

669.054.76:546.711

Ф.Д. Манилевич, Н.В. Машкова, Б.И. Данильцев, Л.Ф. Козин**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МАРГАНЦА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ РАФИНИРОВАНИЕМ В ГАЛОГЕНИДНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРАХ**

Приведены результаты разработки способа электрохимического рафинирования марганца до высокой чистоты. Для повышения чистоты марганца, получаемого электрохимическим рафинированием, предложено применять реакционный и барьерный электролиз в галогенидно-аммонийных марганцевых электролитах. Особое внимание уделено созданию перспективных сорбционных материалов для проведения непрерывной, глубокой очистки раствора электролита от примесей.

Развитие науки и новой техники требует все больших количеств марганца высокой чистоты, все более жесткие требования предъявляются к содержанию в нем тех или иных примесей. Например, к чистоте марганца, используемого для получения новых полумагнитных полупроводников типа $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xSe$, $MnGa_2Se_4$, предъявляются такие же требования, как и к чистоте других материалов электронной техники [1, 2]. Марганец высокой и сверхвысокой чистоты необходим для получения новых материалов с магнитооптическими свойствами ($Zn_{1-x}Mn_xTe$, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ др.) и люминофоров, используемых для создания электролюминесцентных тонкопленочных панелей большой яркости ($MnZnS_2$), а также для активации силиката цинка, применяемого при производстве люминесцентных ламп. Высокоочищенный марганец используется для получения монокристаллических и поликристаллических ферритов (например, цинк-марганцевый феррит), необходимых для производства магнитных головок видеомагнитофонов или датчиков температуры высокой точности. Он может быть исходным материалом для получения металлоксидных катализаторов типа $Cu_xMn_{3-x}O_4$, высокоочищенных неорганических сорбентов на основе оксидов марганца и других.

Марганец высокой чистоты необходим в материаловедении для изучения его собственных физико-химических свойств, которые сильно отличаются от свойств марганца технической чистоты, и для разработки прецизионных сплавов с заданными свойствами. Известны коррозионностойкие, высокопрочные, бесшумные и противударные сплавы марганца [2]. Из-за дефицита чис-

того марганца для их получения используют, как правило, термический марганец марок Мн95 и Мн965 (ГОСТ 6008-90), выполняющий роль раскислителя и/или десульфуризатора марочных сталей. Организация производства высокоочищенного марганца значительно расширила бы области его применения. Однако получение марганца такой чистоты затруднено из-за его высокой химической активности.

Марганец обладает значительным отрицательным значением электродного потенциала ($E^0 = -1.185$ В) и является “последним” металлом в ряду напряжений, который можно электрохимически выделить из водных растворов его солей [2, 3]. При этом на катодах выделяются многие примеси, присутствующие в растворе, что приводит к образованию на марганцевом катоде коррозионных пар, в которых марганец является анодом. Последнее приводит к снижению катодных выходов марганца по току, а из недостаточно очищенных растворов марганец не удается выделить с помощью электролиза.

Потенциальные возможности электрохимического рафинирования марганца до высокой чистоты значительны, о чем свидетельствуют величины теоретических коэффициентов разделения марганца и примесей, θ , которые для анодного растворения черного металла определяются как отношение равновесных концентраций ионов марганца и примеси в растворе электролита. Для примесей, образующих при анодном растворении, как и марганец, ионы со степенью окисления 2+, формула для расчета θ имеет следующий вид:

$$\theta = \exp\left[\frac{2F(E_i^0 - E_M^0)}{RT}\right], \quad (1)$$

© Ф.Д. Манилевич, Н.В. Машкова, Б.И. Данильцев, Л.Ф. Козин, 2007

где E^0 — стандартный электродный потенциал ($M - Mn$, i — примесь). Другие символы имеют общепринятые значения. В табл. 1 приведены полученные значения θ , из которых следует, что при электрохимическом рафинировании марганца основные сопутствующие примеси должны оставаться на аноде, а в раствор должны переходить практически только ионы марганца и таких примесей, как магний и кальций, которые не являются вредными примесями при разряде ионов марганца на катоде.

Т а б л и ц а 1

Теоретические коэффициенты разделения марганца и примесей при совместной ионизации

Примесь	E^0 , В	θ	Примесь	E^0 , В	θ
Fe (II)	-0.440	$1.58 \cdot 10^{25}$	Mg (II)	-2.363	$1.43 \cdot 10^{-40}$
Ni (II)	-0.250	$4.23 \cdot 10^{31}$	Cu (II)	0.337	$2.90 \cdot 10^{51}$
Co (II)	-0.227	$2.54 \cdot 10^{32}$	Sn (II)	-0.136	$3.04 \cdot 10^{35}$
Cr (II)	-0.913	$1.59 \cdot 10^9$	Pb (II)	-0.126	$6.64 \cdot 10^{35}$
Zn (II)	-0.763	$1.88 \cdot 10^{14}$	Ca (II)	-2.866	$1.38 \cdot 10^{-57}$
Cd (II)	-0.403	$2.83 \cdot 10^{26}$	Hg (II)	0.854	$9.33 \cdot 10^{68}$

Однако закономерности совместной ионизации марганца и сопутствующих примесей зависят не только от значений их стандартных электродных потенциалов, но и от величины перенапряжения электродных реакций, комплексообразования в растворе, сплавообразования в электроде, глубины очистки электролита, плотности тока и т.д. В результате реальные коэффициенты разделения примесей и марганца обычно значительно ниже теоретических. Дальнейшее совершенствование электрохимического рафинирования марганца позволит более полно использовать его возможности и получать более чистый металл [4].

Для промышленного получения чистого и высокочистого марганца могут применяться различные электрохимические методы [1—14]. Эффективным методом получения высокочистого марганца является его выделение на амальгамных катодах, позволяющее получать марганец чистотой 99.9997—99.99998 % [11]. Могут быть разработаны также методы получения марганца высокой чистоты электролизом расплавленных солей [12]. Однако эти два метода пока не нашли промышленного применения, поскольку они более сложные, чем электрохимическое извлечение из водных растворов.

Широкое распространение получило извлечение марганца электролизом из сульфатно-аммонийных растворов его солей с нерастворимыми (электроэкстракция) и растворимыми (электрорафинирование) анодами [2, 3, 6, 7]. Основными компонентами сульфатных ванн являются сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — 30–300 г·л⁻¹) и сульфат аммония $[(NH_4)_2SO_4$ — 50–200 г·л⁻¹]. Катодная плотность тока в зависимости от состава электролита, величины pH и температуры изменяется в пределах 400—2500 А·м⁻². Значение pH католиота составляет 2.5—8.0, а температура 25—35 °С. Катодный выход марганца по току в сульфатных электролитах находится в пределах 32—75 %. При строгом соблюдении технологии глубокой очистки электролита, автоматизации процессов введения реагентов и контроля pH растворов выход марганца по току на промышленном предприятии составляет 68 % [4]. Для донасыщения ионами марганца, регулировки pH и очистки от примесей электролит непрерывно циркулирует по замкнутому контуру.

Существенным недостатком сульфатно-аммонийных марганцевых электролитов является то, что в получаемом катодном марганце в значительных количествах содержатся углерод и сера. Для извлечения этих примесей используют дополнительные технологические приемы [2].

Более перспективными для электрохимического получения высокочистого марганца являются галогенидно-аммонийные растворы [2, 4, 7—9, 14]. Известно [14], что из фторидно-аммонийных марганцевых электролитов можно выделять пластичные катодные осадки марганца с выходом по току до 70 % при плотности тока до 5000 А/м². Однако такие электролиты не нашли сколько-нибудь существенного практического применения из-за их высокой агрессивности, экологической опасности и большой стоимости.

Широкое распространение получили хлоридно-аммонийные марганцевые электролиты [2, 4, 7—9]. Составы хлоридно-аммонийных ванн, предложенные различными авторами, количественно различаются. Содержание $MnCl_2 \cdot H_2O$ может изменяться от 300 до 690 г·л⁻¹, а NH_4Cl — от 30 до 160 г·л⁻¹. Ионы аммония являются обязательным компонентом хлоридных и любых галогенидных ванн электролиза. Они устраняют выпадение в осадок труднорастворимых гидроксидов и основных солей марганца, активируют поверхность марганцевых электродов и буферируют

ют раствор. Значение pH электролита поддерживают в пределах 6—8. Используемые катоды плотности тока составляют 1000—4000 А·м⁻². Чем выше катодная плотность тока, тем меньше содержание примесей в катодных осадках, поскольку примеси, как правило, разряжаются на предельном диффузионном токе. Температуру поддерживают в диапазоне 26—34 °С. Катодный выход марганца по току обычно не превышает 50—70 %.

При получении высокочистого марганца галогенидно-аммонийные электролиты обладают следующими преимуществами по сравнению с сульфатными: отсутствие загрязнения катодных осадков серой, возможность работы при более высоких плотностях тока, что положительно сказывается на коэффициентах разделения примесей и марганца, меньшее напряжение на ванне, более высокий катодный выход марганца по току, отсутствие образования MnO₂ на анодах и, следовательно, более простая регенерация электролита.

Специально для электрохимического получения высокочистых металлов из водных растворов их солей были разработаны так называемые, “реакционный” и “барьерный” электролизы. Принцип и методология реакционного электролиза рассмотрены в работах [1, 10, 13]. В основе барьерного электролиза лежит циркуляция электролита из анодной камеры электролизера в катодную через систему глубокой очистки электролита, а из катодной камеры в анодную — поверх анионообменной мембраны. В результате к катодам поступает электролит, очищенный от примесей, а переносу примесей из анолита в католит непосредственно в электролизном отделении препятствуют анионообменная мембрана и гидравлический напор со стороны католита. Таким образом создается барьер для переноса примесей из анолита в католит и, соответственно, из черновых анодов в катодные осадки. Как будет показано ниже, применение реакционного и барьерного электролиза в галогенидно-аммонийном электролите позволяет получать на катодах высокочистый марганец с высоким выходом по току.

На рис. 1 приведены зависимости катодного выхода марганца по току, V_m , от плотности тока, полученные нами при рафинировании марганца в двух хлоридно-бромидно-аммонийных электролитах (составы указаны в подписи к рисунку). В качестве катодных основ использовали титан или никель. Электролиз проводили при температуре 23 ± 1 °С в течение 4 ч. Выход по току определяли по привесу катода. Как видно, в диапазоне плот-

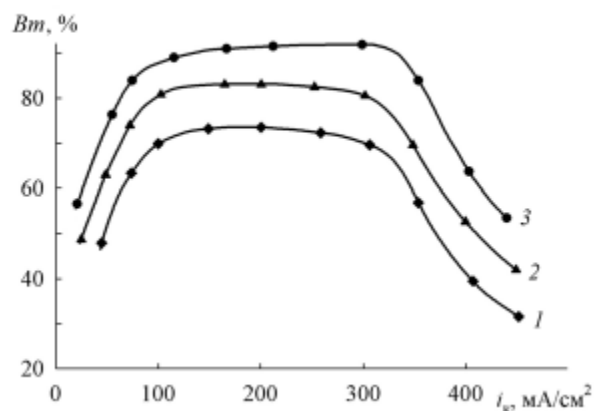


Рис. 1. Зависимости катодного выхода марганца по току в хлоридно-бромидно-аммонийных электролитах от плотности тока: 1 — электролит 1 М MnCl₂ + 3 М NH₄Br, катодная основа — титан; 2 — электролит 2 М MnCl₂ + 2 М NH₄Br, катодная основа — титан; 3 — электролит 2 М MnCl₂ + 2 М NH₄Br, катодная основа — никель.

ностей тока 100—300 mA/cm² достигаются максимальные значения V_m , которые практически не зависят от плотности тока. Наиболее высокие значения V_m (до 92 %) получены в растворе, содержащем 2 моль·л⁻¹ MnCl₂ и 2 моль·л⁻¹ NH₄Br при выделении марганца на никелевую пластину. Последнее согласуется с данными авторов [15] о влиянии кристаллической решетки и межатомного расстояния катодной основы на выход марганца по току. Таким образом, введение в хлоридно-аммонийный марганцевый электролит бромид-ионов позволяет повысить катодный выход марганца по току.

Чистота раствора электролита является важнейшим из факторов, определяющих чистоту получаемого марганца и его выход по току [2—7]. Для удаления примесей из марганцевых электролитов используют гидролитические, сульфидные, тиокарбаматные, цементационные, электрохимические и другие методы.

Гидролитическая очистка является эффективным методом очистки марганцевых электролитов [2, 3]. Для ее проведения не требуется введение в раствор посторонних веществ, загрязняющих раствор электролитов примеси удаляют дробным осаждением их гидроксидов, образующихся при определенном значении pH. Зависимость произведения растворимости гидроксидов металлов от pH, как правило, проходит через минимум. При минимальной растворимости ион металла находится в водном растворе, в основном, в виде нейтрального гидроксокомплекса $Me(OH)_n$. Произ-

ведения растворимости гидроксидов металлов зависят также от концентрации ионов металлов. Закономерности гидролитической очистки галогенидно-аммонийных марганцевых электролитов от примесей исследованы нами в работе [16]. Показано, что с помощью этой очистки можно извлекать из раствора многие примеси, однако достигаемая глубина очистки недостаточна для электрохимического получения высокочистого марганца.

Сульфиды многих металлов-примесей также обладают низкой растворимостью в воде, поэтому связывание ионов металлов-примесей в сульфиды также может быть использовано для очистки марганцевых электролитов. Однако сульфидная

Т а б л и ц а 2

Результаты очистки галогенидно-аммонийного марганцевого электролита с помощью активированного угля, модифицированного диэтилдитиокарбаматом

Ион металла-примеси	Содержание примеси, мг·л ⁻¹		K _p	η _{сорб} , %
	в исходном растворе	после очистки		
Fe (III)	40.40	5.40	241	86.6
	12.80	1.58	265	87.6
	1.58	1.20	12	24.1
Co (II)	57.50	1.14	1842	98.0
	28.10	1.25	800	95.5
	6.33	1.02	194	83.9
	3.74	1.09	91	70.8
	1.14	1.00	5.2	12.3
Ni (II)	44.70	3.91	389	91.2
	22.40	1.09	728	95.1
	5.34	0.70	247	86.9
	3.91	0.70	171	82.1
Cd (II)	2.37	0.73	84	69.2
	134.50	1.12	4437	99.2
	36.30	1.00	1315	97.2
	10.00	0.54	653	94.6
	7.50	0.41	644	94.5
Zn (II)	1.00	0.39	58	61.0
	50.10	4.60	368	90.8
	49.90	3.33	521	93.3
	37.10	1.57	843	95.8
	23.50	1.46	562	93.8
Pb (II)	4.60	1.00	134	78.3
	166.00	8.70	674	94.7
	8.70	2.30	104	73.6
Sn (II)	71.70	<3.00	>853	>96

сера включается в катодные осадки, поэтому этот метод не может быть рекомендован для очистки раствора электролита при электрохимическом получении высокочистого марганца.

Для извлечения примесей из растворов электролитов перспективны сорбционные методы. Для глубокой очистки галогенидных марганцевых электролитов нами разработаны сорбенты, состоящие из синтетического активированного угля типа СКН (ТУ ВВ УССР 211.003.009-85), на поверхности которого иммобилизованы различные осадители. Как правило, осадителями являются органические реагенты, образующие с ионами металлов-примесей прочные комплексные соединения [16, 17].

Известно, что диэтилдитиокарбамат натрия (аммония) взаимодействует с ионами большинства металлов с образованием внутрикислотных малорастворимых в воде соединений. Не образуют соединений с карбаматами только ионы алюминия, лантаноидов и щелочно-земельных металлов. Диэтилдитиокарбамат натрия иммобилизовали на поверхности активированного угля и использовали такой сорбент для очистки раствора состава (моль·л⁻¹): MnCl₂ — 2, NH₄Br — 2, CH₃COONH₄ — 0.03, CH₃COOH до pH 6.0–6.5. Условия подготовки сорбента и очистки раствора описаны в работе [16]. Результаты очистки приведены в табл. 2. Видно, что содержание примесей в очищенном растворе значительно меньше их содержание в исходном растворе.

Для анализа распределения примесей в системе сорбент—раствор рассчитали коэффициенты распределения по формуле:

$$K_p = \frac{(C_{исх} - C_{равн})V}{C_{равн}m}, \quad (2)$$

где C_{исх} и C_{равн} — исходная и равновесная концентрации ионов металлов-примесей в растворе; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Полученные значения K_p приведены в табл. 2, из которой видно, что они зависят от природы металла-примеси и исходной его концентрации в растворе. При понижении концентраций примесей значения K_p уменьшаются.

В табл. 2 приведены также значения коэффициентов сорбционной очистки раствора от отдельных примесей, рассчитанные по формуле:

$$\eta_{сорб} = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

Полученные значения η_{сорб} как и величины

K_p , зависят от природы металла-примеси и исходной его концентрации. На рис. 2, а представлены зависимости коэффициентов сорбционной очистки от исходных концентраций ионов примесей в полулогарифмических координатах $\eta_{\text{исх}} - \lg C_{\text{исх}}$. Видно, что при $\lg C_{\text{исх}} > -4.5 \div -4.0$ ($C_{\text{исх}}$ в моль/л⁻¹) значения $\eta_{\text{сорб}}$ находятся в диапазоне между 80 и 100 %. При меньших концентрациях примесей столь высокие значения коэффициентов сорбционной очистки не достигаются и уменьшение $C_{\text{исх}}$ приводит к снижению $\eta_{\text{сорб}}$. При $\lg C_{\text{исх}} > -3$ также намечается тенденция к снижению $\eta_{\text{сорб}}$ некоторых примесей, однако это связано с истощением обменной емкости использованного количества сорбента по этим примесям.

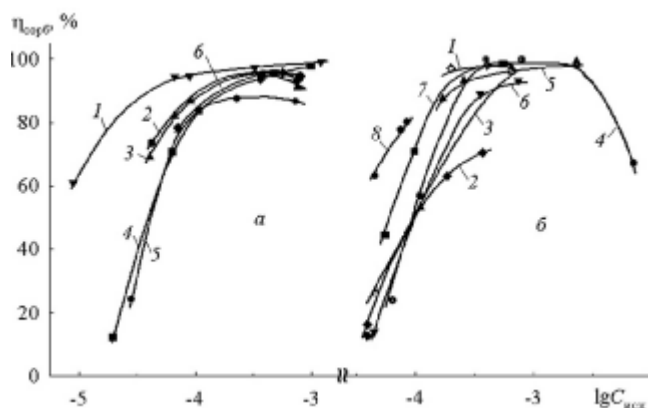


Рис. 2. Зависимости коэффициентов сорбционной очистки галогенидно-аммонийных марганцевых электролитов с помощью углеродного сорбента, модифицированного диэтилдитиокарбаматом (а) и 8-оксихинолином (б), от логарифма исходных концентраций ионов примеси в растворе: 1 — Cd (II); 2 — Pb (II); 3 — Ni (II); 4 — Co (II); 5 — Fe (III); 6 — Zn (II); 7 — Cu (II); 8 — Sn (II).

Известно, что 8-оксихинолин образует внутримолекулярные соединения хелатного типа с 38 элементами Периодической системы, причем многие из этих соединений обладают ограниченной растворимостью в воде. Важно, что оксихинолилат марганца (II) осаждается при $\text{pH} \geq 6.4$ по данным одних авторов и при $\text{pH} 5.9-9.5$ — по данным других, в то время как оксихинолинаты многих примесей начинают осаждаться в слабокислых растворах [17]. Следовательно, при $\text{pH} < 6.4$ 8-оксихинолин может быть использован для осаждения большого количества примесей в присутствии ионов марганца (II). 8-Оксихинолин, как и диэтилдитиокарбамат натрия, иммобилизовали на поверхности активированного угля типа СКН и с помощью полученного сорбента выполнили очи-

стку хлоридно-аммонийного раствора состава, моль·л⁻¹: MnCl_2 — 2, NH_4Cl — 2, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — 0.03, CH_3COOH до $\text{pH} 6.0$. Условия подготовки сорбента и очистки раствора описаны в работе [17].

Результаты сорбционной очистки представлены в табл. 3 и на рис. 2, б. Видно, что углеродный сорбент, модифицированный 8-оксихинолином, обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Co (II), Zn (II), Ni (II), Fe (III), Cu (II), Cd (II) и Sn (II). Из рис 2, б следует, что для большинства примесей при $\lg C_{\text{исх}} \geq -3.5$ достигаются коэффициенты сорбционной очистки, близкие к 100 %. В диапазоне низких содержания примесей в растворе ($\lg C_{\text{исх}} < -3.5$) значения $\eta_{\text{сорб}}$ резко снижаются при уменьшении $C_{\text{исх}}$. При большой исходной концентрации ионов кобальта в растворе также обнаружено снижение $\eta_{\text{сорб}}$, что свидетельствует об истощении сорбционной емкости использованной навески сорбента по данной примеси.

Рассмотренные способы сорбционной очистки марганцевых электролитов от примесей свидетельствуют о высокой их эффективности. В качестве активных компонентов предложенных сорбентов могут быть использованы и другие органические реагенты. Применение нескольких последовательно расположенных колонн, заполненных сорбентами с различными иммобилизованными активными компонентами, позволит выполнить глубокую очистку электролита практически от всех примесей.

На основании результатов выполненных исследований разработан способ получения высокоочищенного марганца электрохимическим рафинированием в галогенидно-аммонийном растворе, включающий сорбционную очистку раствора электролита с помощью описанных выше сорбентов, а также приемы реакционного и барьерного электролиза. Черновые марганцевые аноды легировали силикомарганцем. Для проведения барьерного электролиза была разработана конструкция электролизера из оргстекла, анодная и катодная камеры которого были разделены нефилтующей анионообменной мембраной. Раствор электролита циркулировал по замкнутому контуру, при этом создавался гидравлический напор раствора со стороны катодной камеры электролизера. Детально конструкция электролизера описана в работах [1, 18].

В табл. 4 приведены результаты анализа черновых марганцевых анодов и катодного марганца, полученного по разработанному способу в лабораторных условиях, а также достигнутые значе-

Т а б л и ц а 3

Результаты очистки галогенидно-аммонийного марганцевого электролита с помощью активированного угля, модифицированного 8-оксихинолином

Ион металла-примеси	Содержание примеси, мг·л ⁻¹		K _p	η _{сорб} , %	Ион металла-примеси	Содержание примеси, мг·л ⁻¹		K _p	η _{сорб} , %
	в исходном растворе	после очистки				в исходном растворе	после очистки		
Ni (II)	38.0	1.5	571	96.1	Co (II)	420.0	138.5	47.7	67.0
	6.5	3.1	26.6	53.1		138.5	2.5	1277	98.2
	2.7	2.0	8.2	25.9		46.9	0.2	6453	99.6
Fe (III)	127.4	~1	~2967	~99.2		23.3	0.1	6054	99.6
	38.5	~1	~880	~97.4		6.5	2.8	30.6	56.6
	14.5	~1	~317	~93.1		3.8	2.9	7.3	23.7
Zn (II)	9.5	1.2	163	87.4	Cu (II)	34.6	0.6	1330	98.3
	48.3	3.3	320	93.2		6.2	1.8	56.5	70.7
	23.4	2.6	188	88.9		3.5	1.9	18.7	44.3
Pb (II)	2.9	2.5	3.8	13.8	Cd (II)	45.3	1.0	1040	97.8
	76.3	22.7	55.4	70.3		22.5	0.7	731	96.9
	38.6	14.3	39.9	63.0		10.0	~2	~93.9	~80.0
	8.1	6.8	4.5	16.1		8.9	~2	~81.0	~77.5
	8.0	7.0	3.4	12.5		5.4	~2	~40.0	~63.0

Т а б л и ц а 4

Содержание примесей в черновом и очищенном марганце и степени очистки

Примесь	Содержание примеси, % мас.		Степень очистки
	в черновом Mn	в очищенном Mn	
S	0.04	< 0.0001	> 400
P	0.035	< 0.0001	> 350
Si	1.4	0.00001	> 14000
Co	0.004	0.000001	4000
Ni	0.007	0.000001	7000
Fe	1.5	0.00001	15000
Cu	0.009	0.0000003	3000
Pb	0.005	0.000002	250
Zn	0.0015	0.000002	750
Cr	0.018	0.000003	6000
Ca	0.005	< 0.0001	> 50

ния степени очистки, равной отношению концентраций примесей в черновом и очищенном марганце. Анализ выполнен с помощью масс-спектрометра VG 9000. Видно, что усовершенствованный электролиз в сочетании с непрерывной глубокой очисткой электролита от примесей позволяет получать высокочистый марганец. Суммарное

содержание 11 контролируемых примесей составило $3.7 \cdot 10^{-5}$ % мас., а условное содержание марганца в полученном металле — 99.999963 % мас.

РЕЗЮМЕ. Приведено результати розробки способу електрохімічного рафінування марганцю до високої чистоти. Для підвищення чистоти марганцю, одержуваного електрохімічним рафінуванням, запропоновано застосовувати реакційний та бар'єрний електроліз в галогенідно-амонійних марганцевих електролітах. Особливу увагу приділено створенню перспективних сорбційних матеріалів для проведення безперервної глибокої очистки розчину електроліту від домішок.

SUMMARY. The article presents results of the development of a method for the electrorefining of manganese up to high purity. To increase the purity of manganese produced by electrorefining, it is proposed to employ reaction and barrier electrolysis in halide-ammonium manganese electrolytes. Special attention is given to the creation of advanced sorbents for the continuous deep purification of electrolytic solutions.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.
2. Гасик М.И. Марганец. -М.: Металлургия, 1992.
3. Салли А. Марганец. -М.: Гос. научн.-техн. изд-во лит. по черн. и цветн. металлургии, 1959.
4. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д. // Вісн. ХНУ. -2005. -№ 648. Хімія. -Вип. 12 (35). -С. 32—35.

5. Harris M., Meyer D.M., Anerswald K. // J. South African Inst. of Mining and Metallurgy. -1977. -Febr. -P. 137—142.
6. Зосимович Д.П., Шваб Н.А. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1967. -Т. 3. -С. 256—261.
7. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В. // Журн. прикл. химии. -1998. -71, № 3. -С. 400—406.
8. Басманова С.Н., Агладзе З.И. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1975. -Т. 5. -С. 64—75.
9. Стендер В.В., Лошкарев Ю.М. // Журн. прикл. химии. -1963. -5, № 5. -С. 1033—1040.
10. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д. // Сб. докл. 7-го Международ. симп. "Чистые металлы". -Харьков: ИПЦ "Контраст", 2001. -С. 35—38.
11. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. -Киев: Техніка, 1970.
12. Делимарский Ю.К. Электролиз. Теория и практика. -Киев: Техника, 1982.
13. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 9. -С. 1913—1926.
14. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1993.
15. Гамали И.В., Данилов Ф.И., Стендер В.В. // Журн. прикл. химии. -1964. -37, № 2. -С. 337—342.
16. Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Там же. -1996. -69, № 3. -С. 448—459.
17. Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Там же. -2000. -73, № 7. -С. 1098—1103.
18. А.с. 1693890 СССР, МКИ⁴ С22d // Открытия и изобрет. -1987. -№ 22. -С. 252.

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

Поступила 07.06.2006

УДК : 544.653.2

Н.Н. Ускова, А.В. Близнюк, Л.М. Рудковская, А.А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БИНАРНОГО СПЛАВА InSb В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Методом циклической вольтамперометрии, химического и рентгенофазового анализа исследовано анодное окисление интерметаллического соединения InSb в щелочном и кислых электролитах. Показано, что при электрохимическом окислении интерметаллического соединения InSb в щелочном электролите на его поверхности формируется слой сложного состава In_2O_3 , Sb_xO_y , тогда как в кислых электролитах образуется слой In_2O_3 (свыше 80%), Sb_2O_3 и чем выше концентрация кислот, тем больше содержание оксида сурьмы в пленке.

Бинарные интерметаллические соединения типа $A^{III}B^V$ (InAs, GaSb, InP и др.) применяются при изготовлении полупроводниковой техники, причем их производство с каждым годом возрастает. Одновременно с усовершенствованием технологии их изготовления необходима разработка технологических процессов утилизации отходов этих соединений, поскольку 50 % высокочистых In и Ga поступает в отходы. Следует отметить, что в природном сырье содержание In и Ga не превышает сотых долей процента. Вот почему изучение реакций, которые составили бы основу новых технологий переработки перечисленных выше соединений, является важной и актуальной не только научной, но и прикладной задачей.

Электрохимическое окисление бинарных сплавов относится к сложным электродным процессам, которые представляют собой несколько сопряженных реакций. Различие электрохимических свойств компонентов приводит к их нерав-

номерному селективному растворению, которое сопровождается обеднением поверхностного слоя сплава электроотрицательным компонентом и обогащением электроположительным, кроме того, при растворении сплавов продукты могут образовывать труднорастворимые соединения, что также осложняет кинетику анодного процесса.

Поэтому исследованию анодного растворения многокомпонентных сплавов, в частности интерметаллидам индия с сурьмой, уделяют большое внимание. Значительное количество публикаций посвящено изучению анодного поведения индия в различных электролитах ($HClO_4$, $NaClO_4$, $HClO_4 - NaCl$, KOH , H_2SO_4) [1—7] и сурьмы ($NaOH$, KOH) [8, 9]. Результаты исследования кинетики и механизма образования анодных пленок на монокристалле InSb в зависимости от ориентации поверхности кристалла приведены в работе [10]. Влияние освещения на скорость анодного окисления монокристалла InSb представлено в [11]. Корро-

© Н.Н. Ускова, А.В. Близнюк, Л.М. Рудковская, А.А. Омельчук, 2007