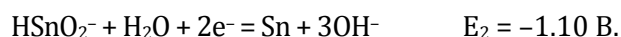
Electrolyte temperature 40°C

Рис. 2. Зависимость стационарных потенциалов в системе Sn/щелочной электролит лужения с добавкой K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> от концентрации K<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> при плотности тока:

1 – 4 mA/cm<sup>2</sup>; 2 – 10 mA/cm<sup>2</sup>; 3 – 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Температура электролита 40°C

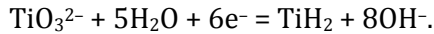
Согласно с термодинамическими расчетами [11] в рассмотренном диапазоне потенциалов и при экспериментально определенном значении pH электролита, равном 14.1, возможно протекание следующих реакций:



Однако одинаковый знак заряда реагирующих частиц и поверхности катода делают прохождение указанных реакций маловероятным. Следовательно, можно предположить, что реакция SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → Sn осуществляется путем химического восстановления водородом. Но это не объясняет зависимости ВТ(Sn) от концентрации добавки метатитаната калия в электролите лужения, поскольку во всех случаях количество выделяющегося водорода значительно превышает количество осажденного олова (таблица).

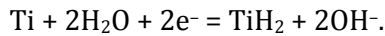
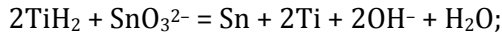
Объяснить полученные результаты можно, если учесть, что при наложении значительных катодных потенциалов возможно образование гидроксида титана за счет реакции разложения воды [12]. Значения потенциалов (рис. 2) при осаждении олова в

используемых нами растворах (рН 14.1) достаточны согласно диаграмме Пурбе [12], чтобы в гальваническом осадке образовался  $TiH_2$ :



А гидриды титана, как известно из [13], имеют реакционную способность, существенно превышающую реакционную способность молекулярного водорода, и поэтому могут в качестве активного восстановителя взаимодействовать со  $SnO_3^{2-}$ .

Если принять эту гипотезу рабочей, возрастание ВТ олова можно объяснить наличием в покрытии именно этого компонента, который активно взаимодействует со станнат-ионами, позволяя олову выделяться интенсивнее:



Достижение предельного тока (таблица) выделения олова в этом случае может быть связано либо с максимально возможным в данных условиях насыщением покрытия соединениями титана, либо с ограничениями скорости химического процесса восстановления  $SnO_3^{2-}$ .

В рамках высказанного предположения объяснимо и изменение морфологии поверхности (рис. 1). Вероятно, рост игольчатых кристаллов олова, выделяющихся в присутствии  $TiO_3^{2-}$ -ионов, происходит на активных центрах гидрида титана.

## Выводы

В присутствии миллимолярного количества  $K_2TiO_3$  в станнатном электролите лужения наблюдается пятикратное увеличение скорости осаждения олова в широком интервале плотностей тока (от 4 до 20  $mA/cm^2$ ). Для объяснения указанной аномалии принята схема электродного процесса, в рамках которой ионы  $SnO_3^{2-}$  и  $TiO_3^{2-}$  восстанавливаются на катоде водородом, причем продуктом восстановления метатитанат-ионов является гидрид титана, который способен катализировать восстановление  $SnO_3^{2-}$ .

## Библиографические ссылки

[1] Головкин Д. А. Самоактивация оловянного электрода, модифицированного анодной обработкой в щелочном растворе / Д. А. Головкин, Е. А. Беляновская // Вопр. химии и хим. технологии. – 1999. – N 1. – С. 84–86.

- [2] Попов В. С. Получение наноструктурированных покрытий  $SnO_2$  через новые летучие прекурсоры методом APCVD с индукционным нагревом / В. С. Попов, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // Композиты и наноструктуры. – 2012. – N 1. – С. 33–43.
- [3] Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе  $TiO_2$  / А. Ю. Степанов [и др.] // Вестн. КемГУ. – 2013. – Т. 1, N 2 (54). – С. 249–255.
- [4] Electronic Structure of  $SnO_2$  when Doped with Sb and V / S. S. Dobrosmislov [et al.] // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2014. – Vol. 7, N 2. – P.146–153.
- [5] Варгалюк В. Ф. Влияние режима электролиза на свойства электрохимически сформированных антикоррозионных покрытий на олове / В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовская // Вісн. техн. ун-ту «ХП». – 2008. – Вип. 32. – С. 123–128.
- [6] Плясовська К. А. Електрохімічне формування та властивості оксидних шарів на олові : автореф. дис. ... канд. хім. наук : спец. 02.00.05 / Плясовська Катерина Андріївна. – Д., 2013. – 20 с.
- [7] Варгалюк В. Ф. Електрохімічне формування  $Sn_xTi_{(1-x)}O_2$  оксидної плівки на олові / В. Ф. Варгалюк, К. А. Плясовська // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер.: Хім. – 2009. – Т. 17, вип. 15. – С. 42–45.
- [8] Виткин А. И. Основы теории и технологии производства белой жести / А. И. Виткин, Д. П. Галкин, Б. И. Берлин. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.
- [9] Марченко Э. М. Фотометрическое определение элементов / Э. М. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
- [10] Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990. – 241 с.
- [11] Palazhenko O. Pourbaix diagrams at elevated temperatures: a study of Zn and Sn / A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Materials Science in The Faculty of Energy Systems and Nuclear Science Materials / Olga Palazhenko. – Science University of Ontario Institute of Technology, 2012. – 127 p.
- [12] Wood D. J. The Characterization of Particulate Debris Obtained from Failed Orthopedic Implants / D. J. Wood. Режим доступа <http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/projects/srproject/>
- [13] Лучинский Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. – М.: Химия, 1971. – 472 с.

## References

- [1] 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 technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (1), 84–86 (in Russian).
- [2] Popov, V. S., Sevastynov, V. G., & Kuznetsov, N. T. (2012). [Synthesis of nanostructured SnO<sub>2</sub> coatings through new volatile precursors by APCVD with induction heating]. *Kompozyty y nanostruktury – Composites and Nanostructures*, (1), 33–43 (in Russian).
- [3] Stepanov, A. Yu., Sotnikova, L. V., Vladimirov, A. A., Dyagilev, D. V., Larichev, T. A., Pugachev, V. M., & Titov, F. V. (2013). [Synthesis and research of photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-based materials]. *Visn. KemGU – Bull. KemGU*, 1(2(54)), 249–255 (in Russian).
- [4] Dobrosmislov, S. S., Kirko, V. I., Nagibin, G. E. & Popov, Z. I. (2014). Electronic Structure of SnO<sub>2</sub> when Doped with Sb and V. *J. of Siberian Federal Univ. Engineering & Technologies*, 7(2), 146–153.
- [5] Vargalyuk, V. F., & Plyasovska, K. A. (2008). [The influence of the electrolysis mode on the properties of electrochemicallyformed anticorrosion coatings on tin]. *Visnyk Tehnichnogo universitetu «KhPI» – Bull. of technolog. Univ. «KhPI»*, (32), 123–128 (in Russian).
- [6] Plyasovska, K. A. (2013). [*Electrochemical formation and properties of oxide films on tin*]. Synopsis. Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Ukrainian).
- [7] Vargalyuk, V. F., & Plyasovska, K. A. (2009). [Electrochemical formation of Sn<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> oxide film on tin]. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 17(3/1), 42–45 (in Russian).
- [8] Vitkin, A. I., Galkin, D.P., & Berlin, B. I. (1978). [*Fundamentals of the theory and technology of production of tinfoil*]. Moscow, USSR: Metallurgy (in Russian).
- [9] Marchenko, E. M. (1971). [*Photometric determination of elements*]. Moscow, USSR: Mir (in Russian).
- [10] Zakharov, A. M. (1990). [*Phase diagrams of binary and triple systems*]. Moscow, USSR: Metallurgy (in Russian).
- [11] Palazhenko O. (2012). [*Pourbaix diagrams at elevated temperatures: a study of Zn and Sn*]. Science University of Ontario Institute of Technology.
- [12] Wood, D. J. (1993). *The Characterization of Particulate Debris Obtained from Failed Orthopedic Implants*. Retrieved from <http://www.engr.sjsu.edu/WofMatE/projects/srproject/>
- [13] Luchinskiy, G. P. (1971). [Chemistry of titanium]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).