

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 C22d // 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

зионное поведение сплавов InSb в ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_2SO_4) с различным соотношением компонентов изучали в работах [12, 13], в которых были измерены электродные потенциалы и определены скорости раздельного перехода в раствор ионов индия и сурьмы. Авторами было отмечено, что анодный процесс приводит к образованию компактной оксидной пленки (In_2O_3 , Sb_2O_3).

Анализ литературных данных не позволяет сделать однозначные выводы о механизме и кинетике электродных процессов, оценить возможность электрохимического разделения соединений подобного типа на компоненты.

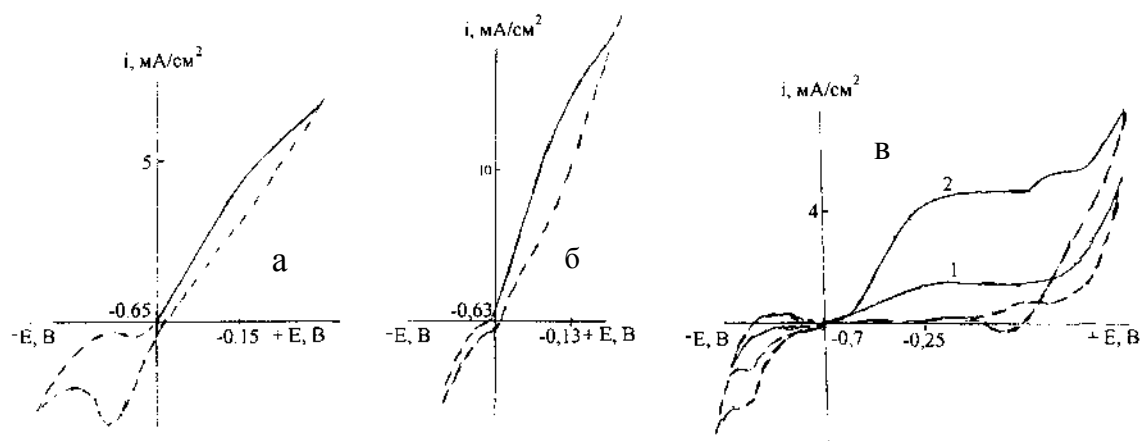
В настоящем сообщении приведены результаты исследований электрохимического окисления интерметаллического соединения InSb (51.48 % Sb) в кислых и щелочном электролитах. Цель работы состояла в определении возможности извлечения индия из антимонида индия.

Исследования электрохимического поведения образцов проводили методом вольтамперометрии в щелочном (NaOH) и кислых (HCl, H_2SO_4) электролитах в интервале концентраций 0.05—5.0 М при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Анодные поляризационные кривые регистрировали относительно хлорсеребряного электрода сравнения при скоростях развертки потенциала 20 и 200 мВ/с. Поверхность электродов перед записью кривых шлифовали, обезжировали и промывали в дистиллированной воде. Состав продуктов окисления определяли методами химического и рентгенофазового анализов.

На рисунке представлены вольт-амперные зависимости окисления InSb в различных электролитах. При электрохимическом окислении в кислотах при $\varphi_{\text{ст}} = -(0.6—0.7)$ В наблюдается растворение интерметаллического соединения, а за-

тем его пассивация в области потенциалов $-(0.15—0.13)$ В. Скорость его окисления значительно выше в кислотах, чем в щелочи. Увеличение концентрации кислот до 2.5 М приводит к возрастанию скорости окисления поверхности исследуемых образцов. При анодном окислении в кислотах на поверхности соединения формируется плотная оксидная пленка. Отмечено, что переход сплава в пассивное состояние наблюдается при полном покрытии поверхности электрода этой пленкой. Плотность тока на участках пассивации снижается до 10 мкА/см². Растворения интерметаллического сплава в этих условиях не наблюдается. Прекращение анодного растворения антимонида индия можно объяснить тем, что при данных условиях поляризации образуется очень плотная оксидная пленка, которая не разрушается в кислых электролитах.

По сравнению со щелочами скорость окисления InSb в кислотах значительно выше, причем в соляной кислоте она выше, чем в серной. Для определения изменений в поверхностных слоях сплава выполняли химический анализ электролита. Установлено, что в электролит преимущественно переходит индий (III). С уменьшением pH среды увеличится и концентрация сурьмы в растворе. Отмечено, что в кислых электролитах при анодном окислении образуется гладкая оксидная пленка, травления поверхности электрода не наблюдается. Результаты химического и рентгенофазового анализов поверхности исследуемых образцов показали, что при анодном окислении в кислотах на поверхности в основном образуется In_2O_3 (до 80 %) с небольшим включением Sb_2O_3 . Соотношение индия и сурьмы в поверхностном оксидном слое зависит от концентрации соляной и серной кислот и, чем она выше, тем больше содержание сурьмы.



Вольт-амперные зависимости анодного окисления InSb в электролитах: а — HCl (0.25 М); б — H_2SO_4 (0.5 М); в — NaOH (1 — 0.25 М; 2 — 1 М). Скорость поляризации 20 мВ/с.

Полученные в ходе исследований результаты позволяют предположить, что в кислых средах окисление индия и сплава протекает через стадии образования соединений одновалентного индия [7]. Можно предположить, что с уменьшением концентрации кислот до 0.05 М снижается доля ионов In^+ , которые диффундируют в раствор.

В отличие от анодного окисления в кислых электролитах скорость растворения антимонида индия и составляющих его компонентов в щелочном растворе значительно ниже. В области анодной поляризации интерметаллического соединения InSb в 1М NaOH наблюдаются два максимума тока (рисунок), которые зависят от концентрации щелочи. При концентрации щелочи 0.05 М второй анодный максимум отсутствует либо слабо выражен. С увеличением концентрации до 1.0—5.0 М на вольт-амперных зависимостях наблюдаются два четких анодных максимума. Проведенный электролиз при потенциале первого максимума тока показал, что на поверхности электрода образуется смесь окислов In_2O_3 и Sb_2O_3 , а в области второго максимума — смесь In_2O_3 с окислами сурьмы различных степеней окисления. Согласно химическому анализу электролита после электрохимического окисления интерметаллида, в растворе присутствуют ионы индия (III) и сурьмы (III) в равных количествах. Из диаграммы $\text{pH}-E$ [14] следует, что потенциал системы $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ равен 0.13 В, а системы $\text{Sb}_2\text{O}_4-\text{Sb}_2\text{O}_3$ — 0.059 В. Величины этих потенциалов находятся в области второго максимума тока. Только после образования на поверхности этих окислов электрод переходит в пассивное состояние, что вызывает резкое снижение плотности тока. Это подтверждается и отсутствием тока на обратном ходе поляризационной кривой. Анализ диаграммы $\text{pH}-E$ позволяет сделать вывод, что термодинамически возможно образование In_2O_3 , но величину конечного стационарного потенциала определяет Sb_2O_3 .

Таким образом, первый максимум тока на вольт-амперной кривой обусловлен анодным растворением InSb с последующим электрохимическим образованием окислов In_2O_3 и Sb_2O_3 . Небольшое повышение плотности тока и появление второго максимума можно объяснить дальнейшим окислением Sb_2O_3 до Sb_2O_4 и Sb_2O_5 . Степень окисления индия в поверхностном оксидном соединении составляет +3.

Анализ полученных данных показал, что при электрохимическом окислении интерметаллического соединения InSb в щелочном электролите на его поверхности формируется слой сложного состава $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_x\text{O}_y$, тогда как в кислых электролитах образуется слой In_2O_3 (свыше 80 %), Sb_2O_3 .

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано експериментальні дані з електрохімічного окиснення InSb в лужному та кислих електролітах. Показано, що при електрохімічному окисненні інтерметалічної сполуки InSb у лужному електроліті на її поверхні формується шар складного складу $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_x\text{O}_y$, тоді як у кислих електролітах утворюється шар In_2O_3 (понад 80 %), Sb_2O_3 і чим вище концентрація кислот, тим більший вміст оксиду сурми в плівці.

SUMMARY. Experimental data on the electrooxidation of InSb in the acid electrolyte and alkaline electrolyte have been analyzed. It is shown, that at electrochemical oxidation of intermetallic compound InSb in alkaline electrolyte on its surface is formed the layer of complex composition $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_x\text{O}_y$, whereas in the acid electrolytes — the layer $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3$ (In_2O_3 more than 80 %) and the above concentration of acids, the it is more contents of antimony in a film.

1. Лосев В.В., Пчельников А.П. // Электрохимия. -1970. -6, № 1. -С. 41—48.
2. Молодов А.И., Маркосьян Г.Н., Лосев В.В. // Там же. -1973. -9, № 9. -С. 1366—1370.
3. Маркосьян Г.Н., Молодов А.И. // Там же. -1978. -14, № 11—12. -С. 1858—1861.
4. Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. // Там же. -1982. -18, № 11. -С. 1489—1496.
5. Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. // Там же. -1984. -20, № 9. -С. 1159—1164.
6. Sayed A.El, Abd S.S., Rehim El., Mansour H. // Monatshefte fur Chemie. -1991. -122. -P. 1019—1027.
7. Козин Л.Ф., Кобранд Е.Е., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1966. -32, № 2. -С. 154—160.
8. Васильев В.В., Шорохова В.И., Кованова С.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 7. -С. 1006—1011.
9. Wakkad El., Hickling A. // Phys. Chem. -1953. -57, № 2. -P. 203—206.
10. Dewald J.F. // J. Electrochem. Soc. -1957. -164, № 4. -P. 244—251.
11. Venables J.D., Braudy V.M. // Ibid. -1960. -107, № 4. -P. 296—298.
12. Шаталов А.Я., Цыганкова Л.Е., Угай Я.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. -1966. -№ 4. -С. 613—617.
13. Шаталов А.Я., Цыганкова Л.Е., Угай Я.А. // Защита металлов. -1963. -1, № 2. -С. 233—235.
14. Pourbax M. Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 °C. -Paris: Ganthier-Villars, 1963.