

<sup>1</sup>Старший научный сотрудник, доктор технических наук, кафедра аналитической и физической химии; <sup>2</sup>студент химического факультета.  
ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

### Аннотация

*Изучен процесс электровосстановления цинка из водных растворов в присутствии сульфата натрия (0,5 моль/л) при мольном соотношении цинка к сульфатам  $1 \div 5$  к 100 в широкой области потенциалов. Показано, что сульфат натрия тормозит процесс разряда цинка при катодных потенциалах выше -950-1000 мВ (СВЭ). Экспериментальные данные и термодинамические расчеты свидетельствуют о восстановлении сульфатов до сульфитов при катодном восстановлении цинка в водных нейтральных растворах.*

**Ключевые слова:** Электровосстановление, потенциал, ток, цинк, поляризация.

**Keywords:** electroreduction, potential, current, zinc, polarization.

Исследованиям электроосаждения цинка из сульфатных растворов посвящено многочисленное число работ [1-5]. Публикация [1] изучали влияние поверхностно активных высокомолекулярных флокулянтов, имеющих различную величину и плотность заряда, на процесс электровосстановления цинка, используя результаты хронопотенциометрических данных и поляризационных кривых. В работе [2] проведен расчет токов обмена по результатам катодной поляризации при снятии хронопотенциометрических кривых. Изучено влияние на электрохимические процессы добавки анионного поверхностного активного вещества лигносульфоната. Показана возможность эффективного использования лигносульфоната в смеси с костным клеем в процессе электролиза цинка. Отмечено, что присутствующие в лигносульфонате реакционные сульфатные группы влияют на кривую поляризации цинка при потенциалах на 150-200 мВ выше равновесных.

В литературе практически отсутствуют данные электрохимических исследований с фоновыми растворами сульфата натрия, содержащего различные количества деполяризатора, в частности, катионов цинка в широком диапазоне катодных потенциалов. В тоже время влияние изменения концентрации цинка в растворе сульфата натрия на плотность тока, поляризацию, токи обмена, числа переноса и параметры диффузии деполяризатора вызывает большой интерес.

Целью настоящей работы было исследование катодной поляризации цинка в растворах сульфата натрия с получением сравнительных электрохимических параметров при разных концентрациях цинка.

Электровосстановление цинка проводили из сульфатного электролита, содержащего 0,005-0,025 моль/л  $\text{ZnSO}_4$  и 0,5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Хронопотенциометрические, потенцио и гальваностатические измерения, снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили без перемешивания электролита при комнатной температуре ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) на потенциостате-гальваностате IRC-Pro с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод (катод) выполнен из цинка площадью контакта с раствором 0,35  $\text{cm}^2$ , вспомогательный (анод) - из платиновой пластинки, электрод сравнения – хлорсеребряный.

В табл.1 приведены данные потенциостатических измерений величин потенциала и рассчитанные при этих потенциалах данные среднего за 30 сек параметров тока. Электрохимические исследования проведены отдельно для дистиллированной воды, раствора сульфата натрия и растворов сульфата цинка в фоновом растворе сульфата натрия. Показано, что с увеличением катодного потенциала во всех случаях происходит возрастание

тока. Однако с увеличением катодного потенциала с -980 до -1030 мВ видно снижение тока для растворов сульфата цинка, что объясняется влиянием фонового раствора сульфата натрия. Процесс отрицательного влияния фонового раствора усиливается с ростом отношения содержания сульфатов к содержанию цинка.

Таблица 1

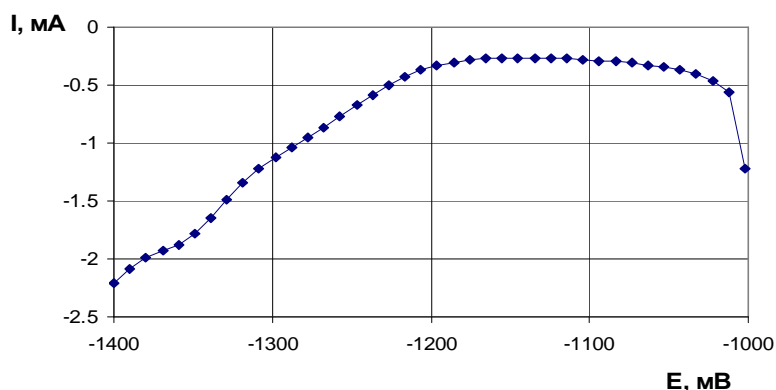
**Изменение тока с увеличением потенциала при потенциостатических измерениях  
(средние данные за 30 сек)**

E, -мВ (СВЭ)	Дистилли рованная вода	Раствор 0,5 моль/л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Концентрация цинка в растворе 0,5 моль/л Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
			0,005 моль/л	0,0125 моль/л	0,025 моль/л
			Ток, -мкА		
830	0	0	10,0	12,2	20,0
880	0	-	85,0	91,5	150,8
930	0	16,1	101,4	193,4	328,9
980	-	-	96,2	261,0	548,7
1030	0,5	40,2	96,9	221,0	499,2
1130	6,0	110,8	-	-	-

При снятии поляризационных кривых в области потенциалов от -1000 до -1400 мВ (СВЭ) видно (рис. 1), что ток разряда катионов цинка вплоть до потенциала -1170 до -1180 мВ заторможен. При дальнейшем повышении потенциала в отрицательную сторону ток возрастает за счет разряда на катоде как цинка, так и сульфатов.

Средние величины тока, снятые при потенциостатических исследованиях в диапазоне потенциалов от -880 до -1080 мВ приведены на рис.2. Средние токи, рассчитанные по пяти потенциалам через каждые 50 мВ в течение 30 с, а затем пять потенциалов еще дополнительно усреднялись. Из приведенных данных видно возрастание тока с увеличением цинка в фоновом электролите.

По данным гальваностатических измерений в диапазоне токов от 0 до -0,15 мА можно увидеть возрастание потенциала с уменьшением содержания цинка в фоновом растворе сульфата натрия (рис.3). Средние потенциалы рассчитывались из результатов, полученных при постоянных токах через каждые 0,05 мА за 30 сек, а затем пять средних результата еще усреднялись.



**Рис. 1. Поларизационная кривая для раствора 0,025 моль/л ZnSO<sub>4</sub> + 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развертки 5 мВ/с. По осям: (I, мА) – ток разряда; (E, мВ) – потенциал (СВЭ)**

Поларизационная кривая катодного разряда для раствора 0,5 моль/л раствора сульфата натрия при потенциале -1250 мВ (СВЭ) показала заметное возрастание плотности

тока с ростом катодного потенциала (рис. 4). Таким образом, при потенциалах достаточно выше равновесного стандартного электродного потенциала для цинка ( $E_0 = -763$  мВ) в растворах сульфата натрия может возникать высокий ток, связанный с процессами восстановления сульфатов до сульфитов в нейтральных водных растворах. В соответствии с данными для электродных процессов в водных нейтральных средах протекает реакция восстановления сульфатов (1), стандартный электродный потенциал которой составляет ( $E_0 = -0,93$  В).

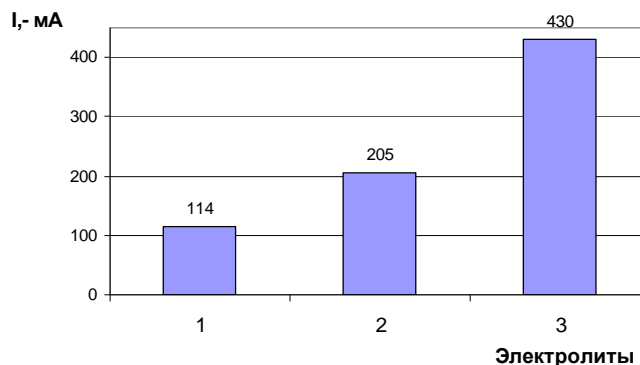
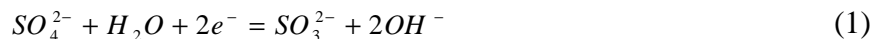
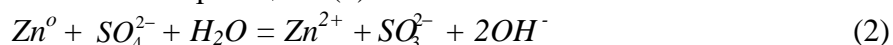


Рис. 2. Изменение тока с ростом концентрации цинка в растворе сульфата натрия при гальваностатических исследованиях (средние данные при потенциалах от -830 до -1030 мВ. По осям: (**I, -mA**) – ток разряда; электролиты: **1** - 0,005 моль/л  $ZnSO_4$  + 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$ ; **2** - 0,0125 моль/л  $ZnSO_4$  + 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$ ; **3** - 0,025 моль/л  $ZnSO_4$  + 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$

В тоже время при катодном разряде цинка в фоновом растворе сульфата натрия нельзя исключать реакцию (2), которая протекает при более положительных потенциалах (расчетная  $E_0 = -160$  мВ). При этом сульфатная группа может реагировать со свежееосажденным цинком, уменьшая токи разряда, что и можно наблюдать на рис.1 в области потенциалов от -1000 до -1200 мВ. Учитывая, что ускорение восстановления сульфатной группы начинается после -1200 мВ (СВЭ) (рис.4), то замедление разряда цинка до потенциалов -1200 мВ можно связать с реакцией (2).



Таким образом, термодинамические данные и расчеты свидетельствуют о возможном восстановлении сульфатов до сульфитов при катодном восстановлении цинка в водных нейтральных растворах.

Для электролитов с различным содержанием цинка в фоновом растворе сульфата натрия были рассчитаны токи обмена, числа переноса и скорости диффузии деполяризатора. Токи обмена и числа переноса рассчитывали по уравнению Тафеля (3), используя данные гальваностатических исследований при токах разряда, исключая влияния сульфатов на восстановление цинка.

$$\eta_k = \frac{2,3RT}{\alpha_k zF} \lg i_o - \frac{2,3RT}{\alpha_k zF} \lg |i_k| \quad (3)$$

где:  $\alpha_k$  – число переноса;  $i_o$  и  $i_k$  – соответственно, ток обмена и катодный ток;  $\eta_k$  – перенапряжение.

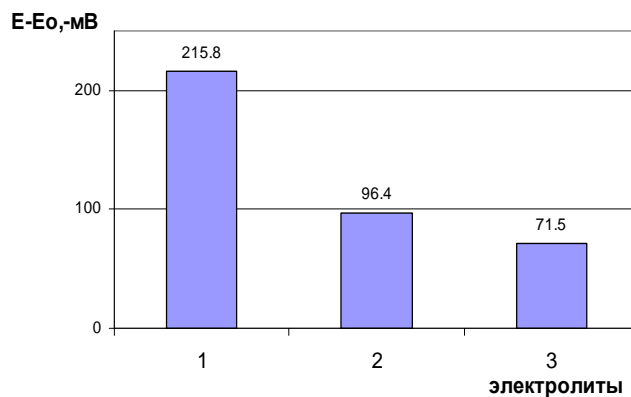


Рис. 3. Изменение потенциала с ростом концентрации цинка в растворе сульфата натрия при гальваностатических измерениях (в области тока от 0 до -0,15 мА). По осям: (E-E₀, -мВ) – поляризация; электролиты: **1** - 0,005 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄; **2** - 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄; **3** - 0,025 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄

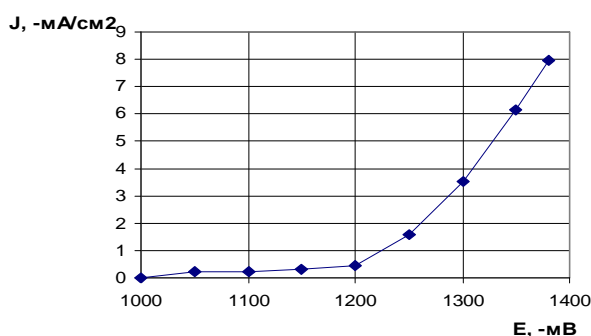


Рис. 4. Поляризационная кривая в динамическом режиме для раствора сульфата натрия. Скорость развертки 5 мВ/с. По осям: (J, -мкА) – плотность тока разряда; (E, -В) – потенциал (СВЭ)

Скорость диффузии рассчитывали по известному уравнению [6, 131], описывающему ток пика, который является характеристической величиной в хроновольтамперометрическом методе (рис.5), когда лимитирующей стадией является диффузия активного вещества:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{1,5} \cdot S \cdot D^{0,5} \cdot C \cdot V^{0,5}, \quad (4)$$

где: ток пика  $I_p$  в амперах;  $n$  - число электронов, обмениваемых в элементарном процессе;  $S$  - площадь электрода в  $\text{см}^2$ ;  $D$  – коэффициент диффузии деполяризатора в  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $C$  - концентрация активного вещества в объеме раствора, моль/ $\text{см}^3$ ;  $V$  – скорость изменения потенциала, В/с. Величина концентрации ( $C$ ) нами были заменена на активность, используя коэффициенты активности, приведенные в монографии [7, 475 ].

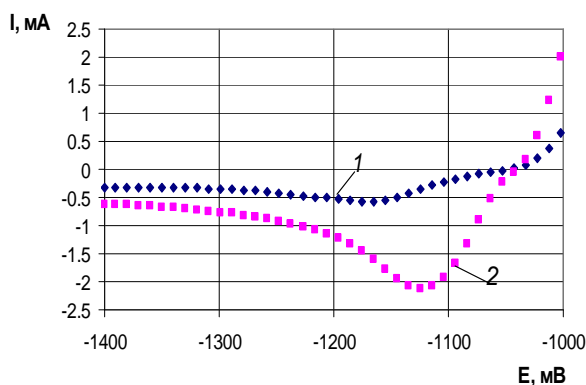


Рис. 5. Поляризационные кривые в динамическом режиме. Скорость развертки 50 мВ/с. 1 – для электролита 0,005 моль/л  $ZnSO_4$  + 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$ ; 2 - для электролита 0,0125 моль/л  $ZnSO_4$  + 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$ . По осям: (I, мА) – ток разряда; (E, мВ) – потенциал (Ag/AgCl)

В табл.2 приводятся данные токов обмена, чисел переноса и скорости диффузии. Как видно из приведенных данных с повышением содержания цинка в электролите возрастает ток обмена и коэффициент диффузии и уменьшается число переноса. Снижение числа переноса практически до нуля свидетельствует об исключении из процесса миграционной составляющей разряда цинка.

Таблица 2

**Расчетные данные электрохимических параметров процесса разряда цинка из трех составов электролита**

Электролиты	Ток обмена, $i_o$ $\cdot 10^{-4}$ А/см <sup>2</sup>	Число переноса, $\alpha_k$	Коэффициент диффузии, $\cdot 10^{-5}$ см <sup>2</sup> /с
0,005 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л $Na_2SO_4$	1,39	0,07	1,68
0,0125 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л	1,44	0,91	5,32
0,025 моль/л $ZnSO_4$ + 0,5 моль/л $Na_2SO_4$	1,58	1,0	9,17

**Закключение.** Получены данные влияния состава электролита, включающего сульфат цинка и натрия в мольном соотношении 1÷5 к 100 при содержании фонового раствора 0,5 моль/л, на основные параметры электрохимического процесса: величины тока разряда деполяризатора и поляризации, ток обмена и числа переноса. Показано торможение процесса разряда цинка сульфатами натрия при катодных потенциалах выше -950-1000 мВ (СВЭ). Экспериментальные данные и термодинамические расчеты свидетельствуют о восстановлении сульфатов до сульфитов при катодном восстановлении цинка в водных нейтральных растворах. До потенциалов -1200 мВ (СВЭ) протекает реакция окисления свежесаженного цинка сульфогруппой. Отмечено, что с увеличением содержания сульфата цинка с 0,005 до 0,025 моль/л в фоновом растворе сульфата натрия возрастает величины тока разряда цинка, ток обмена и скорость диффузии деполяризатора, а число переноса снижается.

### Литература

1. А.В. Колесников - Влияние флокулянтов на электровосстановление цинка из сульфатных растворов // Вестник СГТУ. - 2014. - № 3(76). - С.47-52.
2. А.В. Колесников - Исследования причин эффективного использования лигносульфонатов в электролизе цинка // Бутлеровские сообщения. - 2014. - Т.40. - № 12. - С.110-116.
3. А.В. Колесников, Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов - Влияние органических веществ на процессы цементации и электролиза цинка // Цветные металлы. - 2006. - № 8. - С. 24-28.
4. И.В. Минин, Н.Д. Соловьева. - Кинетика электровосстановления цинка из сульфатного электролита в присутствии добавок ПАВ // Вестник СГТУ. - 2013. - № 1 (69). - С.57-62.
5. Г.И. Медведев, Е.А. Янчева - Исследование кинетики процесса электроосаждения цинка из сернокислых электролитов в присутствии продуктов конденсации и буферизирующих добавок // Электрохимия. - 1991. - № 10. - С.1231-1235.
6. З. Галюс - Теоретические основы электрохимического анализа. - М.: Мир. - 1974. - 552 с.
7. Г.И. Баталин - Сборник примеров и задач по физической химии // Изд-во Киевского университета - 1960. - С.475. - 548 с.