

УДК 546.682

ПРОЦЕССЫ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ ИНДИЯ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© М.К. Наурызбаев, А.П. Курбатов, Б.Д. Буркитбаева,
А.М. Аргимбаева, Г.С. Рахымбай, Р.Ж. Джуманова

Ключевые слова: индий; разряд-ионизация; электролиз; плотность тока; скорость развертки; диффузионный режим; сульфат индия; электродный процесс; потенциал.

Определены электрохимические характеристики процессов осаждения и растворения индия в сульфатных растворах с использованием метода циклической вольтамперометрии. Изучено влияние интервала поляризации и скорости развертки потенциала на протекающие в системе электрохимические реакции. Установлено, что процессы, протекающие при разряде-ионизации индия в сульфатных растворах, имеют стадийный характер. Изучение влияния скорости развертки потенциала на электрохимическое поведение индия показало увеличение токов пиков и сдвиг потенциалов для катодного процесса в сторону отрицательных значений, а для анодного – в сторону положительных значений. Это указывает на необратимый характер исследуемых электродных процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых отраслей науки, техники и промышленности невозможно без прогресса в области электроники, уровень и темпы развития которой в значительной степени определяются достижениями в области получения высокочистых материалов, синтезируемых из исходных сверхчистых металлов и металлоидов. К таким металлам относится и высокочистый индий, который обладает рядом специфических свойств, позволяющих широко использовать его в полупроводниковой промышленности. В связи с тем, что наиболее перспективными методами рафинирования индия являются электрохимические методы, детальное исследование электрохимических процессов на границе раздела фаз металл-электролит дает возможность подобрать оптимальные условия очистки чернового индия.

Исследованию процессов, протекающих при рафинировании индия в различных электролитах, посвящено значительное количество публикаций, монографий и обзоров [1–4]. Тем не менее, важность проблемы и сложность интерпретации полученных результатов требуют расширения арсенала экспериментальных методов, которые позволят получить дополнительную информацию о сопутствующих процессах и промежуточных продуктах электродных реакций.

Практический интерес представляют процессы рафинирования индия в водных растворах с твердыми электродами ввиду экологической безопасности и возможности отделения большого числа примесей, содержащихся в черновом индии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, связанных с изучением электрохимического поведения индия в сульфатных электролитах на платиновом электроде. В ходе работы варьировались

следующие параметры: интервал потенциалов и скорость развертки потенциала.

В качестве рабочего и вспомогательного электродов были использованы платиновые электроды, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Электрохимические измерения проводились на потенциостате – гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процессов, протекающих в выбранной системе, был использован метод циклической вольтамперометрии. Циклические поляризационные кривые, полученные в электролите концентрацией 0,025 моль/л при различных скоростях развертки, свидетельствуют о протекании нескольких электродных процессов (рис. 1). Для полной характеристики протекающего электродного процесса разряда-ионизации

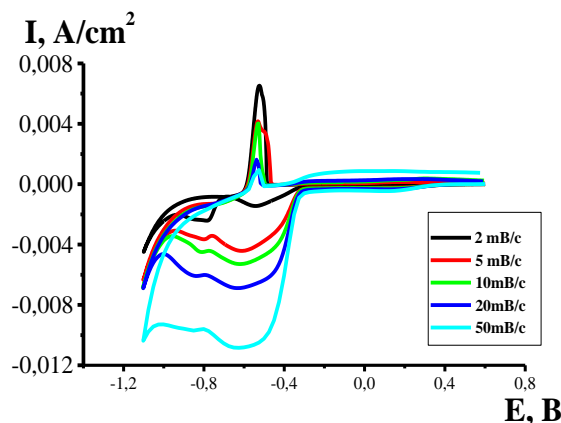


Рис. 1. Циклические поляризационные кривые при различных скоростях развертки потенциала, 0,025 моль/л $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$

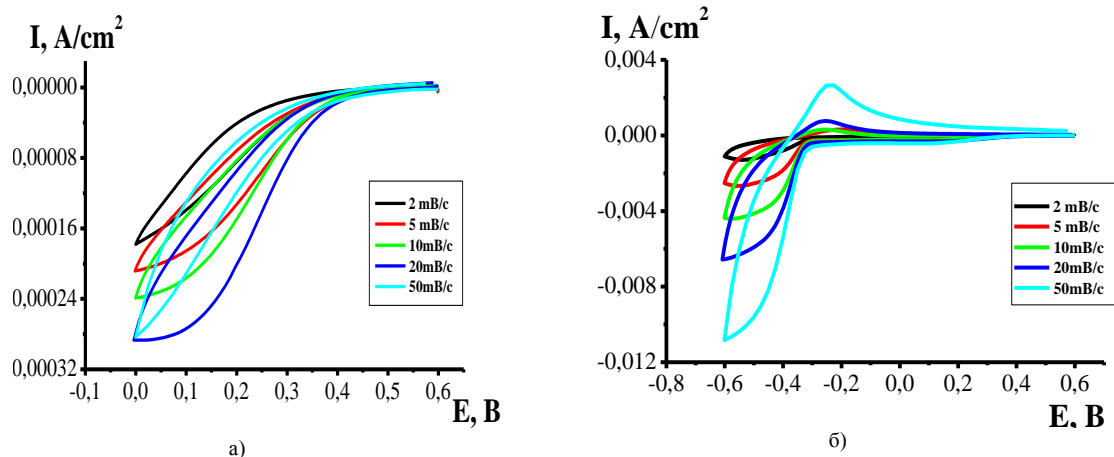


Рис. 2. Циклические поляризационные кривые при разных скоростях развертки потенциала, 0,025 моль/л $In_2(SO_4)_3$: а) в области потенциалов первой волны (от 0,6 до 0,0 В); б) в области потенциалов второй волны (от 0,6 до -0,6 В)

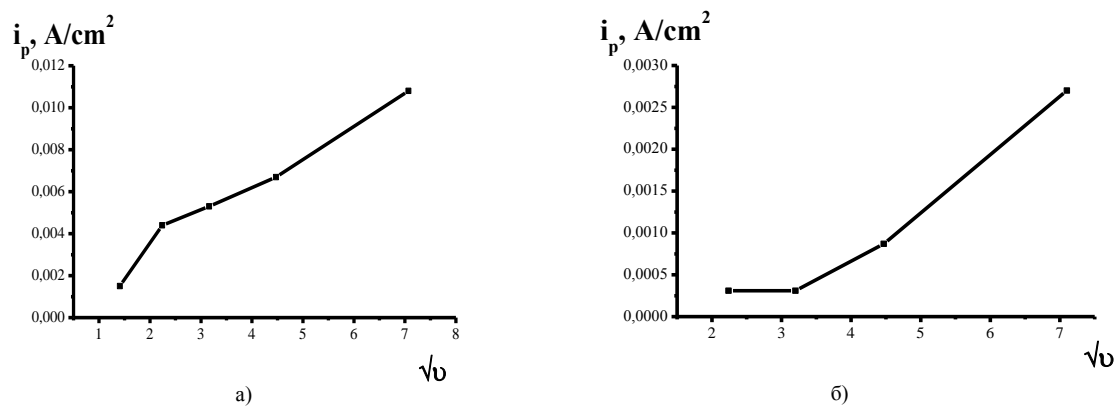


Рис. 3. Зависимость плотности тока при $E = -0,6$ В катодных (а) и при $E = -0,25$ В анодных (б) пиков второй волны от \sqrt{v} , где v – скорость развертки потенциала, 0,025 моль/л $In_2(SO_4)_3$

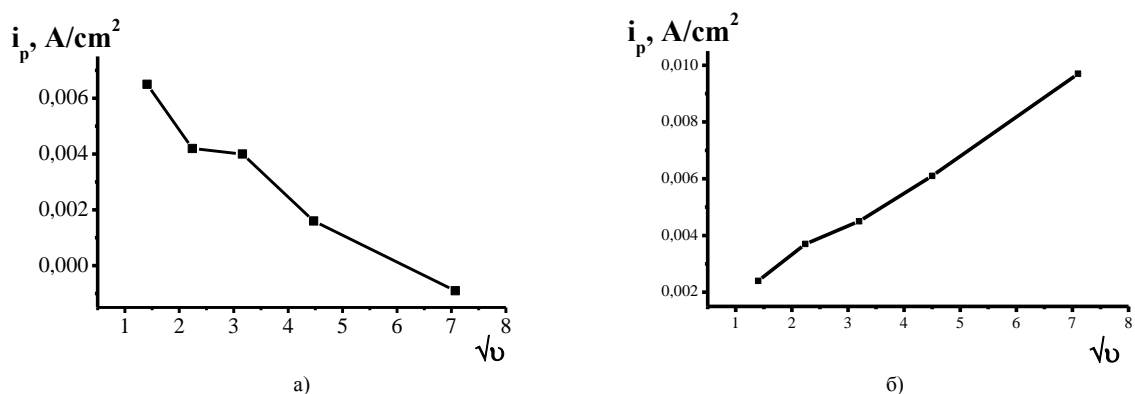
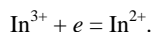


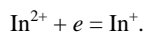
Рис. 4. Зависимость плотности тока при $E = -0,85$ В катодных (а) и при $E = -0,5$ В анодных (б) пиков второй волны от \sqrt{v} , где v – скорость развертки потенциала, 0,025 моль/л $In_2(SO_4)_3$

индия в сульфатных электролитах изучено влияние скорости развертки потенциала на ход циклических вольтамперограмм, и варьировался диапазон потенциалов. На вольтамперограммах отчетливо наблюдаются три волны (рис. 1, 2).

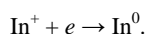
В области потенциалов (0,35–0,15) В (отн. нас. х. с. э.) наблюдается первая волна (рис. 2а), которая может быть отнесена к процессу образования двухвалентного индия:



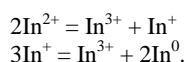
Вторая волна (рис. 2б) выражена в области потенциалов $(-0,35 - (-0,5))$ В, причем с увеличением скорости развертки происходит смещение потенциала в катодную область. По всей видимости, наличие этой волны объясняется протеканием одноэлектронного процесса с образованием одновалентного индия:



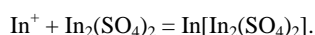
Потенциал третьего катодного пика в зависимости от скорости развертки меняется в интервале $(-0,78$ В) до $(-0,85$ В). Его появление обусловлено протеканием реакции:



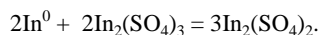
Одновременно в прикатодном слое возможно протекание реакций диспропорционирования [5–7]:



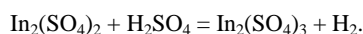
Одновалентный индий может вступать в реакцию взаимодействия с компонентами раствора с образованием комплекса:



Из литературы [3] известно, что в сернокислых растворах при контакте металлического индия с трехвалентным индием может протекать реакция:



Кроме этого, ионы In^{2+} являются сильными восстановителями и склонны вступать в реакцию с ионами водорода:



При рассмотрении анодной ветви вольтамперной кривой отчетливо прослеживается пик окисления, относящийся к процессу $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{+}$. Для второй стадии окисления наблюдается пик, отчетливо проявляющийся при больших скоростях развертки. Третья стадия окисления индия наблюдается в виде слабо выраженной волны.

Для установления природы лимитирующей стадии процесса был проведен анализ зависимости токов пиков от скорости развертки потенциала. Для второй волны была получена прямолинейная зависимость катодного тока пика от скорости развертки потенциала (рис. 3а), что однозначно указывает на диффузионную природу процесса. Это еще раз подтверждает стадийное протекание процесса. Для анодного процесса подобная зависимость искажена, особенно сильно при малых скоростях развертки (рис. 3б). Это может быть связано со сложностью процесса анодного растворения.

Анализ поляризационной кривой для определения природы лимитирующей стадии был осуществлен и для третьей стадии катодного процесса. Полученные зависимости приведены на рис. 4а. Из них следует, что волна также имеет диффузионную природу.

Анализ влияния скорости развертки потенциала на ход циклических вольтамперограмм показал, что с

повышением величины скорости развертки наблюдается рост тока пиков, а их потенциал сдвигается в сторону отрицательных значений для катодного процесса и в положительном направлении – для анодного процесса, что ведет к росту разности потенциалов восстановления и окисления для одной и той же реакции. Это однозначно указывает на необратимость электродного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования электрохимического поведения индия в сульфатных электролитах показали, что процессы разряда-ионизации индия в сульфатных растворах имеют стадийный характер и протекают по одноэлектронному механизму. Определены области потенциалов наблюдаемых катодных и анодных волн и пиков. Изучено влияние скорости развертки и интервала исследуемых потенциалов на ход и характеристики реакций восстановления и окисления индия на платиновом электроде. Из поляризационных измерений обнаружен сдвиг потенциалов катодных волн и пиков в сторону отрицательных значений и смещение анодных волн и пиков в сторону положительных значений потенциалов. Это свидетельствует о том, что процессы имеют необратимый характер. Исходя из влияния скорости развертки потенциала на токи разряда-ионизации индия, сделан вывод о диффузионной природе протекающих стадий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Назибин С.Н., Чабаненко Е.И. Электрохимическое рафинирование индия в водных растворах с твердыми электродами // Высококачественные вещества. 1996. № 5. С. 30-45.
2. Козин В.Ф., Омельчук А.А. Кинетика и механизм образования ионов одновалентного индия в системе $\text{In}^0\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-In}_2\text{SO}_4$ // Цветная металлургия. 2006. № 2. С. 45-50.
3. Козин В.Ф., Близинок А.В. Изучение электрохимического поведения индия в системе $\text{In}^0\text{-In}_2(\text{SO}_4)_3$ методом тонкослойного электролиза // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2005. № 3. С. 28-32.
4. Кобранд Е.Е., Курдюмова Т.А., Козин Л.Ф. Исследование электрохимического поведения индия в сернокислых растворах импедансным методом // Украин. хим. журнал. 1977. № 4. С. 358-362.
5. Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. Кинетика и механизм электрохимического окисления ионов In^{+} при анодном растворении индия // Электрохимия. 1984. Т. 20. Вып. 9. С. 1159-1164.
6. Шека И.А., Козин В.Ф. Влияние природы солей на кинетику образования ионов одновалентного индия в системе $\text{In}^0\text{-In}^{3+}\text{-Me}^{n+}\text{-H}_2\text{O}$ // Украинский химический журнал. 1973. Т. 41. № 1. С. 10-16.
7. Шека И.А., Козин В.Ф. Изучение кинетики образования ионов одновалентного индия и равновесия в системе $\text{In}^0\text{-InCl}_3\text{-ZnCl}_2$ // Украинский химический журнал. 1975. Т. 41. № 8. С. 787-792.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Nauryzbayev M.K., Kurbatov A.P., Burkitbayeva B.D., Argimbayeva A.M., Rakhymbai G.S., Dzhumanova R.Z. PROCESSES OF DISCHARGE IONIZATION OF INDIUM AT PLATINUM ELECTRODE IN SULFATE SOLUTIONS

Electrochemical characteristics of deposition and dissolution of Indium in sulfate solutions using the method of cyclic voltammetry are defined. The effect of the polarization of the interval and sweep speed capacity at the place in the system of electrochemical reactions is studied. It is established that the processes occurring in the discharge-ionization of indium sulfate solutions have a stage character. The study of the influence of the potential sweep rate on the electrochemical behavior of indium showed an increase in current peaks and the shift of the potentials for the cathode process to negative values, and for the anode – towards positive values. This shows the irreversible nature of the test electrode processes.

Key words: Indium; discharge ionization; electrolysis; current density; scanning speed; diffusion mode; sulfate Indium; electrode process; potential.