

ктролиза водных растворов серной кислоты. Электросинтез  $S_2O_8^{2-}$  на ОСТП возможен при  $C_{H_2SO_4} \geq 7.5$  моль·дм<sup>-3</sup> и потенциалах, превышающих ТНЗ ОСТП. Причиной замедления роста ВТ активного кислорода и одновременного снижения поляризуемости ОСТП является протекание сопряженного процесса — образование  $H_2SO_5$ .

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено дію анодного потенціалу і концентрацій сульфатної кислоти на перебіг суміщених процесів на поверхні комбінованого оксидного свинцево-титанового покриття. Встановлено їх вплив на природу адсорбованих часток і селективність процесу електролізу водних розчинів сульфатної кислоти. Показано, що перебіг процесу синтезу  $H_2S_2O_8$  на оксидному свинцево-титановому покритті і платині аналогічний. Визначено анодний вихід за струмом у діапазоні концентрацій сульфатної кислоти (0.05—11.68 моль·дм<sup>-3</sup>) і густини струму 500—10000 А·м<sup>-2</sup>.

**SUMMARY.** The anodic potential and the concentration effect of sulfate acid on the course of the combined processes on the composite oxide surface of lead titanium coating. Established their influence on the of the adsorbed particles nature and the electrolysis process selectivity of

aqueous solutions of acid sulfate. It is shown that the flow of the synthesis process  $H_2S_2O_8$  on titanium oxide lead coverage, and platinum is similar. Defined anodic current output in the range of concentrations (0.05—11.68 mol·dm<sup>-3</sup>) acid sulfate and current density of 500—10000 A·m<sup>-2</sup>.

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977.
2. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 3. -С. 415—420.
3. Декларац. пат. 10994 Україна, 7 С 25 В 11/10. -Опубл. 15.12.2005; Бюл. № 12.
4. Веселовский В.И., Раков А.А., Касаткин Э.В., Яковлева А.А. // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. -М.: Наука, 1972. -С. 132—170.
5. Яковлева А.А., Веселовский В.И. // Электрохимия. -1971. -7, № 5. -С. 683—689.
6. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Лейкус Д.И. // Докл. АН СССР. -1954. -99, № 5. -С. 805—808.
7. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. -М.: Химия, 1985.
8. Якименко Л.М., Серьшев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. Тульский Г.Г. // Вопросы химии и хим. технол. -2006. -№ 2. -С. 111—115.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Поступила 06.12.2010

УДК 544.6.018.23; 546.812

**В.Ф. Козин**

## **ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОЛОВА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Исследованы кинетика и механизм катодного образования гидридов олова в растворах серной кислоты в интервале концентраций от 1 до 6 н. Определены кинетические параметры выделения водорода на оловянном катоде: коэффициенты переноса  $\alpha_k$ , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты  $b_{теор}$  и  $b_{эксп}$ , токи обмена  $i_0$ , перенапряжение выделения водорода  $\eta_{H_2}$ . Установлено предельное перенапряжение водорода ( $\eta_{H_2}^0 = 0.300$  В) и рассчитано из температурной зависимости токов обмена значение энергии активации  $E_a = 34.22$  кДж/моль, свидетельствующее о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода. Показано, что образование гидридов олова при выделении водорода на оловянном катоде оказывает влияние на величины угловых коэффициентов  $b_{эксп}$  поляризационных кривых. Приведены экспериментальные данные по образованию  $SnH_2$  и  $SnH_4$  при электролизе на оловянном электроде. Рассмотрен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов олова.

**ВВЕДЕНИЕ.** Олово высокой чистоты и его неорганические соединения обладают уникальными физико-химическими свойствами, что дает воз-

можность использовать их в электронной, радиоэлектронной и химической промышленности. Среди материалов для активных газовых сенсоров

© В.Ф. Козин, 2011

наибольшее распространение получили широкозонные полупроводниковые оксиды олова, их применяют при производстве солнечных элементов [1], высокотемпературных сверхпроводников [2], гиперанизотропных материалов [3], а также в электронике для получения прозрачных электропроводных пленок [4]. Газоаналитические датчики на основе оксида олова позволяют идентифицировать CO, CH<sub>4</sub> в газовой атмосфере [5]. Сверхпроводящие детекторы в виде микроформ на основе сплавов с металлами (индия, галлия и др.) используются для детектирования рентгеновского излучения и нейтрино в солнечном излучении [6]. Олово с никелем образуют интерметаллические соединения (ИМС) Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, обладающие электрокаталитическими свойствами в реакции выделения водорода [7].

При электролизе водных растворов в ряде случаев в катодном пространстве наблюдается выделение металлического порошка. Это может происходить как в результате распыления (дезинтеграции) металла самого катода, так и при разряде ионов металлов, присутствующих в растворе. Дезинтеграцию свинца в щелочных растворах [7] объясняют тем, что свинец образует с выделившимся на катоде щелочным металлом интерметаллическое соединение, которое впоследствии разлагается водой с образованием коллоидного свинца. Зальцберг [8] поставил под сомнение образование интерметаллических соединений свинца и других металлов со щелочными металлами как причину катодного распыления, поскольку щелочные металлы в растворе в его эксперименте при том же эффекте вообще отсутствовали.

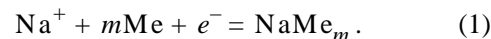
Электрохимический процесс внедрения щелочных металлов в катодные осадки [7] и их дезинтеграция принципиально отличается от окислительно-восстановительных процессов с переносом электрона через границу раздела металл/раствор ( $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^-$ ). Механизм катодного внедрения атомов водорода в катодную фазу с образованием гидридов отличается от катодного образования сплавов тем, что скорость внедрения атомов водорода чрезвычайно высокая и зависит от микроструктурного состояния электрода, числа вакансий и других структурных дефектов.

Термин "гидрид" принято использовать для обозначения химических соединений водорода с неметаллами или металлами, которые в зависимости от природы химической связи условно подразделяются на ковалентные, ионные (солеобразные)

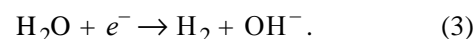
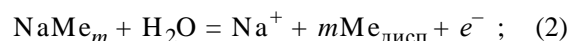
и металлические [9—11]. Помимо гидридов олова, при взаимодействии водорода с металлами образуются твердые растворы водорода в металлических матрицах [12, 13]. Учитывая уникальные свойства гидридов SnH, SnH<sub>2</sub> и SnH<sub>4</sub>, их применяют для получения олова высокой чистоты по следующей схеме: перевод олова в гидрид, например, в SnH<sub>4</sub>, затем очистка — термическое разложение гидрида на металл и водород. Применимость этой схемы лежит в основе получения олова высокой чистоты школой академика Г.Г. Девятых [14, 15]. Для уточнения механизмов, протекающих на оловянных электродах в сернокислых растворах, образовавшаяся газовая смесь подвергалась нами анализу. Газ, выделявшийся при катодной поляризации оловянного электрода, увлекался током водорода и поглощался 6 %-м раствором HgCl<sub>2</sub> в 6 н. соляной кислоте, в котором определялось олово с помощью родамина В. Установлено, что количество увлекаемого SnH<sub>2</sub> составляло более 1 мг/см<sup>2</sup> поверхности электрода при пропускании тока в течение 5 мин.

Конфигурация внешних оболочек олова в основном состоянии  $4d^{10}5s^25p^2$  свидетельствует о возможности его нахождения в различных степенях окисления от Sn<sup>0</sup> до Sn<sup>4+</sup> (I, II, IV) и, следовательно, об образовании как стабильных соединений Sn (II), Sn(IV), так и интермедиатов Sn(I). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $E^0$  системы Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>0</sup> равен -0.136, а системы Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup> — +0.15 В [16—18].

Катодное внедрение щелочных металлов в электроды и изучение свойств интерметаллических соединений (ИМС) протекает с одновременным внедрением Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> или Li<sup>+</sup> и H<sup>+</sup> [19, 20]. При исследовании механизма внедрения в поверхность электрода часто указывают на катодное образование тонких слоев интерметаллидов щелочных металлов (ИМЦМ) на твердых электродах (см., например, [7]):



Образовавшиеся поверхностные слои ИМЦМ распыляются путем разложения при контакте с водой электролита с выделением водорода:



Электрохимическое внедрение лития в ИМС MgCd и MgCd<sub>3</sub> [20] и MgZn<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> [21] протекает с образованием соединений лития с кадмием

LiCd, Li<sub>3</sub>Cd, а с цинком — соединения LiZn. На электродах происходит реакция твердофазного замещения, сопровождающаяся разрушением исходных ИМС с образованием порошков кадмия, магния и цинка.

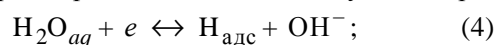
В настоящем сообщении приведены закономерности реакций гидридообразования, протекающие на поляризованном оловянном катоде в растворах серной кислоты. Выявлен механизм процесса распыления олова, заключающийся в способности образовывать хемосорбированный водород SnH<sub>адс</sub>, а также моно- и дигидриды олова SnH и SnH<sub>2</sub>, которые могут покидать поверхность электрода в результате реакции рекомбинации SnH, SnH<sub>2</sub>, SnH<sub>адс</sub> и H<sub>2</sub>.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Катодные процессы, протекающие на оловянных электродах, изучали в растворах серной кислоты методом снятия катодных поляризационных кривых в термостабируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке. Перед экспериментом рабочий оловянный электрод промывали этиловым спиртом и тридистиллятом воды. Рабочий электрод подвергали активации, чередуя катодные и анодные импульсы тока, вследствие чего возникали дефекты в межатомных промежутках кристаллических решеток. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата У-3 с точностью ± 0.5 °С. Поляризационные измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами при помощи стеклянного фильтра. Для устранения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16 °С. Катодное пространство и электролит очищали от растворенного в электролите кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки.

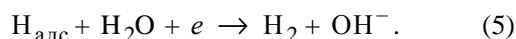
Потенциал оловянного электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе КСl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Луггина. Поляризационные измерения потенциалов оловянного электрода проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8, а поляризационные кривые фиксировали самописцем ПДА-1. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочим электродом служила пластинка металлического олова чистотой ОВ-0000 с по-

верхностью 1 см<sup>2</sup>, вспомогательным электродом — платиновая сетка площадью 10 см<sup>2</sup>.

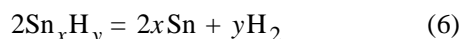
**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** При изучении кинетики и механизма распыления оловянного катода фиксировали прямой и обратный ход поляризационных кривых (ПК). На рис. 1 приведены катодные кривые при прямом (↑) и обратном (↓) ходе, сопровождающиеся выделением водорода на оловянном электроде в растворах серной кислоты различных концентраций. Выделение водорода на оловянном электроде при катодной поляризации протекает стадийно. Обратимое присоединение первого электрона происходит по механизму Фольмера:



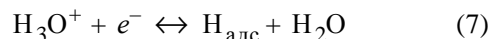
а также и по механизму Фольмера и по электрохимическому механизму Гейровского по необратимой реакции [22, 23]:



При катодном восстановлении ионов водорода из воды на платиновом электроде по механизмам Фольмера–Тафеля и Фольмера–Гейровского ход прямых и обратных ПК не совпадает. В случае оловянного электрода, как показал наш эксперимент, прямой и обратный ход ПК не совпадают и при обратном ходе отчетливо видна анодная составляющая электрохимического окисления гидридов олова SnH и SnH<sub>2</sub>, образующихся при катодной поляризации оловянного электрода. Невысокая температура разложения гидридов олова (150 °С) способствует сдвигу равновесия реакции



вправо вследствие низкой упругости пара гидридов олова (1.333·10<sup>-8</sup> Па). На поверхности катода за счет разряда ионов гидроксония, согласно механизму Фольмера, по уравнению



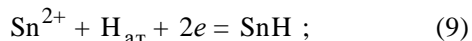
образуется адсорбированный атомарный водород, который за короткое время переходит в хемосорбированный водород на поверхности электрода SnH<sub>хем</sub>. Поэтому при электролизе водных растворов водород проникает в олово преимущественно в виде протонов и со временем превращается в гидрид-ион (H<sup>-</sup>).

Стандартный электродный потенциал полуреакции



$E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_{ат}}$  равен -2.1065 В (отн. н.в.э) [17]. Стандартный электродный потенциал олова  $E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0} =$

–0.136 В (отн. н.в.э). Исходя из этих данных, можно рассчитать константу равновесия ( $K_p$ ) в системе:



$$\lg K_p = \frac{nF(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}}^0)}{RT}; \quad (10)$$

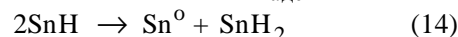
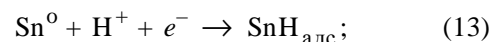
$$\lg K_p = \frac{2.96500 [-0.136 - (-2.106)]}{2.303 \cdot 1.987 \cdot 4.184 \cdot 298} = 64.44, \quad (11)$$

которая составляет  $2.75 \cdot 10^{64}$ . Следовательно, равновесие уравнения (9) при образовании атомарного водорода смещено в прикатодном слое в сторону образования моногидрида олова SnH. Если на активной катодной поверхности олова в объеме приэлектродного слоя образуется SnH<sub>адс</sub> то под действием напряженности электрического поля может протекать обменная реакция:

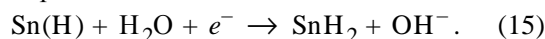


с образованием гидрид-иона H<sup>-</sup> за счет  $p^1$ -электрона олова. Против H обладает одним электроном и при контакте с поверхностью оловянного катода может присоединить второй электрон и образовать гидрид-ион H<sup>-</sup>. Эффективный радиус против равен 0.46—0.48 Å и по элементарным геометрическим представлениям против может без деформации разместиться в пустотах кристаллической решетки олова. Поэтому при электролизе на оловянном катоде параллельно с водородом выделяется моногидрид олова, который является достаточно устойчивым соединением с энергией диссоциации  $D_0$ , равной  $251 \pm 13$  кДж/моль [24, 25]. Природа химической связи в гидридах олова в основном ковалентная. Химическая связь молекул таких гидридов обуславливает высокую летучесть и низкие температуры их плавления. Молекулы гидридов неполярные и межмолекулярные взаимодействия между ними обусловлены сравнительно слабыми силами. Некоторые физико-химические свойства станнита, такие как температура плавления –120.5, кипения –51.8 и разложения 150 °С, свидетельствуют об их устойчивости. Величина энтальпии образования  $\Delta H_{298}^0$ , равная –146.44 кДж/моль, энергия диссоциации SnH, отвечающая –251 кДж/моль, и энергия связи 252.71 кДж/моль также указывают на достаточную устойчивость гидридов олова. Растворимость SnH<sub>4</sub> при 20 °С составляет 0.29 мг на 100 мл H<sub>2</sub>O [24]. Поэтому гидриды олова при обычных условиях — это газообразные вещества. Наряду с электрохимической десорбци-

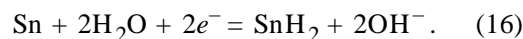
ей атома водорода по механизму Фольмера–Гейровского в результате реакции взаимодействия с ионами гидроксония и электроном на поверхности оловянного катода возможны следующие реакции:



с образованием как хемосорбированного против SnH<sub>адс</sub> моногидрида олова SnH, так и дигидрида олова SnH<sub>2</sub>. Атомарный водород, полученный по реакции (7), обладает высокой реакционной способностью и его нормальный электродный потенциал  $E_{\text{H}^+/\text{H}}$ , который, как было показано, равен –2.107 В, может также приводить в приэлектродном слое к образованию дигидрида олова по следующей реакции:



Параллельно с реакцией (13) может протекать реакция с образованием достаточно устойчивого промежуточного соединения — дигидрида олова SnH<sub>2</sub>:



На рис. 1 приведены катодные поляризационные кривые прямого и обратного хода оловянного электрода от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Как видно, ход поляризационных кривых имеет сложный характер и зависит от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и температуры. Выход на плато предельного тока гидрообразования во всех случаях зависит от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Интересно трактовать этот экспериментальный факт, если учитывать влияние потенциала нулевого заряда  $E_{\text{н.з}}$ . Потенциал  $E_{\text{н.з}}$  оловянного электрода в 2 н. серной кислоте по литературным данным составляет –0.38 [16] и –0.40 В [17]. Потенциал нулевого заряда –0.38 В приходится на плато предельного тока гидрообразования. Причем с повышением температуры с 313 до 343 К и концентрации серной кислоты до 6.0 н. высота плато предельного тока возрастает и достигает 4—5 мА/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что до достижения  $E_{\text{н.з}}$  высота плато предельного тока мала ( $\leq 5$  мА/см<sup>2</sup>). Последнее обусловлено тем, что до  $E_{\text{н.з}} = -0.38 \text{ — } -0.40$  В (отн. н.в.э) поверхность электрода заряжена положительно и, следовательно, протоны H<sup>+</sup> не могут адсорбироваться на поверхности электрода. В растворе молекулы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> диссоциируют в соответствии с уравнениями:



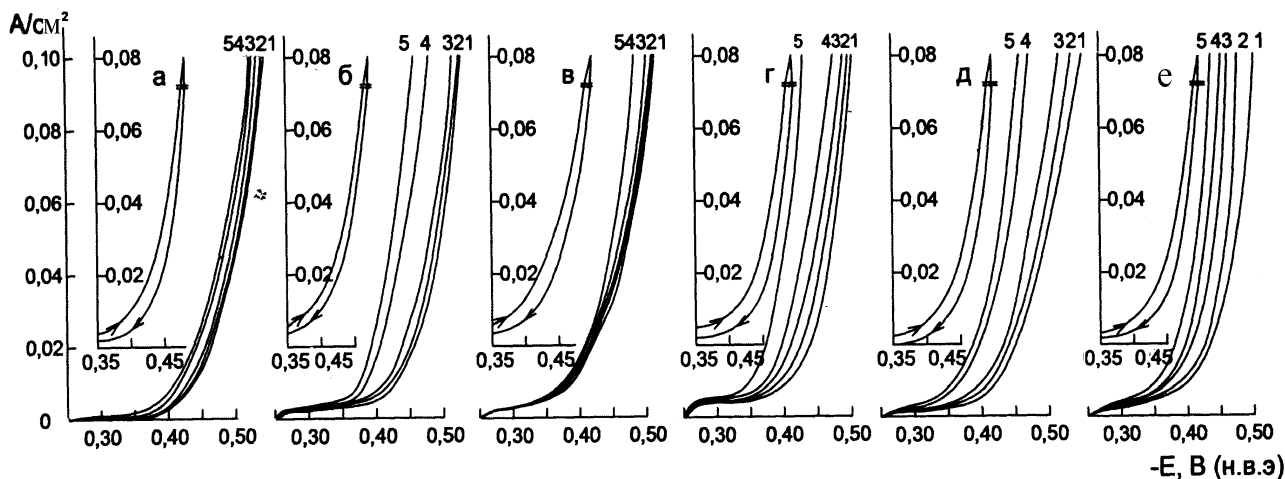


Рис. 1. Поляризационные кривые на оловянном электроде в серной кислоте различной концентрации: а — 1 н.; б — 2 н.; в — 3 н.; г — 4 н.; д — 5 н.; е — 6 н. при температурах,  $T$ , К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358.

и константами равновесия, равными  $1.47 \cdot 10^{-4}$  (17) и  $1.20 \cdot 10^{-2}$ . Поэтому предельный ток вплоть до величины  $E_{H,3} = -0.38$  —  $-0.40$  В определяется концентрацией отрицательно заряженных ионов  $HSO_4^-$ , адсорбирующихся на положительно заряженной поверхности оловянного катода. При сдвиге потенциала поляризации в электроотрицательную сторону ( $E_i \leq E_{H,3}$ ) поверхность оловянного катода приобретает электроотрицательный заряд и на поверхности адсорбируются положительно заряженные ионы ( $H^+$ ,  $H_3SO_4^+$ ,  $H_3O^+$ ). Их концентрация значительно больше отрицательно заряженных ионов и поэтому при потенциале электрода, меньшем  $E_{H,3} = -0.38$  —  $-0.40$  В, ток поляризации, как видно из рис. 1, резко возрастает. Потенциалы оловянного электрода в исследуемых растворах серной кислоты устанавливались с высокой скоростью и не изменялись во времени. Поэтому равновесные потенциалы, измеренные на оловянном электроде при различных температурах, были использованы для расчета перенапряжения водорода по уравнению:

$$\eta_{H_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (19)$$

где  $E_{\text{равн}}$  — равновесный потенциал;  $E_i$  — потенциал оловянного электрода, поляризованного током  $i$ . Зависимости перенапряжения водорода в координатах  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  от температуры и концентрации  $H_2SO_4$  приведены на рис. 2, а б.

Для обсуждения экспериментальных данных воспользуемся известным уравнением [23]:

$$\eta = \alpha_k + b_k \ln i, \quad (20)$$

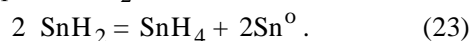
где  $\alpha_k$  — константа, отвечающая перенапряжению при плотности тока, равной единице ( $i_k = 1$  А/см<sup>2</sup>), и соответствует выражению

$$\alpha_k = \frac{2.303 \cdot RT}{b_k \cdot F}, \quad (21)$$

где  $\alpha$  — коэффициент переноса заряда, характеризующий долю энергии двойного электрического слоя реакции десорбции атомарного водорода;  $i_0$  — ток обмена, А/см<sup>2</sup>. Теоретический угловой коэффициент поляризационных кривых в координатах  $\eta - \lg i_k$  отвечает выражению:

$$b_k = \frac{2.303 \cdot RT}{a_k \cdot F}. \quad (22)$$

Теоретические значения  $b_k$  приведены в табл. 1 и 2. Из экспериментально полученных поляризационных кривых  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  были рассчитаны угловые коэффициенты  $b_k$ , которые приведены в табл. 1 и 2 и не соответствуют теоретическим значениям  $b_k$  для оловянного электрода. Отклонение угловых коэффициентов от теоретических значений обусловлено тем, что в катодном процессе наряду с протеканием реакции (8) происходит перенос заряда не только адсорбированного, но и хемосорбированного водорода SnH и гидридов олова по уравнениям (13) и (14). Образование гидроксида SnH<sub>4</sub> осуществляется по реакциям диспропорционирования дигирида SnH<sub>2</sub>:



Тетрагидрид олова SnH<sub>4</sub> менее устойчив, чем дигидрид SnH<sub>2</sub>, и частично разлагается по реакциям:

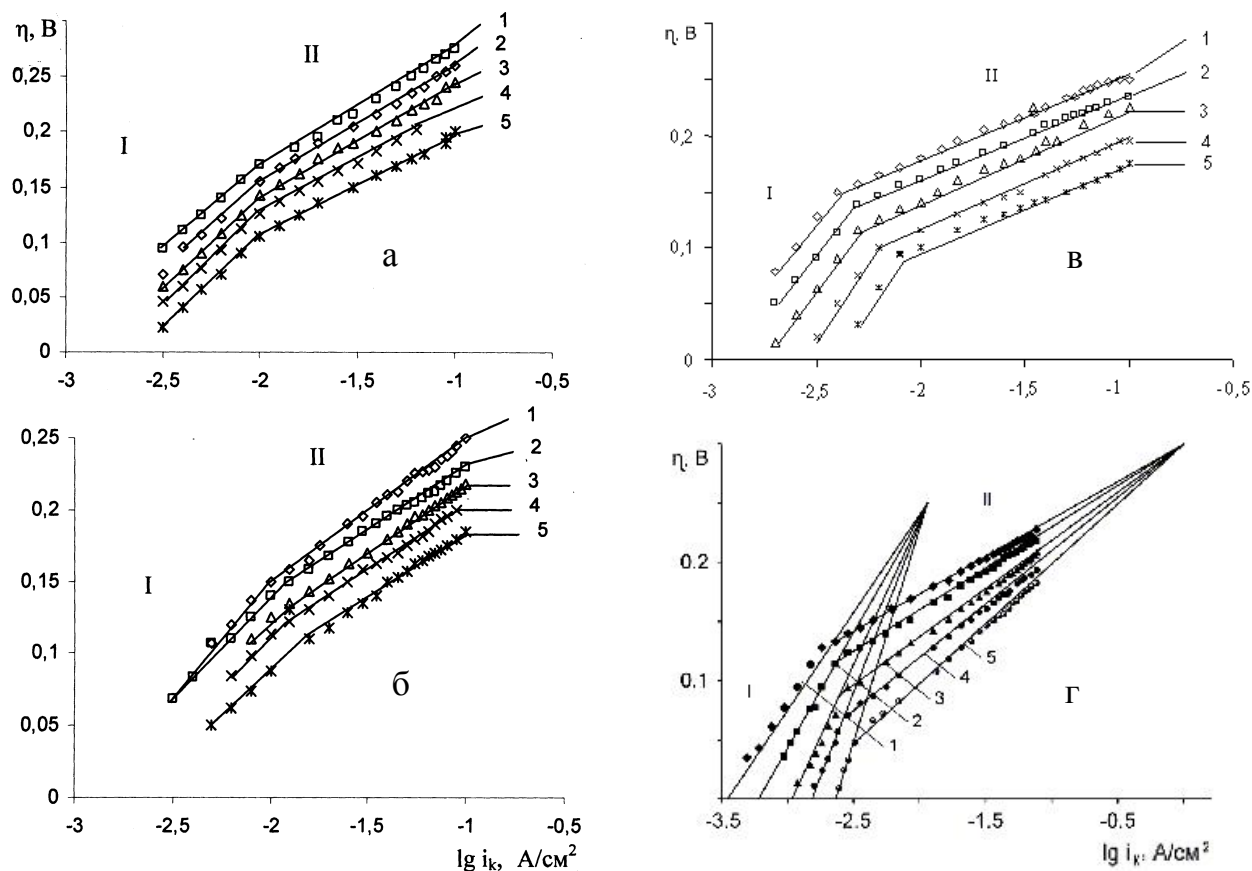
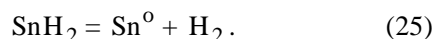
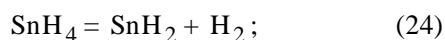


Рис. 2. Зависимость перенапряжения выделения водорода (*а,б* — прямой, *в,г* — обратный ход) на оловянном электроде от концентрации серной кислоты: *а,в* — 4 н., *б,г* — 6 н. при температурах, *T*, К: 1 — 298; 2 — 313; 3 — 328; 4 — 343; 5 — 358.



Протекание реакций (23) и (25) способствует распылению олова и образованию на катоде мелкодисперсного порошка олова. Из анализа уравнения (20) следует, что при замедлении стадии реакции (6) — электрохимической десорбции адсорбированного атомарного водорода — экспериментальные зависимости  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$  должны укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами, которые рассчитаны по уравнению (22) в зависимости от температуры (табл. 1). Экспериментальные данные перенапряжения выделения водорода на олове при прямой развертке потенциала от концентраций 4 и 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и от температуры представлены на рис. 2, *а,б*. Из приведенных ПК были получены кинетические параметры электродной реакции выделения водорода на оловянном электроде, в том числе: коэффици-

енты переноса электрона  $\alpha$ ; теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты  $b_{\text{теор}}$  и  $b_{\text{эксп}}$  токи обмена  $i_0$ ; перенапряжение выделения водорода  $\eta_{\text{H}_2}$  при  $i = 1.0 \text{ A/cm}^2$ . Полученные значения кинетических параметров приведены в табл. 1. Расчетные значения коэффициентов переноса  $\alpha$  на оловянном электроде в 4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в интервале температур 298—358 К выше теоретического значения и составляют 0.537—0.789 В, а в электролите с 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0.511—0.788 В. Повышенные значения  $\alpha$  при протекании электродной реакции выделения  $\text{H}_2$  обусловлены побочными реакциями на поверхности электрода. Анализ катодных поляризационных кривых в координатах  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_k$  при концентрации серной кислоты 4 и 6 н. показал, что они не отвечают теоретическим значениям  $b_{\text{теор}}$  для оловянного электрода. По-видимому, это обусловлено тем, что первая равновесная стадия, отвечающая реакции Фольмера (4), обусловлена не только образованием атомарного адсор-

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры катодного выделения водорода на оловянном электроде при прямой развертке потенциала в 4 н. и 6 н.  $H_2SO_4$  при температурах 298—358 К

T, К	$\alpha$	$b_{теор}$	$b_{эксп}$	$\alpha_k = \eta_{H_2}$	$i_o, A/cm^2$	$E_a, кДж/моль$
		В				
4 н. $H_2SO_4$						
298	0.537	0.118	0.110	0.385	$0.398 \cdot 10^{-4}$	2.135
313	0.621	0.124	0.105	0.360	$0.316 \cdot 10^{-4}$	1.915
328	0.632	0.130	0.103	0.345	$0.224 \cdot 10^{-4}$	1.900
343	0.680	0.136	0.100	0.318	$0.159 \cdot 10^{-4}$	1.819
358	0.789	0.142	0.090	0.280	$0.141 \cdot 10^{-4}$	1.597
6 н. $H_2SO_4$						
298	0.591	0.118	0.100	0.351	$0.316 \cdot 10^{-4}$	1.915
313	0.640	0.124	0.097	0.323	$0.263 \cdot 10^{-4}$	1.867
328	0.692	0.130	0.094	0.295	$0.179 \cdot 10^{-4}$	1.714
343	0.732	0.136	0.093	0.282	$0.132 \cdot 10^{-4}$	1.694
358	0.788	0.142	0.092	0.250	$0.115 \cdot 10^{-4}$	1.686

бированного водорода, но и гидридов  $SnH$ ,  $SnH_4$  и  $Sn_xH_y$ , что приводит к деполяризационному эффекту.

Из анализа уравнения Гейровского следует, что при электрохимической десорбции  $H_2$  зависимость  $\eta_{H_2} - \lg i_k$  должна укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами  $b_{теор}$ , зависящими от температуры и равными при 298 К — 0.118 В, при 313 — 0.124, 328 — 0.130, 343 — 0.136, 358 — 0.142 В. Угловые коэффициенты  $b_{эксп} = 0.110—0.090$  В уменьшаются с повышением температуры как при 4 н., так и при 6 н.  $H_2SO_4$ . Полученная тенденция для одноэлектронной реакции Гейровского (5) при условии  $\alpha=0.5$  обусловлена процессами образования гидридов олова по реакции (23) с последующей реакцией диспропорционирования (25), что приводит к деполяризационному эффекту и образованию мелкодисперсного олова на поверхности оловянного электрода. Образующиеся на поверхности оловянного электрода дигидриды и моногидриды олова  $SnH_2$ ,  $SnH$  приводят к возникновению межатомных связей у этих соединений и, как следствие, к увеличению токов обмена. В интервале температур 298—358 К ток обмена возрастает от  $0.398—0.141 \cdot 10^{-4}$

$A/cm^2$  при 4 н.  $H_2SO_4$  и  $0.316—0.115 \cdot 10^{-4}$   $A/cm^2$  для 6 н.  $H_2SO_4$ . Относительно большие токи обмена для катодной реакции свидетельствуют о деполяризационном эффекте при восстановлении водорода с образованием гидридов олова на поверхности катода.

В табл. 2 приведены кинетические параметры выделения водорода на оловянном электроде при обратной развертке потенциала в серной кислоте. Из полученных данных видно, что кинетические параметры  $\alpha$ ,  $b_{теор}$ ,  $b_{эксп}$ ,  $i_o$  и  $E_a$  незначительно отличаются от параметров выделения водорода прямого хода ПК. Токи обмена  $i_o$  при температурах 298 и 313 К незначительно ниже и составляют  $0.269 \cdot 10^{-4}$  и  $0.162 \cdot 10^{-4}$   $A/cm^2$ . В то же время при температурах 328, 343 и 358 К они возрастают:  $0.562 \cdot 10^{-3}$ ,  $0.316 \cdot 10^{-3}$  и  $0.192 \cdot 10^{-3}$   $A/cm^2$ . Увеличение токов обмена обусловлено деполяризационным эффектом при образовании гидридов олова  $Sn_xH_y$ . Энергия активации оловянного электрода при обратной развертке потенциалов ниже и составляет для 4 н.  $H_2SO_4$  при температурах 298—358 К 1.421—1.467 кДж/моль. С увеличением концентрации (6 н.  $H_2SO_4$ ) при тех же температурах величина энергии активации равна 1.181—1.915 кДж/моль.

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры катодного выделения водорода на оловянном электроде при обратной развертке потенциала в 4 н. и 6 н.  $H_2SO_4$  при температурах 298—358 К

T, К	$\alpha$	$b_{теор}$	$b_{эксп}$	$\alpha_k = \eta_{H_2}$	$i_o, A/cm^2$	$E_a, кДж/моль$
		В				
4 н. $H_2SO_4$						
298	0.537	0.118	0.110	0.328	$0.269 \cdot 10^{-4}$	1.421
313	0.621	0.124	0.105	0.316	$0.162 \cdot 10^{-4}$	1.481
328	0.632	0.130	0.103	0.287	$0.562 \cdot 10^{-3}$	1.541
343	0.680	0.136	0.100	0.269	$0.316 \cdot 10^{-3}$	1.570
358	0.789	0.142	0.090	0.250	$0.192 \cdot 10^{-3}$	1.467
6 н. $H_2SO_4$						
298	0.591	0.118	0.100	0.300	$0.935 \cdot 10^{-4}$	1.181
313	0.640	0.124	0.097	0.300	$0.316 \cdot 10^{-4}$	1.276
328	0.692	0.130	0.094	0.300	$0.881 \cdot 10^{-3}$	1.506
343	0.732	0.136	0.093	0.300	$0.224 \cdot 10^{-3}$	1.705
358	0.788	0.142	0.092	0.300	$0.102 \cdot 10^{-3}$	1.915

Малые значения энергии активации также указывают на деполяризационный эффект при протекающей реакции выделения водорода, сопровождающейся гидридообразованием на поверхности оловянного электрода с образованием гидридов SnH и SnH<sub>2</sub> с ковалентным типом связи [10].

На рис. 2, в, г приведена зависимость перенапряжения выделения водорода при обратной развертке потенциала. При 4 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдается линейная зависимость  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$ . С ростом плотности тока значение тафелевских наклонов участков  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$  зависит от температуры (рис. 2, з). С ростом плотности тока влияние температуры на перенапряжение выделения водорода уменьшается и при экспонировании прямых 1—5 они пересекаются в одной точке. По данным теоретических исследований авторов [26—29], точка пересечения экстраполированных кривых  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$  отвечает достижению предельного перенапряжения. Согласно теоретическим обоснованиям [26], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков вольт-амперных кривых  $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$  соответствует также достижению предельного перенапряжения:

$$\eta_0 = \frac{E_a^0}{\alpha \cdot z \cdot F} = 0.300 \text{ В}, \quad (26)$$

при  $\lg i_{\text{к}} = 0$  —  $-1.58 \text{ А/см}^2$  в 6 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и  $\eta_0^2 = 0.250 \text{ В}$  при  $\lg i_{\text{к}} = -1.58$  —  $-3.5 \text{ А/см}^2$  (II область), ход определения которых (I область) ясен из рис. 2, з. После достижения предельных перенапряжений при  $\eta_0$  0.300 и 0.250 В можно определить не только графически, но и по уравнению (26), что электрохимическая система переходит в безактивационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для электродного переноса заряда через границу раздела оловянный электрод/электролит, вследствие чего отпадает необходимость затраты энергии для дальнейшего повышения перенапряжения.

Преобразовав уравнение (26), можно рассчитать энергию активации реакции выделения водорода на оловянном катоде с учетом обменного равновесия образования гидрид-иона H<sup>-</sup> с  $z = 2$ :

$$\begin{aligned} E_{\eta_{\text{H}_2}^0} &= \eta_{\text{H}_2}^0 \cdot \alpha z F = \\ &= 0.300 \cdot 0.591 \cdot 2 \cdot 96500 = 34.22 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (27)$$

Следовательно, в первой области плотности тока (I) скорость электродного процесса лимитируется кинетическими ограничениями, а во второй об-

ласти (II) реакции протекают в области смешанной кинетики. Рассчитанные энергии активации выделения водорода осложнены реакциями гидридообразования и сопровождаются деполяризационным эффектом.

**ВЫВОДЫ.** Катодное выделение водорода на оловянном катоде сопровождается процессами образования гидридов олова, что отражается на кинетических параметрах электродного процесса. Рассчитаны кинетические параметры выделения водорода на оловянном катоде — коэффициенты переноса  $\alpha_{\text{к}}$ , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты  $b_{\text{теор}}$  и  $b_{\text{эксп}}$ , токи обмена  $i_0$ , перенапряжение выделения водорода  $\eta_{\text{H}_2}$ . Определены предельные перенапряжения водорода  $\eta_{\text{H}_2}^0$ , 0.300 и 0.250 В для I и II областей плотности тока и рассчитаны из предельных перенапряжений значения энергий активации 34.22 и 28.46 кДж/моль, свидетельствующие о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода в I области плотностей тока ( $i_{\text{к}}$  от  $3.16 \cdot 10^{-3}$  до  $1.12 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ ) и в области смешанной кинетики при ( $i_{\text{к}}$  от  $3.11 \cdot 10^{-1}$  до  $3.17 \text{ А/см}^2$ ) во II области катодной плотности тока. Показано, что образование гидридов олова при выделении водорода на оловянном катоде приводит к деполяризационному эффекту, который оказывает влияние на угловые коэффициенты  $b_{\text{эксп}}$  поляризационных кривых. Изучено образование побочных реакций при выделении водорода на оловянном электроде — гидридов и моногидридов олова, которые разрыхляют поверхность олова, а протекание реакции диспропорционирования моногидрида олова приводит к образованию дигидрида олова и к покрытию электрода мелкодисперсным порошком олова.

**РЕЗЮМЕ.** Катодне виділення водню на олов'яному катоді супроводжується утворенням гідридів олова, що відображається на кінетичних параметрах електродного процесу. Вираховано кінетичні параметри катодного виділення водню на олов'яному катоді: коефіцієнти переносу  $\alpha_{\text{к}}$ , теоретичні та експериментальні кутові коефіцієнти  $b_{\text{теор}}$  і  $b_{\text{експ}}$ , струми обміну, перенапруги виділення водню. Показано, що утворення гідридів олова при виділенні водню на олов'яному катоді приводить до деполяризаційного ефекту, який чинить вплив на кутові коефіцієнти  $b_{\text{експ}}$  поляризаційних кривих. Вивчено утворення побічних реакцій при виділенні водню на олов'яному електроді — гідридів і моногідридів олова, які розпушують поверхню олова, а протікання реакції диспропорціонування моногідридів олова приводить до утворення дигідриду олова і до покриття електрода дрібнодисперсним порошком олова.



SUMMARY. The kinetics and mechanism of the cathodic formation of tin hydrides and tin pulverization in sulfuric acid solutions in a concentration range of 1–6 N have been studied. The kinetic parameters of hydrogen evolution at a tin cathode: transfer coefficients  $\alpha_k$ , theoretical and experimental angular coefficients  $b_{\text{theor}}$  and  $b_{\text{exp}}$ , exchange currents  $i_0$ , hydrogen evolution overpotential  $\eta_{\text{H}_2}$  have been determined. The limiting hydrogen evolution overpotential has been determined to be  $\eta_{\text{H}_2}^0 = 0.300$  V, and activation energy values ( $E_a = 34.22$  kJ/mol) have been calculated from the temperature dependence of exchange currents, indicating the kinetic control of hydrogen evolution reaction rate. It has been shown that the formation of tin hydrides on hydrogen evolution at a tin cathode affects the angular coefficients  $b_{\text{exp}}$  of polarization curves. Experimental data on the formation of  $\text{SnH}_2$  and  $\text{SnH}_4$  in electrolysis at a tin electrode are given. The mechanism of reduction of hydrogen during the formation of tin hydrides is discussed.

1. Sreethawong Hammonton, Suzuki Yoshikazu // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. -2006. -**90**, № 14. -P. 2129—2140.
2. Juskenas R., Mockus Z., Kanapeckaitė S. // Electrochim. Acta. -2006. -**52**, № 3. -P. 928—935.
3. Маусума Тору // Metals and Technol. -1987. -**57**, № 7. -P. 24—25.
4. Аояма Тэцуро, Такахама Кэй // Ibid. -1987. -**57**, № 7. -P. 21—23.
5. De Bellefon A., Broskiewicz D., Bruera-Dawson R. // IEEE Trans. Nucl. Sci. -1988. -**35**, № 1. -Pt 1. -P. 73—77.
6. Belanger A., Vijn A.K. // Int. J. Hydrogen Energy. -1987. -**12**, № 4. -P. 227—233.
7. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // Электрохимия. -1972. -**8**, № 7. -С. 955—972.
8. Salzberg H.W. // J. Electrochem. Soc. -1953. -**100**. -P. 146.
9. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. -М.: Металлургия, 1975. -С. 295.
10. Херд Д. Введение в химию гидридов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1955. -С. 239.
11. Маккей К. Водородные соединения металлов. -М.:

- Мир, 1968. -С. 244.
12. Шмалько Ю.Ф., Маринин В.С., Умеренкова К.Р. Фазовые равновесия в системах водород—металлогидриды. -Харьков: Харьк. национ. ун-т, 2007.
13. Водород в металлах: В 2-т. / Под ред. Г. Альфельда, Й. Фелькля. -М.: Мир, 1981. -Т. 1, Основные свойства.
14. Пахомов Р.В. // Получение и анализ чистых веществ. -1977. -№ 2. -С. 11—15.
15. Юшин А.С., Кузьмичев А.И., Пахомов Р.В. // Там же. -1978, № 3. -С. 71—74.
16. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. -Л.: Химия, 1981.
17. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. -М.: Мир, 1980.
18. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954. -С. 250.
19. Kim J.J., Tryk D., Ametani T. // J. Electroanal. Chem. -1997. -**435**. -P. 31—37.
20. Озерянская В.В., Гутерман В.Е. // Электрохимия. - 2004. -**40**, № 7. -С. 872—879.
21. Озерянская В.В., Гутерман В.Е. // Там же. -2007. -**43**, № 12. -С. 1479—1486.
22. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. -М.: Наука, 1988. -С. 240.
23. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
24. Десятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. -М.: Наука, 1974. -С. 205.
25. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
26. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
27. Городынский А.В., Карасева Т.А., Матияевич А.М., Орешников В.Г. // Докл. АН СССР. -1987. -**295**, № 4. -С. 846—848.
28. Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. -М.: Наука, 1979.
29. Кристаллик Л.И. // Успехи химии. -1965. -**34**, №10. -С. 1831—1845.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.11.2010