

УДК 546.682

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

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

*E-mail: gulmira-15@mail.ru

Вольтамперометрия индия в сульфатных электролитах

Изучено электрохимическое поведение индия на стеклоуглеродном электроде в сульфатных растворах. Выявлено влияние различных факторов (температура, скорость развертки, гидродинамические условия, концентрация электролита) на процессы разряда-ионизации индия. Установлено, что протекающие процессы имеют стадийный характер. Из циклических поляризационных кривых рассчитана оценочная величина выхода индия по току.

Ключевые слова: индий, стеклоуглерод, разряд-ионизация, электролиз, электродный процесс, потенциал.

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

Voltammetry of indium in sulfate electrolytes

The electrochemical behavior of indium on glassy carbon electrode in sulfate solution was studied. The influence of various factors (temperature, sweep rate, the hydrodynamic conditions, the concentration of the electrolyte) on the processes of discharge-ionization of indium was defined. It was established that the occurring processes have phasic character. From cyclic polarization curves value of indium on output current was calculated.

Keywords: indium, glassy carbon, discharge-ionization, electrolysis, electrode process, potential.

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

Сульфатты электролиттердегі индийдің вольтамперометриясы

Сульфатты ерітінділерде шыны көміртек электродында индийдің электрохимиялық күйі зерттелінді. Индийдің разрядталу-иондану процестеріне әртүрлі факторлардың әсері (температура, потенциал берілу жылдамдығы, гидродинамикалық жағдай, электролит концентрациясы) анықталды. Өтетін процестердің сатылы сипатта болатындығы орнатылды. Циклдік поляризациялық қисықтардан индийдің ток бойынша шығымының бағалау шамасы есептелінді.

Түйін сөздер: индий, шыны көміртек, разрядталу-иондану, электролиз, электродты процесс, потенциал.

Введение

При электроосаждении индия применяются различные электролиты, но наибольшее распространение получили сернокислые, вследствие их стабильности и простоты состава.

В литературе представлены работы по изучению электрохимического поведения индия на платиновом и ртутном электродах [1,2]. В работе [3] изучено влияние рН растворов на электроосаждение индия из сернокислых электролитов: снижение рН вызывает сдвиг катодного потенциала в сторону отрицательных значений, что,

по-видимому, обусловлено разрядом образующихся в растворе ионов $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$.

Для расширения представлений о механизме электрохимического поведения индия в сернокислых электролитах авторы данной работы исследовали процессы разряда-ионизации индия на стеклоуглеродном электроде. Выбор этого электрода обусловлен его химической стойкостью и широкой областью рабочих потенциалов.

Эксперимент

Электрохимические измерения проведены в

потенциостатическом режиме на приборе потенциостат IPC-рго в растворах $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ различной концентрации (0,1М, 0,25М, 0,5 М). Фоновым электролитом служил раствор сульфата натрия. Площадь рабочего стеклоуглеродного электрода составляла $0,088 \text{ см}^2$, в качестве вспомогательного электрода использована платина, хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения. Поверхность рабочего электрода перед каждым измерением подвергалась механической обработке с использованием наждачной бумаги М10/Р-0 и суспензии оксида алюминия. Чистота использованных реактивов соответствовала марке «х.ч.».

Результаты и обсуждение

Циклические вольтамперограммы разряда-ионизации индия в растворе сернокислого электролита на стеклоуглеродном электроде

свидетельствуют о протекании нескольких электродных процессов (рисунок 1). При потенциале 0,35В (отн. нас.х.с.) наблюдается первая волна, которая может быть отнесена к процессу образования двухвалентного индия:



Вторая волна проявляется при потенциале -0,5В и соответствует процессу:

Третий катодный пик начинается при потенциале (-0,8В) и обусловлен протеканием следующей реакции:

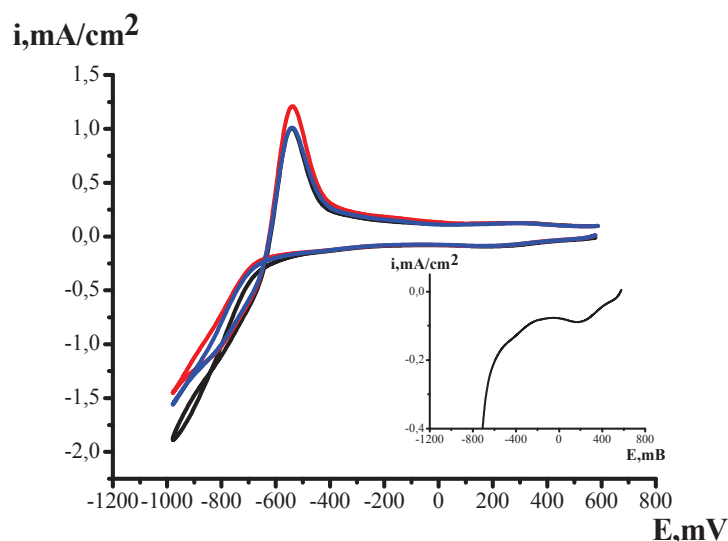


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы разряда-ионизации индия в растворе 0.1 М $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $V = 10 \text{ мВ/с}$

Известно [4], что полное восстановление ионов индия происходит в области потенциалов, где сопряженно идет разряд ионов водорода. Об этом свидетельствуют полученные экспериментальные данные (рисунок 1).

Анодная часть цикла характеризуется наличием 3-х пиков окисления при следующих потенциалах: I – (-0,56В), II – (-0,06В), III – (0,33 В). Для детального исследования этих процессов варьировали скорость наложения потенци-

ала, гидродинамический фактор, температуру и концентрацию электролита.

Анализ влияния скорости развертки потенциала (рисунок 2) на ход циклических вольтамперограмм показал, что с повышением величины скорости развертки наблюдается сдвиг области потенциалов для второй и третьей стадий катодного процесса в сторону отрицательных значений и смещение потенциала первой и второй стадий анодного процесса в сторону положительных зна-

чений. Это объясняется необратимостью этих стадий. Потенциалы первой волны катодного восстановления и третьего анодного пика практически совпадают ($E_k=0,34\text{В}$, $E_a=0,33\text{В}$), что указывает на обратимость этой стадии процесса разряда-ионизации индия. С увеличением скорости развертки

токи третьей катодной волны растут, а первого анодного пика снижаются. Это возможно связано с уменьшением влияния сопряженной реакции восстановления водорода для катодного процесса, и снижением скорости растворения осажденного индия при больших скоростях поляризации.

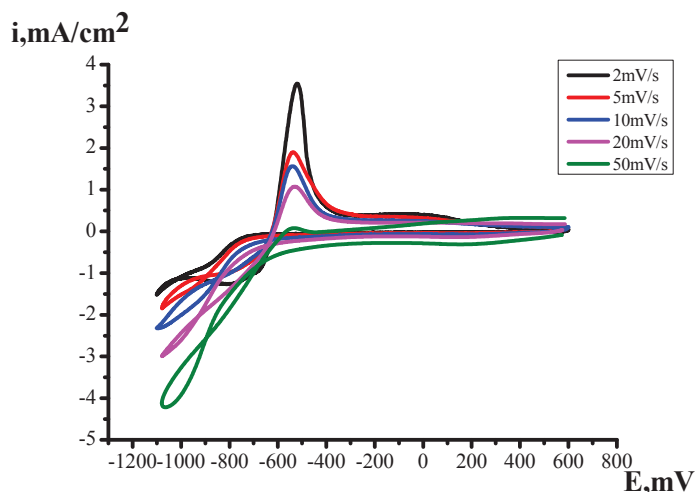
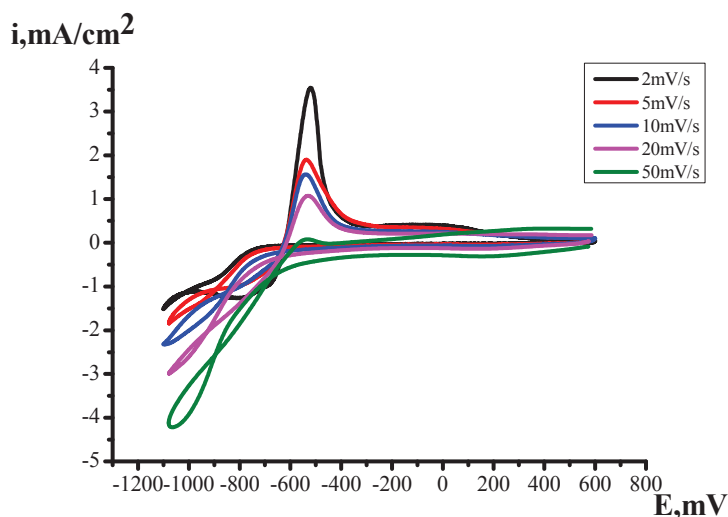


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы разряда-ионизации индия при различных скоростях развертки потенциала в растворе $0.1\text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$

Изучено влияние концентрации ионов индия в растворе на протекающие процессы (рисунок 3). Для катодного процесса ход циклических вольтамперных кривых не меняется, для анодного процесса с увеличением концентрации наблюдается зна-

чительное уменьшение величины анодного пика. Это, возможно, объясняется образованием на поверхности ранее осажденного индия новой фазы, состоящей из малорастворимых окисных соединений индия, блокирующих поверхность электрода.



1 – 0,1M, 2 – 0,25M, 3 – 0,5M

Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы разряда-ионизации индия при различных концентрациях сульфата индия $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $V=10\text{ мВ/с}$

С целью определения лимитирующей стадии электродного процесса проведены исследования по влиянию скорости перемешивания электролита на ход поляризационных зависимостей (рисунок 4). Как видно из полученных вольтамперных кривых, с увеличением скорости перемешивания электролита происходит рост токов восстановления индия для реакции (3). Анализ зависимости предельного тока восстановления индия (реакция 3) от скорости перемешивания раствора (рисунок

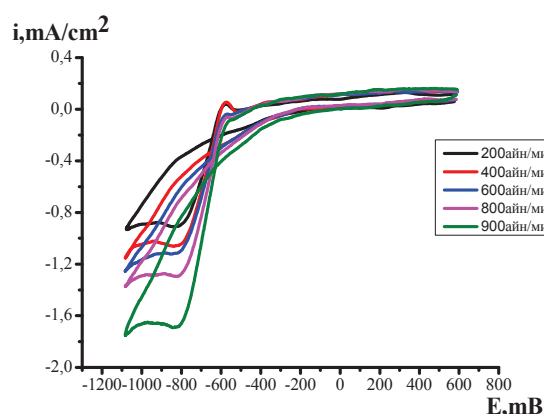


Рисунок 4 – Катодно-анодные циклические вольтамперограммы индия при различных скоростях перемешивания электролита в растворе $0,1 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $V=10 \text{ мВ/с}$

Изучено влияние температуры на исследуемые процессы. При температуре 80°C происходит значительное увеличение скорости стадий разряда-ионизации $\text{In}^+ \leftrightarrow \text{In}^0$, связанное с протеканием этих электрохимических реакций в кинетическом режиме (рисунок 6).

Важной характеристикой электроосаждения

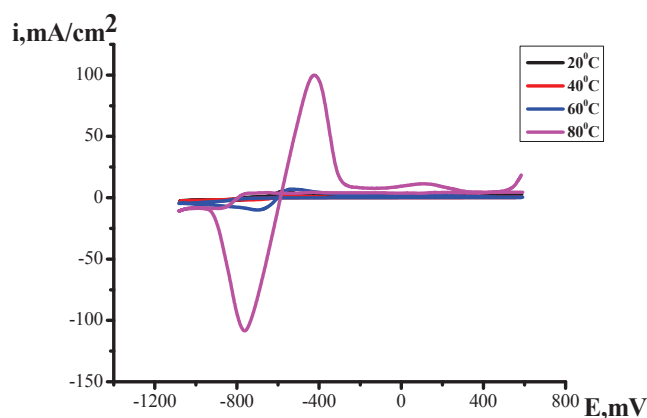


Рисунок 6 – Циклические поляризационные кривые разряда-ионизации индия при различных температурах в растворах $0,1 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $V=10 \text{ мВ/с}$

5) показал, что скоростьюопределяющей стадией является диффузия. В области больших скоростей перемешивания раствора наблюдается усиление диффузионного контроля.

Кроме того на обратном ходе поляризационной кривой в катодной области наблюдается пассивация, что очевидно связано с образованием на поверхности электрода малорастворимых соединений индия. Этим и объясняются малые значения токов окисления.

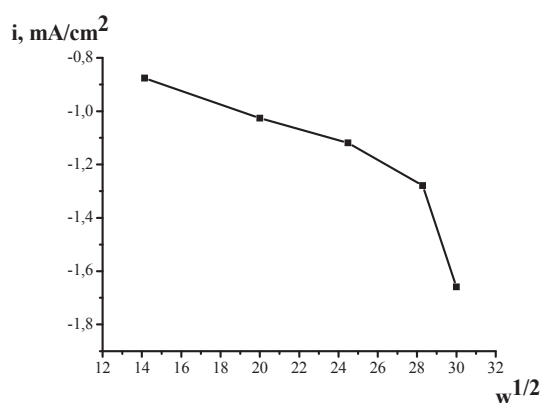


Рисунок 5 – Зависимость предельного тока восстановления индия от корня квадратного из скорости перемешивания раствора, $0,1 \text{ M In}_2(\text{SO}_4)_3$, $V=10 \text{ мВ/с}$

индия является оценочная величина выхода индия по току, которая определялась на основании экспериментальных вольтамперограмм по соотношению количества электричества в катодной и анодной частях цикла, в предположении, что токи разряда-ионизации обусловлены осаждением и растворением индия.

Из полученных результатов (таблица 1) видно, что наибольший выход индия по току наблюдается при меньших скоростях развертки потенциалов. Это объясняется возможностью полного осаждения и растворения индия.

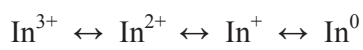
Малые значения выхода индия по току объясняются снижением скорости растворения осажденного индия вследствие блокирования поверхности электрода малорастворимыми соединениями индия.

Таблица 1 – Оценочная величина выхода индия по току, % (температура 25 °С)

v , мВ/с \ c , моль/л	2	5	10	20	50
0,1	137,59%	83,54%	44,01%	24,46%	1,39%
0,25	146,52%	103,94%	52,72%	17,97%	6,15%
0,50	103,12%	21,15%	11,12%	0,76%	-

Заключение

Таким образом, исследования электрохимического поведения индия в сульфатных электролитах на стеклоуглеродном электроде показали: процессы разряда-ионизации индия протекают стадийно:



лимитирующей стадией обратимой реакции $\text{In}^{+} + e \rightarrow \text{In}^0$ является диффузия;

влияние скорости развертки потенциала на ход циклических вольтамперограмм свидетельствует о необратимости реакций (1 и 2);

при температуре 80°С реакция $\text{In}^{+} \leftrightarrow \text{In}^0$ становится обратимой;

высокий выход индия по току наблюдается при концентрации электролита 0,25 моль/л и скорости развертки 2 мВ/с.

Литература

- 1 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 // Цветная металлургия. – 2005. – № 3. – С. 28-32.
- 2 Кудра О.К., Леонтович Е.В., Приходченко В.Г. О выделении индия на ртутном катоде в присутствии поверхностно-активных веществ // Украинский химический журнал. – 1967. – Т. 33. – № 2. – С. 138-143.
- 3 Титов П.С., Анисимова И.В. Исследование процесса электроосаждения индия из сульфатных растворов // Цветная металлургия. – 1968. – № 4. – С. 85-89.
- 4 Кочегаров В.М., Забурдаева Ф.И., Зяблова Е.А. Исследование электрохимических свойств индия // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35. – № 6. – С. 1376-1379.

References

- 1 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 elektrolyza]. *Tsvetnaya metallurgiya - Non-ferrous metallurgy*, 2005, no 3. P. 28-32.
- 2 Kudra O.K., Leontovich E.V., Prikhodchenko V.G. About determination of indium on a mercury cathode in the presence of surfactants. [O vydelenii indiya na rtutnom katode v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv]. *Ukrainskiy khimicheskij zhurnal - Ukrainian chemical journal*, 1967, 33(2), P. 138-143.
- 3 Titov P.S., Anisimova I.V. Investigation of the process of electrodeposition of indium from sulfate solutions. [Issledovanie protsesssa elektroosazhdeniya indiya iz sulfatnykh rastvorov]. *Tsvetnaya metallurgiya - Non-ferrous metallurgy*, 1968, no 4, P. 85-89.
- 4 Kochegarov V.M., Zaburdaeva F.I., Zyablova E.A. The study of the electrochemical properties of indium. [Issledovanie elektrokhimicheskikh svoystv indiya]. *Zhurnal prikladnoi khimii - Journal of applied chemistry*, 1962, 35 (6), P. 1376-1379.