

УДК 546.682

Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева\*, Г.С. Рахымбай, Р.Ж. Джуманова, Д.Б. Тухметова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: Akmaral.Kuvancheva@kaznu.kz

**Электрохимическое поведение индия в сульфатных растворах**

В данной работе были 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.

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

B.D. Burkitbaeva, A.M. Argimbaeva, G.S. Rakhymbay, R.Zh. Dzhumanova, D.B. Tukhmetova

**Electrochemical behavior of indium in sulfate solutions**

Electrochemical characteristics of deposition and dissolution of indium in sulfate solutions using the method of cyclic voltammetry were determined. The effect of the polarization of the interval and scan rate at electrochemical reactions which occur in the system was studied. It is established that the processes occurring in the discharge-ionization of indium in sulfate solutions have phasic character. The study of the influence of the potential scan rate on the electrochemical behavior of indium showed an increase in current peaks and the shift of the potentials for the cathodic process to negative values, and for the anode – towards positive values. This indicates the irreversible character of the electrode processes.

**Keywords:** indium, discharge-ionization, current density, scan rate, diffusion control, sulfate of indium, electrode process, potential.

Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Г.С. Рахымбай, Р.Ж. Джуманова, Д.Б. Тухметова

**Сульфат ерітінділеріндегі индийдің электрохимиялық күйі**

Берілген жұмыста циклдік вольтамперометрия әдісін қолданумен сульфат ерітінділеріндегі индийдің тұну және еру үдерістерінің электрохимиялық сипаттамалары анықталды. Жүйеде өтетін электрохимиялық реакцияларға поляризация интервалы мен потенциал берілу жылдамдығының әсері зерттелді. Сульфат ерітінділерінде индийдің разрядталу-иондануы кезінде өтетін процестер сатылы сипатта болатындығы орнатылды. Индийдің электрохимиялық күйіне потенциалдың берілу жылдамдығының әсерін зерттеу шың токтарының жоғарылауын және катодты үрдіс үшін потенциалдардың теріс мәндер аймағына қарай, ал анодты үдеріс үшін оң мәндер аймағына қарай ығысуын көрсетті. Бұл зерттелетін электродты үдерістердің қайтымсыз сипатын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** индий, разрядталу-иондану, электролиз, ток тығыздығы, потенциалдың берілу жылдамдығы, диффузиялық режим, индий сульфаты, электродты процесс, потенциал.

**Введение**

Известны промышленные методы получения индия электролизом, основанные на применении сульфатных электролитов. Поэтому изучение электрохимического поведения индия в сульфатных электролитах представляет собой научный и практический интерес.

Исследованиям в этой области посвящено некоторое количество публикаций. Однако сложность протекающих процессов, требует дополнительных экспериментальных результатов.

В работе [1] изучены кинетика и механизм образования одновалентного индия в сульфатных электролитах с использованием оптического ме-

тогда, обратного йодометрического титрования, а также спектрофотометрии продуктов реакции. Электрохимические процессы сопровождаются образованием соединений индия низших степеней окисления. Разряд-ионизация индия протекают стадийно по одноэлектронному механизму:



Установлено, что устойчивость ионов  $\text{In}^+$  в сернокислых растворах зависит от содержания трехвалентного индия, температуры и кислотности раствора. Показано, что при контакте металлического индия с ионами  $\text{In}^{3+}$  формируются соединения  $\text{In}_2\text{SO}_4$ .

Авторами работы [2] было проведено изучение электрохимического поведения индия в системе  $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  методом тонкослойного электролиза. Полученные циклические вольтамперограммы, снятые на платиновых электродах свидетельствуют о том, что процесс восстановления индия протекает по стадийному механизму.

Кобранд Е.Е. и др. [3] исследовали кинетику и механизм электродных реакций индия в сернокислых растворах и провели сравнение адсорбционных свойств индиевого электрода в хлоридных, бромидных и сернокислых электролитах. Из сопоставления полученных величин установлено, что наибольший вклад в общий импеданс исследуемого электродного процесса в сернокислых растворах вносит диффузия участвующих в электрохимической реакции ионов  $\text{In}^+$ . Влияние аниона, следовательно сказывается лишь на соотношении скоростей отдельных стадий процесса разряда-ионизации индия, не изменяя его механизма.

В работах [4-6] показано, что при катодном восстановлении и анодном растворении индия по электрохимической стадии образуются лишь ионы  $\text{In}^+$ . Конечные продукты электродных процессов ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{In}^0$ ) являются результатом химической реакции диспропорционирования одновалентного индия:



На поверхности индиевого электрода при протекании вышеуказанной реакции образуются тонкодисперсные кристаллы металлического индия, которые увеличивают истинную поверхность электрода, и тем самым, являются причиной большой емкости двойного слоя.

## 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 – хлорсеребряный 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 (рисунок 1). Для полной характеристики протекающего электродного процесса разряда-ионизации индия в сульфатных электролитах изучено влияние скорости развертки потенциала на ход циклических вольтамперограмм и варьировался диапазон потенциалов. На вольтамперограммах отчетливо наблюдаются три волны (рисунки 1, 2).

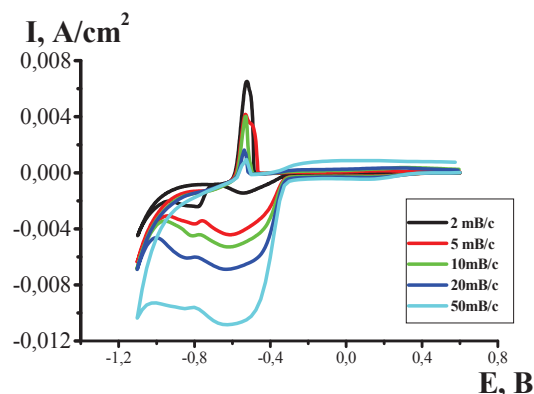
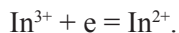


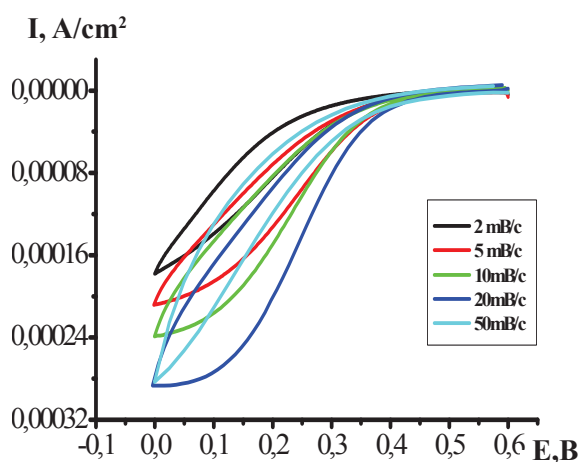
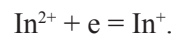
Рисунок 1 – Циклические поляризационные кривые при различных скоростях развертки потенциала, 0,025 моль/л  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$

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

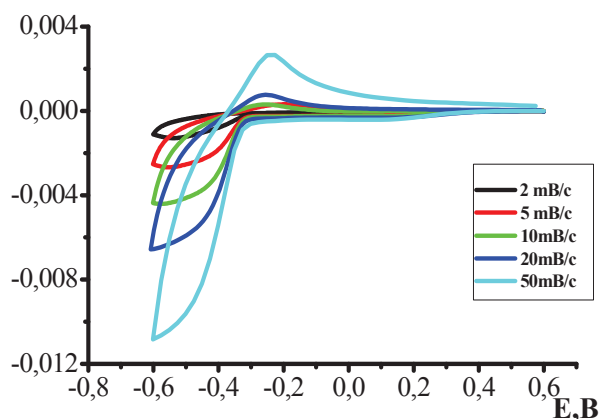


Вторая волна (рисунок 2,б) выражена в об-

ласти 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:



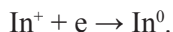
а)



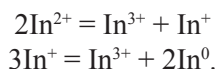
б)

**Рисунок 2** – Циклические поляризационные кривые при разных скоростях развертки потенциала, 0,025 моль/л  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , а) в области потенциалов первой волны (от 0,6В до 0,0 В); б) в области потенциалов второй волны (от 0,6В до -0,6В)

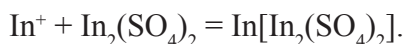
Потенциал третьего катодного пика в зависимости от скорости развертки меняется в интервале (-0,78 В) до (-0,85В). Его появление обусловлено протеканием реакции:



Одновременно в прикатодном слое возможно протекание реакций диспропорционирования [4-6]:



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



Из литературы [2] известно что в сернокислых растворах при контакте металлического индия с трехвалентным индием может иметь реакция :



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



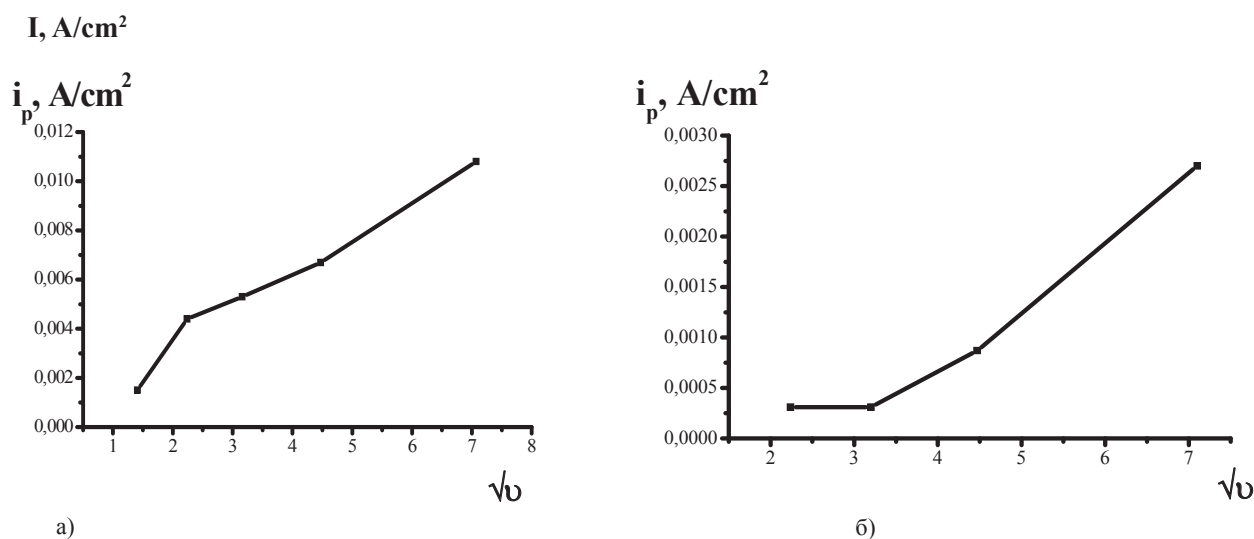
При рассмотрении анодной ветви вольт-амперной кривой отчетливо прослеживается пик окисления относящийся к процессу  $\text{In}^0 \rightarrow \text{In}^{+}$ . Для второй стадии окисления наблюдается пик, отчетливо проявляющийся при больших скоростях развертки. Третья стадия окисления

индия наблюдается в виде слабо выраженной волны.

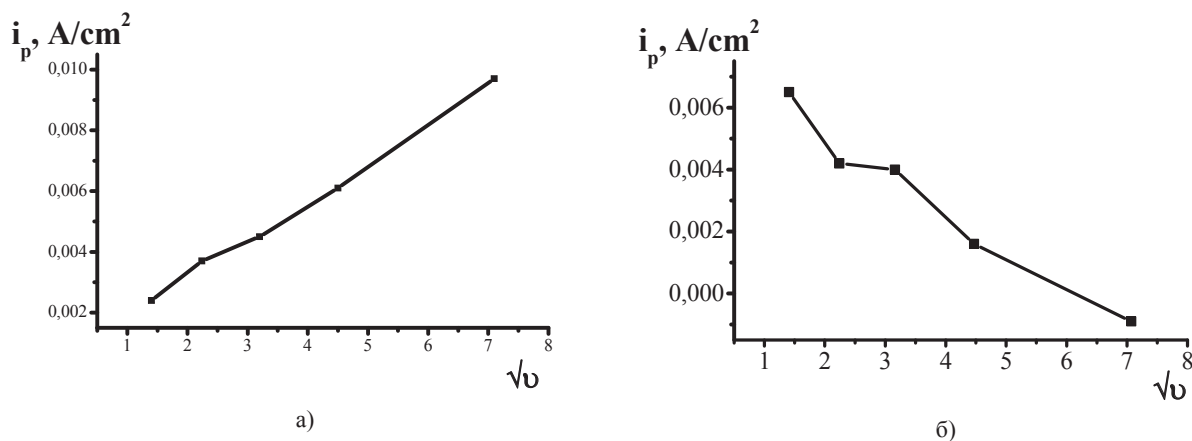
Для установления природы лимитирующей стадии процесса, был проведен анализ зависимости токов пиков от скорости развертки потенциала. Для второй волны была получена прямолинейная зависимость катодного тока пика от скорости развертки потенциала (рисунок 3,а), что однозначно указывает на диффузионную природу процесса. Это еще раз подтверждает стадийное протекание процесса. Для анодного

процесса подобная зависимость искажена, особенно сильно при малых скоростях развертки (рисунок 3,б). Это может быть связано со сложностью анодного растворения.

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



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



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

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 положи-

тельном 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 потенци-

алов 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 протекаемых стадий.

### Литература

- 1 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.
- 2 Козин В.Ф., Близнюк А.В. Изучение электрохимического поведения индия в системе  $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  методом тонкослойного электролиза // Цветная металлургия. – 2005. – № 3. – С. 28-32.
- 3 Кобранд Е.Е., Курдюмова Т.А., Козин Л.Ф. Исследование электрохимического поведения индия в сернокислых растворах импедансным методом // Украинский химический журнал. – 1977. – № 4. – С. 358-362.
- 4 Munoz A.G., Bessone J.B. Cathodic Behavior of In in aqueous sodium chloride solutions // *Electrochimica Acta*. – 1998. – Vol. 43, № 14-15. – P. 2033-2040.
- 5 Saidman S. B., Bessone J. B. Anodic behaviour of indium in sodium chloride solutions // *Electrochimica Acta*. – 1991. – Vol. 36, № 14. – P. 2063-2067.
- 6 Munoz A.G., Bessone J.B. Effects of different anions on the electrochemical behavior of In // *Electrochimica Acta*. – 1998. – Vol. 43, № 9. – P. 1067-1075.

### References

- 1 Kozin V.F., Omelchuk A.A. Kinetics and mechanism of formation of ions of monovalent indium in the system  $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{In}_2\text{SO}_4$ . [*Kinetika i mekhanizm obrazovaniya ionov odnovalentnogo indiya v sisteme  $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{In}_2\text{SO}_4$* ]. *Tsvetnaya metallurgiya – Non-ferrous metallurgy*, 2006, no 2. P. 45-50.
- 2 Kozin V.F., Bliznyuk A.V. The study of the electrochemical behavior of indium in the system  $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  by the method of thin-layer electrolysis. [*Izuchenie elektrokhimicheskogo povedeniya indiya v sisteme  $\text{In}^0 - \text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  metodom tonkosloinogo elektroliza*]. *Tsvetnaya metallurgiya – Non-ferrous metallurgy*, 2005, no 3. P. 28-32.
- 3 Kobrand E.E., Kurdyumova T.A., Kozin L.F. The study of the electrochemical behavior of indium in sulfuric acid solutions by the impedance method. [*Issledovanie elektrokhimicheskogo povedeniya indiya v sernokislykh rastvorakh impendansnym metodom*]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian chemical journal*, 1977, no 4. P. 358-362.
- 4 Munoz A.G., Bessone J.B. Cathodic Behavior of In in aqueous sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 1998, 43 (14) 15. P. 2033-2040.
- 5 Saidman S. B., Bessone J. B. Anodic behaviour of indium in sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 1991, 36 (14). P. 2063-2067.
- 6 Munoz A.G., Bessone J.B. Effects of different anions on the electrochemical behavior of In. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(9). P. 1067-1075.