

А.К. КОЗЫБАЕВ, Б.Б. ТЮСЮПОВА

## РАЗРЯД ИОНОВ ОЛОВА (II) НА ОДНОИМЕННОМ ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО ПАВ

Алматинский технологический университет

В настоящем сообщении представлены материалы по изучению процесса электровосстановления ионов олова (II) на одноименном твердом электроде в растворе 4,0М NaOH в присутствии полиакриламида. Экспериментальные данные и рассчитанные параметры показывают, что полиакриламид оказывает ингибирующее действие на процесс разряда-ионизации олова(II) в изученном электролите.

Введение в электролит органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из эффективных способов управления кинетикой электродных процессов, так как совершенствование технологических процессов электроосаждения металлов и их сплавов невозможно без широкого использования известных и поиска новых ПАВ.

Добавки ПАВ в электролиты для катодного выделения металлов приводят, как правило, к увеличению поляризации и улучшению физико-химических свойств покрытия. В связи с этим выяснение действия ПАВ на скорость электрохимических процессов является одной из актуальных задач современной теоретической и прикладной электрохимии.

Изучению электровосстановления ионов олова (II) на одноименном электроде посвящен ряд работ [1-4]. Авторами обнаружено, что в интервале pH 6-12,9 константа скорости процесса линейно уменьшается с ростом температуры. Однако при pH12,9 (конц. NaOH) наблюдается некоторое увеличения K°/K°. Выяснено, что спад тока восстановления олова обусловлен усиливающейся пассивацией поверхности оловянного электрода с ростом температуры.

В данном сообщении представлены результаты по изучению процесса электровосстановления ионов олова (II) на одноименном твердом электроде в растворе 4,0М NaOH в присутствии водорасстворимого полимерного ПАВ-полиакриламида (ПАА) ( $M.M=1,5 \cdot 10^6$ ). Концентрация олова (II) -  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Электровосстановление ионов олова (II) изучалось потенциодинамическим методом на потенциостате П-5827 в трехэлектродной ячейке с раздельными катодными и анодными пространствами. Скорость перемешивания  $w=600$  об/мин. Рабочая поверхность электрода представляла собой окружность с эффективной площадью  $0,69 \text{ см}^2$ . Потенциалы приведены от н.н.в.э. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата U-2 ( $\Delta t=\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) Представленные на рис.1 поляризационные кривые разряды ионов олова и (II) T=298К в растворе 4,0М NaOH в присутствии ПАА показывают, что увеличение  $C_{PAA}$  в растворе приводит к ингибированию разряда ионов олова (II) в щелочном электролите, что выражается в подавлении катодного тока. Соответствующие этим поляризационным кривым тафелевские зависимости представлены на рис 2.

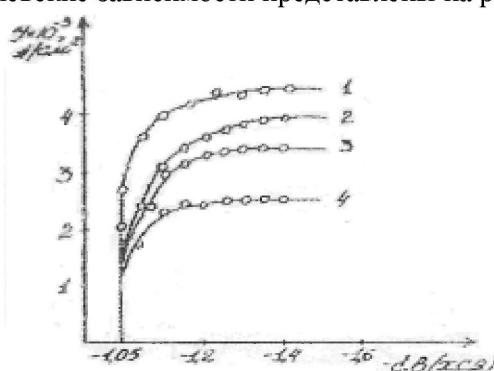


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления ионов с олова (II) на одноименном электроде в присутствие ПАА. T=298К.

$C_{PAA} 10^2$ , %: 1-0.0; 2-1.3; 3-3.3; 4-4.6. Состав электролита  $2 \cdot 10^{-3}$  M  $Sn^{2+}$  + 4.0 M  $NaOH$

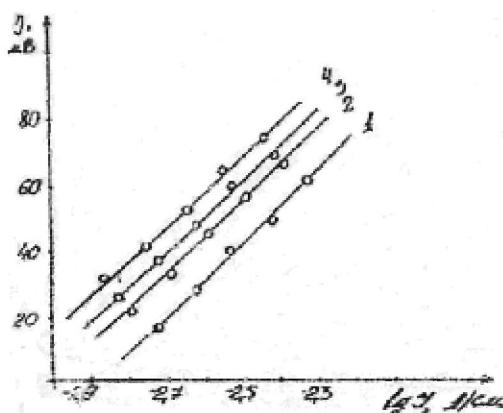


Рис. 2. Тафелевые зависимости электровосстановления ионов олова (II)

в отсутствие и присутствии ПАА. T=298K.

 $C_{ПАА} 10^2, \%, 1-0.0; 2-1.3; 3-3,3; 4-4,6$ . Состав электролита  $2 \cdot 10^{-3} M Sn^{2+} + 4.0 M NaOH$ 

Из рисунка видно, что эти зависимости прямолинейны, с постоянным углом наклона, что говорит о неизменности величины коэффициента переноса ( $\alpha$ ) и о постоянстве механизма разряда ионов олова (II) в данных условиях. Из тафелевых зависимостей были рассчитаны значения  $j_0$  (табл.1).

Таблица 1. Токи обмена разряда ионов олова(II) на одноименном твердом электроде  
в присутствии ПАА, при T=298

$C_{ПАА} 10^2, \%$	0	0,6	1,3	3,3	4,6
$J_0$ $10^3, A/cm^2$	1,8	1,5	1,0	0,93	0,91

Данные таблицы показывают, что значения токов обмена с повышением  $C_{ПАА}$  уменьшаются, что свидетельствует о приближении степени заполнения к максимальной. Величина  $\alpha$  процесса разряда ионов Sn (II) в растворе 4,0 M NaOH равна  $0.25 \pm 0.02$  и не изменяется в присутствии ПАА.

Электровосстановления ионов олова (II) на оловянном электроде процесс изучался при T=298-328K, в интервале концентрации ПАА  $0-4,6 \cdot 10^{-2} \%$ .

Исследования показывают, что в отсутствии ПАВ повышение температуры приводит к возрастанию  $j_0$  (табл.2.). При добавлении ПАВ в раствор во всем интервале температур ингибирующее действие ПАА сохраняется, т.е. наблюдается существенное уменьшение скорости процесса восстановления ионов олова (II).

Таблица 2. Токи обмена разряда ионов олова (II)  
на одноименном твердом электроде при различной температуре

$T, K$	$C_{ПАА} 10^2, \%$	0	0,6	1,3	3,3	4,6
298	1,8	1,5	1,0	0,93	0,91	
308	2,5	1,7	1,3	1,2	1,0	
318	2,6	1,8	1,5	1,3	1,3	
328	2,9	2,5	2,3	1,6	1,4	

Таблица 3. Значения эффективной энергии активации (Аэф)  
при различной концентрации ПАВ

$C_{ПАА} 10^2, \%$	0	0,6	1,3	3,3	4,6
Аэф, кДж/моль	8,6	9,2	10,9	14,3	14,7

Рассчитанные в этих условиях значения эффективной энергии активации (Аэф) увеличиваются пропорционально концентрации ПАВ, что указывает на активационный характер изучаемого процесса (таблица 3).

Исходя из температурно-кинетических исследований, рассчитаны значения эффективной энталпии активации ( $\Delta H^{\pm\text{эф}}$ ), эффективной энтропии активации ( $\Delta S^{\pm\text{эф}}$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G^{\pm\text{эф}}$ ). Процесса разряда и ионов олова(II) на оловянном электроде в растворе 4,0М NaOH в отсутствии и присутствии ПАА при  $T=298\text{K}$ . В отсутствии ПАА значения равны:  $\Delta H^{\pm\text{эф}}=6,1\text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^{\pm\text{эф}}=-0,275\text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta G^{\pm\text{эф}}=88,1\text{ кДж/моль}$ . Добавление полимерного ПАВ приводит к увеличению значения  $\Delta H^{\pm\text{эф}}$  до 12,2 кДж/моль, уменьшению значения  $\Delta S^{\pm\text{эф}}$  до 0,261 кДж/моль и увеличению значения  $\Delta G^{\pm\text{эф}}$  до 90,1 кДж/моль.

Изменение энтропии активации в более положительную сторону может быть вызвано увеличением подвижности переходного комплекса из-за потери последней гидратной оболочки, т.к. молекулы воды вытеснены адсорбатом с поверхности электрода [5].

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать заключение, что выбранный нами в качестве ПАВ-полимерного соединения полиакриламид оказывает существенное ингибирующее действие на процесс электровосстановления ионов (II) в щелочном электролите на одноименном твердом электроде, может быть рекомендован как ингибитор электродных процессов и в качестве добавки в электролиты лужения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гальдикене О.К., Алиев С.А. Процесс электролиза Sn в щелочных растворах. Природа потенциала неполяризованного Sn электрода // Тр.АН Лит. ССР. Сер.Б.-1980-т.б. (121). -С.3-9-ИССН 0044-1856.
- Гальдикене О.А., Алиев С.А. Процесс электролиза Sn в щелочных растворах. Влияние состава раствора на катодную поляризацию // Тр.АН ССР. Сер.Б.-1983.-т.з (136). -С.19-27-ИССН 004-1856.
- Гальдикене О.А., Алиев С.А. Некоторые свойства осадков олова, полученных из разных электролитов // Исследования в области электроосаждения металлов XIX республиканской конференции электрохимиков Литовской ССР.- Вильнюс,1983. -С.132-137.
- Гальдикене О.А., Алиев С.А. Процесс электролиза Sn в щелочных растворах.4.Влияние температуры на катодную поляризацию // Тр.АН Лит.ССР.-1986. т.б.(157). -С. 3-13.-ИССН 0044-1856.
- Лошкarev M.A., Danilov F.I., Boloshin B.F. Влияние адсорбции капроновой кислоты на кинетику заряда  $Cd^{+2}$ .III/Элемхимия 1971-т.7. -С.868-872.

#### REFERENCES

- Galdikene O.K., Aliev S.A. // Tr. AN Lit. SSR.Ser.B.-**1980**.- (121). -P.3-9-ISSN 0044-**1856**.
- Galdikene O.K., Aliev S.A. // Tr. AN Lit. SSR.Ser.B.-**1983**.-т.з (136). -C.19-27-ISSN 004-**1856**.
- Galdikene O.K., Aliev S.A. // Исследования в области электроосаждения металлов XIX республиканской конференции электрохимиков Литовской ССР.-Вильнюс,1983. -C.132-137.
- Galdikene O.K., Aliev S.A. // Tr. AN Lit. SSR.-**1986**. т.б.(157). -C. 3-13.-ИССН 0044-**1856**.
- Loshkarev M.A., Danilov F.I., Boloshin B.F. /Элемхимия **1971**-т.7. -P.868-872.

*Қозыбаев А.К., Түсінова Б.Б.*

#### ПОЛИМЕРЛІ БАЗ-ДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН АТТАС ҚАТТЫ ЭЛЕКТРОДТАҒЫ ҚАЛАЙЫ (II) ИОНДАРЫНЫң ТОБЫ

Осы хабарламада біртекті қатты электродта қалайының (II) тотығу-тотықсыздану үрдісінің 4,6 М NaOH ерітіндісінде полиакриламидтің қатысындағы өзгерістері көрсетілген. Тәжірибелер нәтижелерімен есептелген параметрлер полиакриламидтің қатысуымен тотығу-тотықсыздану үрдісінен тежелуін көрсетеді.

*Kozybaev A.K., Tysyupova B.B.*

#### DIGIT OFIONSOFTIN (II) ON AN OF THE SAME NAME HARD ELECTRODE IN PRESENCE POLIRMENOGO POVERKHNOSTNO-AKTIVNYE MATTERS

The electrochemical behavior ofionsoftin (II) on a tin electrode in solution NaOH at presence polyacrylamide is studied. It is shown that polyacrylamide inhibits the process of elektro winning of tin (II). Thermodynamic parameters, characterizing the given process in the conditions PAV are calculated.