

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘӨЖ: 544.653.3

Қолжазба құқығында

**АВЧУКИР ХАЙСА**

**Индийді электрхимиялық рафинирлеуді есептеу әдістерін қолдана  
отырып жаңғырту**

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми жетекші  
х.ғ.д., доцент Буркитбаева Б.Д.

Шетелдік ғылыми жетекші  
PhD, қау. проф. Флоранс Вакандио  
Экс-Марсель университеті  
MADIREL ғылыми-зерттеу орталығы  
Марсель, Франция

Қазақстан Республикасы

Алматы, 2021

## МАЗМҰНЫ

	<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b> .....	4
	<b>КІРІСПЕ</b> .....	5
1	<b>ӘДЕБИ ШОЛУ</b> .....	11
1.1	Индий нарығының қазіргі жағдайы және негізгі өндірушілер .....	11
1.2	Индийдің сулы электролиттерден катодтық тұнуы .....	12
1.3	Индийдің анодтық еру ерекшеліктері .....	18
1.4	Индийді электрхимиялық рафинирлеу электролизерін құрастыруда симуляциялық модельдеуді қолдану .....	20
2	<b>ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ</b> .....	22
2.1	Индийдің сулы электролиттерде электрхимиялық тотықсыздануы ....	22
2.2	Индийдің қатты электродтардағы электрхимиялық нуклеациясы .....	26
2.3	Индийдің анодтық еруін зерттеу .....	27
2.4	Индийді электрхимиялық рафинирлеудің COMSOL Multiphysics-тегі симуляциялық моделі .....	29
2.5	Индийді электрхимиялық рафинирлеу .....	34
3	<b>ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ</b> .....	37
3.1	<b>ИНДИЙДІҢ КАТОДТЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ</b> .....	37
3.1.1	Хлоридтік электролиттерден индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасы .....	37
3.1.2	Индийдің катодтық тотықсыздануына электрод табиғатының әсері ...	50
3.1.3	Индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасына анион табиғатының әсері .....	60
3.1.4	Тетрабутиламмоний хлориді қатысында индийдің электрхимиялық тотықсыздануы .....	63
3.1.5	Индийдің [Hbet][Tf <sub>2</sub> N] иондық сұйықтығында электртұндыру .....	78

3.2	ҚАТТЫ ЭЛЕКТРОДТАРДАҒЫ ИНДИЙДІҢ ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ НУКЛЕАЦИЯЛАНУ КИНЕТИКАСЫНА ӘРТҮРЛІ ФАКТОРЛАР ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ .....	84
3.2.1	Титан электродында индийдің электрхимиялық нуклеациясы .....	84
3.2.2	Индийдің нуклеация кинетикасына тетрабутиламмоний катионының әсері .....	86
3.2.3	Индийдің $[Hbet][Tf_2N]$ иондық сұйықтығындағы кристалдану кинетикасы .....	100
3.3	ИНДИЙДІҢ АНОДТЫҚ ЕРУ ЖЫЛДАМДЫҒЫНА ӘРТҮРЛІ ФАКТОРЛАРЫҢ ӘСЕРІ .....	103
3.3.1	Қаралтым индий анодтарының иондану жылдамдығына электролит құрамының әсері .....	103
3.3.2	Индийдің анодтық еру жылдамдығына депрессорлық қоспа – висмут әсері .....	114
3.4	ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРІНІҢ ҚҰРЫЛЫСЫН COMSOL MULTIPHYSICS-ТІ ҚОЛДАНЫП ОҢТАЙЛАНДЫРУ .....	118
3.5	ИНДИЙДІ ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ .....	124
	<b>ҚОРЫТЫНДЫ .....</b>	<b>127</b>
	<b>ЖАРИЯЛАНЫМДАР ТІЗІМІ .....</b>	<b>129</b>
	<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ .....</b>	<b>131</b>

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

**ИҚО** – индий қалайы оксиді  
**АДЭ, RDE** – айналмалы дискілі электрод  
**[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]** – протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид  
**ЭИС, EIS** – электрхимиялық импеданстық спектроскопия  
**ЦВА** – циклдық вольтамперометрия  
**СВА, LSV** – сызықтық вольтамперометрия  
**ХА, СА** – хроноамперометрия  
**РСН** – айналмалы цилиндрлі Халл ұяшығы  
**АБЭ** – амальгамдық биполярлы электролизер  
**Pt** – платина электроды  
**ГС** – шыны көміртек электроды  
**Ti** – титан электроды  
**НЭ** немесе **ВЕ** – негізгі электролит  
**ТЭ** немесе **МЕ** – түрлендірілген электролит  
**ХЭ** – хлоридтік электролит  
**ПЭ** – перхлораттық электролит  
**ПХЭ** – перхлоратты-хлоридтік электролит  
**ТБАХ** – тетрабутиламмоний хлорид  
**ТБА<sup>+</sup>** - тетрабутиламмоний катионы  
**R<sub>n</sub>, R<sub>p</sub>** – поляризациялық кедергі  
**R<sub>e</sub>, R<sub>s</sub>** – ерітінді кедергісі  
**R<sub>з.т.</sub>, R<sub>ct</sub>** – заряд тасымалдану кедергісі  
**i<sub>0</sub>** немесе **j<sub>0</sub>** – алмасу ток тығыздығы  
**i<sub>н.к.</sub>** – катодтық пик ток тығыздығы  
**i<sub>ш</sub>** немесе **i<sub>l</sub>** – шекті катодтық ток тығыздығы  
**k<sup>ели</sup>** немесе **k<sup>0</sup>** – гетерогенді жылдамдық константасы  
**m<sub>эф</sub>** – масса тасымалданудың эффективті константасы  
**D<sub>In<sup>3+</sup></sub>** – индий иондарының диффузия коэффициенті  
**E<sub>н.к.</sub>** – катодтық пик потенциалы  
**E<sub>н.а.</sub>** – анодтық пик потенциалы  
**E<sup>0l</sup>** – шартты потенциал  
**E<sub>A</sub>** – активтену энергиясы  
**Z<sub>w</sub>** – Варбург импедансы  
**N<sub>0</sub>** – нуклеация тығыздығы  
**AN<sub>∞</sub>** – нуклеация жылдамдығы  
**N<sub>sat</sub>** – нуклеациялық қаныққан орталықтар тығыздығы

## КІРІСПЕ

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Диссертация қаралтым индийді электрхимиялық рафинирлеу арқылы аса таза индий сирек металын алу технологиясын жасақтау мен жетілдіруге арналған. Жұмысты орындау барысында тазалығы Ин000 маркасына сәйкес келетін металдық индийді алудың реакциялық электролиз әдісі ұсынылды, электролизер құрылысын оңтайландыруда симуляциялық модельдеу қолданылып, электр энергия шығынын төмендету мүмкіндіктері табылды, сонымен қатар индийдің разряд-иондану кинетикасы жан-жақты зерттеліп, соның нәтижесінде оңтайлы электролиз шарттары анықталды. Индийдің электрхимиялық рафинирлеуі барысында жүретін электродтық реакциялардың әр сатылары мен олардың жылдамдығына әсер ететін факторлардың әсері заманауи электрхимиялық әдістерді, жетілдірілген теориялық модельдерді қолдана отырып зерттеліп, талданды.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.** Әлем нарығында индийге деген сұраныстың күрт жоғарылауы индий-қалайы оксиді (ИҚО) өндірісімен тікелей байланысты. ИҚО көптеген бірегей қасиеттерге: жоғары электрөткізгіштігі, мөлдірлігі, шыныға жақсы жұққыштық және т.б. Аталмыш қасиеттерге ие материалдың пайда болуы сенсорлық экрандар, күн тақталары өндірісінің қарыштап дамуына мүмкіндік берді, әрі тазалығы жоғары индийге деген сұранысты туындатты. Бұған дейін де, индийдің антимолидтері, фосфидтері мен нитридтері танзисторлар мен микрочиптер өндірісінде қолданыс тапқан еді. Сонымен қатар, үйкеліс күшінің төмендігіне байланысты, индийді Формула 1 автокөліктері дөңгелектерінің подшипниктерін қаптауға қолданған. Индий және оның балқымаларының балқу температурасының төмендігі оларды қойма және арнаулы орындарда өрт сөндіруге қолдануға мүмкіндік берді. Индийдің негізгі қолдану салалары ретінде келесілерді атауға болады: сенсорлық экрандар, жарық шашқыш диодтар, тегіс экрандар, батареялар өндірісі, медициналық технологиялар, фотоэлектр және күн технологиялары және құрылыс қондырғылары.

Тұтынылатын индийдің мөлшері әлемдік дисплей өндірісіне едәуір деңгейде тәуелді. Мысалы, 2012 жылы әлем бойынша 935 тонна рафинирленген индий өндірілсе, қайта өңдеуден түскен рафинирленген индийдің мөлшері 550 тонна құраған. Соңғы жылдары, теледидар мен сұйық кристалды мониторлар өндірісінің қарқын алуына байланысты индийге деген сұраныс күрт өскен. Қазіргі уақытта өндірілетін индийдің 50% жуығы экран, ИҚО өндірісіне жұмсалуда. Әлем бойынша индий өндірісінде көшбасшы ел Оңтүстік Корея тек 2015 жылдың өзінде 1450 тонна өнім өндірген, сонымен қатар өндіріс қуаттылығы жоғары елдер қатарына Қытай, Жапония мен Тайван да жатады. Біріккен ұлттар ұйымының қоршаған ортаны қорғау бойынша бағдарламасында индийдің соңғы өнімдерінің рециркуляция, яғни өндірісте қайта қолданылу көрсеткіші 2015 жылғы көрсеткіш бойынша 1% -ды

құраған. Қытай еліндегі бірқатар кен өңдеу өнеркәсіптері индийді мырыш өндірісі қалдықтарынан өңдеп, бөліп алуды тоқтатқаннан бері екіншілік шикізат көздерінен бөлініп алынған индийге деген сұраныс күрт артты. Ал біздің республикамызда осыған дейін мырыш өндірісі шаңдарынан жылына шамамен 1 тоннаның көлемінде Ин-2 маркалы қаралтым индийді өндіріп келген «КазЦинк» акционерлік қоғамы 2019 жылдан бастап индий өндірісін тоқтатты. Постсоветтік кеңістіктегі қазіргі уақытта индий өндірісімен айналысатын тек бір ғана компания «Урал тау-кен копмлексі-Холдинг» («УГМК-Холдинг») айналысады, оның құрамына екі ОАО «Челябинск мырыш зауыты» және «Электроцинк» акционерлік қоғамына қарасты зауыттар жылына 6-10 тонна индий өндіреді. Әлемдік өндіріс қуатымен салыстырғанда бұл көрсеткіштер мүлдем мардымсыз. Ал егер «УГМК-Холдинг» өндіріске қажетті мырыш шикізатының 40%-дан астамын Қазақстан Республикасының Қостанай және Ақмола облыстары территориясынан алатынын ескерсек, бұл еліміз үшін өте өкінішті жағдай. Ресей өзі өндірген индийдің 5 – 8 тоннасын сыртқа экспорттаса, 1 тоннасын ішкі нарығында электроника өндірісінде қолданады. Индийдің АҚШ нарығындағы бағасы 2014 жылы 700-780 АҚШ долларын құраса кейін, ұсыныстың артуынан әлемдегі баға деңгейі 2015 жылы қарашада 240-285 АҚШ долларына дейін төмендеген. Соңғы уақыттар индий бағасы 530 – 700 АҚШ долларын деңгейінде ауытқып тұрады.

Металдық индий өндірісінің экономикалық маңызы жылдан-жылға артып, әлемдік индий өндірісі қуаттылығы 5% -дан 10%-ға дейін өсім көрсетуде. Егер, әлемдік индий өндірісінің қуаттылығы жылына 900-ден 2000 тоннаға дейін жететіндігін ескерсек, 10% жылдық өсім үлкен көрсеткіш болып есептеледі және индийді екіншілік шикізат көздерінен, техногендік қалдықтардан бөліп алуға мүмкіндік беретін экологиялық таза, әрі экономикалық тиімді технологияларды дамытуға итермелейді. Сол себепті, индийді жоғары тазалықта бөліп алу технологияларын жетілдіру мен жасақтау өзекті мәселелердің бірі.

#### **Мәселенің зерттеу дәрежесі.**

Қазіргі кезде тазалығы жоғары металдарды алудың әр түрлі жолдары: химиялық, физикалық, электрхимиялық және кешенді әдістері белгілі. Қолданылатын физикалық-химиялық әдістердің негізгі кемшіліктері - алынған таза металдың жоғары өзіндік құны және соңғы алынатын өнімнің төмен өнімділігі. Индийді алу мен оны тазартудың электрхимиялық әдістері өткен ғасырдың бірінші ширегінен бастап өндірістік жолға қойылған болатын. Өткен ғасырдың 60-80 жылдарында жасалған амальгамалық әдістер 99,999% тазалықтағы бірқатар сирек металдар алуға мүмкіндік берді; сол кездегі стандарттар бойынша бұл жеткілікті тазалық. Кеңестік дәуірдегі индий электрхимиясының дамуы Лосев В.В. есімімен байланысты болса, алыс шетелдегі зерттеулер Пиерси Р. еңбектерінде жан-жақты зерттелген. Еліміздегі индийді алу мен тазарту технологиялары, оның ішінде амальгамалық әдістер, Козин Л.Ф. еңбектерінде көрініс тапқан.

Қазақстанда өткен ғасырдың 60-80 жылдарында академик Козловский М.Т. басшылығымен амальгамалық химия және металлургия саласында ғылыми мектеп құрылды, онда таза және тазалығы жоғары металдарды алу технологиялары жасалды. Осы жұмыстардың негізінде Шымкент қаласындағы қорғасын зауытында жоғары таза металдар цехы құрылып тазалығы 99,999% құрайтын қорғасын, висмут, таллий және басқа металдар алынған. Кейінірек биполярлы анодтары бар көп секциялы электролизерлерді қолдану арқылы профессор Л.Ф. Козин және оның әріптестері, тазалығы одан да жоғары деңгейдегі сынапты алуға мүмкіндік берді. Амальгамалық әдісте техникалық индий электролизердің бастапқы секторында сынапта ериді; онда электролиттегі индийдің мөлшері белгілі бір концентрацияға жеткізіледі және электролиз АБЭ бар үш секциялы электролиттік қорапта жүзеге асырылады. Электролизердің барлық секциялары арқылы өтіп, индий электро оң және электро теріс қоспалардан тазартылады. Электролизердің соңғы, үшінші бөлімінде тазалығы 99,9999% индий катодқа (графит, титан немесе индий) жинақталады. Алайда, белгілі оқиғалардан кейін (Жапониядағы сынаппен улану. Сынап туралы Минамата конвенциясы, ЮНЕП - БҰҰ қоршаған ортаны қорғау бағдарламасы, 2013 ж.) сынапты технологиялық процестерде қолдануға тыйым салынды. Сол себепті, экологиялық таза әдістерді дамыту саласында бірнеше бағыттарда аса таза индий алу әдістерін жетілдіруге байланысты еңбектер жарық көріп даму үстінде. Мысалы, «Челябинск мырыш зауыты» өкілдері жұқа қабатты балқымадан электролиз әдісімен таза индий ұнтағын алуды жасақтап шығарды, бірақ бұл әдіс энергия шығыны мен техникалық жабдықталуға байланысты қиындықтар туғызуы мүмкін. Бұдан өзге әдістердің көп сатылы болуы өнім бағасын қымбаттататыны сөзсіз. Ал индийді тазартуда жаңа электрхимиялық әдістерді жасақтауда есептеу әдістерін, электродтық реакцияны модельдеуді қолдану бойынша еңбектер жоқтың қасы.

**Зерттеу жұмысының мақсаты.** Аса таза индий өндірудің арзан, әрі экологияға зиянсыз әдісі электрхимиялық рафинирлеу технологиясын жетілдіре отырып Қазақстан Республикасында өндірілетін Ин-2 маркалы қаралтым индийді тазартудың тиімді әдісін есептеу әдістерін қолдана отырып жасақтау.

**Жұмыстың мақсатына жету үшін қойылған міндеттер:**

1. Индийдің сулы электролиттерден электрхимиялық тұну кинетикасын жан-жақты зерттеу.
2. Катодтық тұнба сапасын арттыруға мүмкіндік беретін оңтайлы тегістеуші қоспа мен оңтайлы құрамын индийдің кристалдану, электрхимиялық нуклеация сатысының кинетикасын терең зерттеу негізінде анықтау.
3. Қаралтым индий анодының анодтық еру жылдамдығына электролит құрамы, ерітінді рН, температура мен депрессорлық қоспа әсерін зерттей отыра электролиз шарттарын оңтайландыру.

4. Индийдің разряд-иондану кинетикасын зерттеу нәтижелерін пайдалана отырып COMSOL Multiphysics бағдарламасында индийді электрхимиялық рафинирлеудің симуляциялық моделін жасау.

5. Кинетикалық зерттеулер және модельдеу нәтижесінде анықталған оңтайлы электролиз шарттарын қолданып индийдің электрхимиялық рафинирлеуін жүргізу және алынған катодтық тұнба тазалығын анықтау.

**Зерттеу нысандары.** Ин-2 маркалы қаралтым индий, висмутпен түрлендірілген индий анодтары, индийді рафинирлеудің симуляциялық моделі.

**Зерттеу пәні.** Индийді электр рафинирлеу барысында орын алатын электродтық реакциялардың кинетикасы, механизмі, индийдің электрхимиялық кристалдану кинетикасы, электродтық реакцияларды модельдеу.

**Зерттеу әдістері.** Циклдық вольтамперометрия (CV), электрхимиялық импеданстық спектроскопия (EIS), сызықтық вольтамперометрия (LSV), хроноамперометрия (CA), электролиз, айналмалы дискілі электрод (RDE), сканерлеуші электронды микроскопия (SEM), индуктивті байланысқан плазмалы оптикалық эмиссиялық спектроскопия (ICP-OES), индуктивті байланысқан плазмалы масс спектроскопия (ICP-MS), COMSOL Multiphysics -те модельдеу.

**Құрал-жабдықпен қамтылу.** Потенциостат/гальваностат Autolab 302N келесі модульдермен жасақталған: RDE, FRA 32M, потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP300 және VSP300, сканерлеуші электронды микроскоп SEM Philips XL-30 FEG, индуктивті байланысқан плазмалы оптикалық эмиссиялық спектрометр Perkin Elmer, Optima 8000, индуктивті байланысқан плазмалы масс спектрометр Agilent-75a.

#### **Жұмыстың ғылыми жаңалығы:**

Электрхимиялық импеданстық спектроскопия әдісімен индийдің сулы хлоридтік электролиттерден электрхимиялық тотықсыздану реакциясының заряд және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константалары есептелініп, реакцияның лимиттеуші сатысы және индийдің электрхимиялық тотықсыздануы химиялық-электрхимиялық механизммен жүретіндігі анықталды. Индийдің әртүрлі қатты электродтарда тотықсыздану кинетикасы зерттелініп, титан электродында индийдің электртотықсыздануы жылдам жүретіні айқындалды.

Электрхимиялық нуклеация сатысы жан-жақты зерттелініп, тетрабутиламмоний хлоридінің индийдің катодта тұнуы барысында дендрит түзуін тежеу қабілетіне ие екендігі, оның аз концентрациясында тығыз, сапалы қаптама алуға мүмкіндік беретіні табылды. Алғаш рет индийдің протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығынан электрхимиялық тұндырлуы зерттелінді.

Депрессорлық қоспа ретінде висмутты пайдалану индийдің анодтық еруін, процестің активтену энергиясын төмендету нәтижесінде жылдамдатып, анодтық асқын кернеуді төмендететіндігі анықталды.



COMSOL Multiphysics бағдарламасында индийдің разряд-иондану реакцияларының кинетикалық сипаттамаларын пайдалана отырып рафинирлеудің симуляциялық моделі жасалынды.

Электролиз шарттарын оңтайландыру нәтижесінде тазалығы Ин000 маркасына сәйкес келетін металдық индийді алудың әдісі жасалынды.

**Жұмыстың теориялық маңыздылығы.** Жұмыста индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын жан-жақты зерттеу нәтижесінде реакция кинетикасы туралы, оған электрод материалы табиғаты, электролит құрамы, беттік активті заттың әсері көптеген сандық мәлімет, сипаттамалар алынды. Бұл мәліметтер осы диссертациялық жұмыс төңірегінде электродтық реакцияны модельдеуге пайдаланылды және болашақта индийді алу мен тазартудың, жалпы алғанда сирек металдар электрхимиясының дамуына үлес қосады.

**Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы.** Диссертациялық жұмыста ұсынылған тазалығы жоғары индий алудың электрхимиялық рафинирлеу әдісі Қазақстан Республикасында өндірілген Ин-2 маркалы қаралтым индийді терең тазартып, қосылған құн мөлшері жоғары өнім - Ин000 маркалы индий өндіруге мүмкіндік береді. Бұл жұмыста келтірілген симуляциялық модельді өзге де металдарды рафинирлеу электролизерлерінің құрылысын жетілдіру мақсатында қолдануға мүмкіндік бар.

#### **Қорғауға ұсынылған негізгі мәселелер:**

1. Қатты электродтарда индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын зерттеу әдістері.

2. Сапасы жоғары, тығыз индий қаптамасын алуға мүмкіндік беретін құрамын тетрабутиламмоний хлориді бар және протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтық негізіндегі электролит, электролиз шарттары.

3. Индийді электрхимиялық рафинирлеу әдісінің симуляциялық моделі.

4. Ин000 маркалы металдық индийді алудың жаңа әдісі.

**Автордың жеке үлесі.** Ғылыми әдебиеттерді іздеу мен талдау, диссертациялық жұмыстың тәжірибелік және теориялық бөлімдерін орындап, COMSOL Multiphysics бағдарламасында симуляциялық модельді жасап, алынған, диссертацияда келтірілген зерттеу нәтижелерін өңдеп, талдап, сараптауды, қорытындылауды және негізгі, әрі корреспондент автор ролінде ғылыми мақала түрінде жариялауды автор өзі іске асырды.

**Жұмыстың сыннан өтуі.** Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері төмендегі халықаралық және республикалық конференцияларда ауызша баяндалды және талқыланды:

- i. IV Международная научно-практическая конференция "Теория и практика современных электрохимических производств", Россия, г. Санкт-Петербург, 2016.

- ii. IX Всероссийская научная конференция (с международным участием) "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Россия, г. Плес, 2017.
- iii. 7th Baltic Electrochemistry Conference: Finding New Inspiration (BEChem 2018), Tartu, Estonia, 2018.
- iv. Международная конференция «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения –2020), Россия, г. Апатиты, 2020.

**Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламаларының жоспарымен байланыстылығы.** Диссертациялық жұмыс әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасының ғылыми-зерттеу жоспары бойынша және ЕМК «Зерттеу мен талдаудың физикалық-химиялық әдістері орталығы» жобалары аясында орындалды.

Мемлекеттік гранттық қаржыландыру жобалары:

- 1) №1580/ГФ4 «Қаралаш индийді электрохимиялық рафинирлеуді зерттеу мен модернизациялау», 2015-2017 жж;
- 2) №0139/ПЦФ «Қазақстанның полиметалды және техногенді шикізатынан таза индийді электрохимиялық жолмен алудың технологиясы мен тәжірибелік-өнеркәсіптік қондырғысын өңдеу», 2015-2017 жж. жобалары аясында орындалды.

**Жарияланымдар:** Диссертациялық жұмыс нәтижелері 16 ғылыми еңбек түрінде көрініс тапқан, оның ішінде:

- 4 ғылыми мақала Clarivate Analytics компаниясының Web of Science ақпараттық базасы мәліметі бойынша импакт-факторы ноль емес, немесе Scopus компаниясының ақпараттық базасына кіретін халықаралық басылымдарда жарияланды.
- 3 мақала ҚР білім және ғылым саласындағы бақылау Комитеті ұсынған басылымдарда жарияланды.
- халықаралық және мемлекеттік конференциялар тезистері мен материалдары жинақтарында 9 тезис жарияланды, оның ішінде 8 тезис шетелдік конференциялар материалдарында жарық көрді.

**Жұмыстың құрылымы мен көлемі.** Диссертациялық жұмыс анықтамалар мен белгілеулер тізімінен, кіріспеден, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, алынған нәтижелерді талқылау, қорытынды мен қолданылған әдебиеттер тізімінен құралған.

Жұмыстың мәтіні 142 бетке басылған және 174 әдеби көзден тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 27 кесте және 71 сурет бар.

## ӘДЕБИ ШОЛУ

### 1.1 Индий нарығының қазіргі жағдайы және негізгі өндірушілер

Индий – күміс тәрізді ақ түсті, жылтыр металл, сонымен қатар жұмсақ металдардың бірі, салыстырмалы айтсақ, қорғасыннан да жұмсақ болып келеді. Индийдің ерекше қасиеттерінің бірі механикалық әсер еткенде, немесе металл индийді майыстырғанда «сыртылдаған» дыбыс шығарады. Атмосферада индий өте баяу сарғыш жасыл түске боялып, индий (III) оксидімен қапталады және ауада тұрақты металдар қатарына жатқызуға болады. Тотығу дәрежесі I немесе II болатын индий қосылыстарының тұрақсыздығы өте жоғары, сондықтан тотығу дәрежесі III-ке сәйкес келетін, тұрақты қосылыстарына дейін тотығуға бейім келеді. Ортаның сілтілігі тұнба ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ) тұзу рН-ы нан жоғары болған жағдайда, индий ерітіндіде гидроксоиндат  $\text{In}(\text{OH})_4^-$  немесе индат  $\text{InO}_2^-$  күйінде жүреді, ал қышқыл отада ( $\text{pH} < 3$ ), ерітіндіде комплекс түзгіштер болмаған жағдайда, индий үш валентті ион  $\text{In}^{3+}$  күйінде болады.

Әлем нарығында индийге деген сұраныстың күрт жоғарылауы индий-қалайы оксиді (ИҚО) өндірісімен тікелей байланысты. ИҚО көптеген бірегей қасиеттерге ие. Олар: жоғары электрөткізгіштігі, мөлдірлігі, шыныға жақсы жұққыштық қасиеті және т.б. Аталмыш қасиеттерге ие материалдың пайда болуы сенсорлық экрандар, күн тақталары өндірісінің қарыштап дамуына мүмкіндік берді, әрі тазалығы жоғары индийге деген сұранысты туындатты [1,2]. Бұған дейін де, индийдің антимоидтері (висмутпен балқымалары), фосфидтері мен нитридтері танзисторлар мен микрочиптер өндірісінде қолданыс тапқан еді. Сонымен қатар, үйкеліс күшінің төмендігіне байланысты, индийді Формула 1 автокөліктері дөңгелектерінің подшипниктерін қаптауға қолданған. Индий және оның балқымаларының балқу температурасының төмендігі оларды қойма және арнаулы дүкендерде өрт сөндіруге қолдануға мүмкіндік берді. Индийдің негізгі қолдану салалары ретінде келесілерді атауға болады: сенсорлық экрандар, жарық шашқыш диодтар, тегіс экрандар, батареялар өндірісі, медициналық технологиялар, фотоэлектр және күн технологиялары және құрылыс қондырғылары [3–7].

Тұтынылатын индийдің мөлшері әлемдік дисплей өндірісіне, басқаша айтқанда ИҚО өндірісіне едәуір деңгейде тәуелді. Мысалы, 2012 жылы әлем бойынша 935 тонна рафинирленген индий өндірілген, сонымен қоса, екіншілік шикізат пен қайта өңдеуден түскен рафинирленген индийдің мөлшері 550 тонна құраған [8]. Соңғы жылдары, теледидар мен сұйық кристалды мониторлар өндірісінің қарқын алуына байланысты индийге деген сұраныс күрт өскен. Қазіргі уақытта өндірілетін индийдің 50% жуығы экран, ИҚО өндірісіне жұмсалуда. Қайта өңдеуді дамыту мен өндірісті оңтайландыру (әсіресе Корея мен Жапонияда индийді ИҚО қалдықтарынан өндіру дамыған) ұсыныс пен сұраныс арасындағы теңдікті сақтауға мүмкіндік беруде [9]. Әлем бойынша индий өндірісінде көшбасшы ел

Оңтүстік Корея тек 2015 жылдың өзінде 1450 тонна өнім өндірген, сонымен қатар өндіріс қуаттылығы жоғары елдер қатарына Қытай, Жапония мен Тайван да жатады [2]. Сонымен қатар, Жаңа-Брансуикте орналасқан Канадалық Adex Mining Inc. компаниясы әлемге белгілі, қоры мол индий кен орындарына иелік етеді [10].

Біріккен ұлттар ұйымының қоршаған ортаны қорғау бойынша бағдарламасында индийдің соңғы өнімдерінің рециркуляция, яғни өндірісте қайта қолданылу көрсеткіші 2015 жылғы көрсеткіш бойынша 1% -ды құраған. Қытай еліндегі бірқатар кен өңдеу өнеркәсіптері индийді мырыш өндірісі қалдықтарынан өңдеп, бөліп алуды тоқтатқаннан бері екіншілік шикізат көздерінен бөлініп алынған индийге деген сұраныс күрт артты. Ал біздің республикамызда осыған дейін мырыш өндірісі шаңдарынан жылына шамамен 1 тоннаның көлемінде Ин-2 маркалы қаралтым индийді өндіріп келген «КазЦинк» акционерлік қоғамы 2019 жылдан бастап индий өндірісін тоқтатты. Постсоветтік кеңістіктегі қазіргі уақытта индий өндірісімен айналысатын тек бір ғана компания «Урал тау-кен копмлексі-Холдинг» («УГМК-Холдинг») айналысады, оның құрамына екі ОАО «Челябинск мырыш зауыты» және «Электроцинк» акционерлік қоғамына қарасты зауыттар жылына 6-10 тонна индий өндіреді. Әлемдік өндіріс қуатымен салыстырғанда бұл көрсеткіштер мүлдем мардымсыз. Ал егер «УГМК-Холдинг» өндіріске қажетті мырыш шикізатының 40%-дан астамын Қазақстан Республикасының Қостанай және Ақмола облыстары территориясынан алатынын ескерсек, бұл еліміз үшін өте өкінішті жағдай. Ресей өзі өндірген индийдің 5 – 8 тоннасын сыртқа экспорттаса, 1 тоннасын ішкі нарығында электроника өндірісінде қолданады [11]. Индийдің АҚШ нарығындағы бағасы 2014 жылы 700-780 АҚШ долларын құраса кейін, ұсыныстың артуынан әлемдегі баға деңгейі 2015 жылы қарашада 240-285 АҚШ долларына дейін төмендеген. Соңғы уақыттар индий бағасы 530 – 700 АҚШ долларын деңгейінде ауытқып тұрады [12].

Металдық индий өндірісінің экономикалық маңызы жылдан-жылға артып, әлемдік индий өндірісі қуаттылығы 5% -дан 10%-ға дейін өсім көрсетуде. Егер, әлемдік индий өндірісінің қуаттылығы жылына 900-ден 2000 тоннаға дейін жететіндігін ескерсек, 10% жылдық өсім үлкен көрсеткіш болып есептейді және индийді екіншілік шикізат көздерінен [3,13–16], техногендік қалдықтардан бөліп алуға мүмкіндік беретін экологиялық таза, әрі экономикалық тиімді технологияларды дамытуға итермелейді [17]. Сол себепті, индийді жоғары тазалықта бөліп алу технологияларын жетілдіру мен жасақтау өзекті мәселелердің бірі деп айта аламыз.

## **1.2 Индийдің сулы электролиттерден катодтық тұнуы**

Ag-In, Ni-In, In-As және In-Sb сияқты интерметаллид, жартылай өткізгіш материалдар өндірісінде қолданылатын металдық индийдің қазіргі таңдағы өндірісте қолданылатын технологиялары көбіне сулы ерітінділерді қолдануға

негізделген. Сулы электролиттерден әртүрлі электродтар бетінде индийді электрохимиялық тұндырудың теориялық негізі Пиерси Р. [18–25] мен Лосев В.В. мақалаларында [26–34] келтірілген. Индийді микроқоспалардан терең тазартуда рафинирлеудің электрохимиялық әдістері ерекше маңыздылыққа ие. Аса таза индийді электрохимиялық әдістермен алу индий мен қоспа металдардың разряд-иондалу процессін егжей-тегжейлі зерттеуді қажет етеді. Катодтың тұнбаның сапасы мен металды электрохимиялық әдіспен тазартудың экономикалық көрсеткіштері электролит құрамына, электрод материалы табиғаты мен электролиз шарттарына тәуелді. Индийді әртүрлі сулы хлоридті, перхлоратты және сульфатты электролиттерден электрохимиялық тұндыру [20,35–40] еңбектерде зерттелінген. Хлоридті электролиттерден қатты электродтар бетінде индийдің электрохимиялық тұнуы, разрядталу процессі платина электроды бетінде қайтымды жүретіні, ал титан электродында квазикайтымды табиғатқа ие екендігі [41,42] еңбектерде айтылады. Гидроксокомплексдердің түзілуін болдырмас үшін индийдің электрохимиялық тотықсыздануы  $pH \approx 1,5$  жағдайында жүргізілді. Бұл жағдайда негізгі процесс – индийдің электрохимиялық тотықсыздануымен қоса сутек иондарының разрядталуы да жүруі мүмкін [43]. Индий электроды бетінде сутектің разряд-иондану процесінің алмасу тоғы мәні  $8 \times 10^{-12}$  А/см<sup>2</sup> құрайды [44]. Алмасу тоғы мәнінің төмен болуы индий электроды бетінде сутек түзілу асқын кернеуінің жоғарылығын көрсетеді, яғни қосымша реакция электродтың беткі аймағындағы рН мәнін едәуір өзгертпейді, бұл индийдің электрохимиялық тотықсыздануын зерттеуде аралас гидроксогалогенид комплексдердің түзілуін ескермеуге мүмкіндік береді.

Металдарды электрохимиялық рафинирлеу технологияларын жасақтауда электртұну процессін толық зерттеу, оның ішінде, электрокристалданудың алғашқы сатыларының кинетикалық мәселелеріне терең үңілу әрқашанда маңызды. Металл/электролит фазалар бөлу шекарасындағы электродтық процестерді егжей-тегжейлі зерттеу, Қазақстан минералды қорына бай, индий металын рафинирлеудің оңтайлы шарттарын анықтауға мүмкіндік тудырады. Индийдің электртұнуын зерттеуге бағытталған алғашқы еңбектердің біразы тамшылы сынап немесе амальгамды электродтарда орындалған [45–47]. Амальгамды электродтарда индийдің электрохимиялық тотықсыздануы төмен ток тығыздығында ( $\sim 0,1$  А/см<sup>2</sup>) қайтымды өтетіні және жылдамдық анықтаушы саты – бірінші электронды қосып алу сатысы:  $In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$  екендігі сілтеме келтірілген әдебиеттерде айтылады. Келесі бір, [19] еңбекте тамшылы сынап электродында индий иондарының разряды диффузиялық шектеу басым болып келетін квазикайтымды режимде өтетіндігі, реакцияның жылдамдық константасы мәні  $\sim 10^{-4}$  см/с-ті құрайтыны жазылған. Сонымен қатар, әртүрлі қатты электродтарда индийдің хлоридтік, сульфаттық, перхлораттық электролиттерден электрохимиялық тотықсыздануы бірқатар еңбектерде қарастырылған [18,37,41,48–50]. Осылардың ішінде, хлоридті

электролиттерді индийді электртұндыруда кең қолданылу себебі – нитрат, перхлорат және сульфат электролиттерге қарағанда индийдің электродтық тұну асқын кернеуінің төмен болуында. Электродтық процестерді зерттеуде титан электродын қолданудың артықшылықтары келесідей: инерттілігі, жоғары механикалық төзімділігі, индийдің электрохимиялық тотықсыздану және жаңа фаза тұзу процестерінің асқын кернеуінің төмен болуы [51].

Индийдің электрохимиялық тұнуы келесідей қатты электродтарда: платина, шыны көміртегі, никель, молибден және мыс электродында жан жақты зерттелінген [36,41,52–55]. Индийге деген мұндай қызығушылық, аса таза металды талап ететін, жартылай өткізгіш қорытпалар өндірісінде қолданылуына байланысты. Индийдің қатты электродтарда электрохимиялық тотықсыздануына толыққанды шолу [56,57] еңбектерінде берілген. Соңғы уақытта, индийді электрохимиялық тұндыруда электролит ретінде иондық сұйықтықтарды қолдану зерттеліну үстіне және бұл электролиттер индий мен оның қорытпа, балқымаларын тығыз қаптама ретінде тұндыруға мүмкіндік беретіні жазылған [58–62]. Оның себебін шыны көміртегі және молибден электроды бетінде индийдің электрохимиялық тұнуы барысында пайда болатын белсенді өсу орталықтарының санының артуымен түсіндірген [55]. Хлоридтік сулы электролиттерден аса таза индийді электрохимиялық тұндыру еңбектерде көрсетілген, бірақ олардың бір кемшілігі, катодта тұнатын индий қаптамасының морфологиясы нашар, дендритті болып келеді [63].

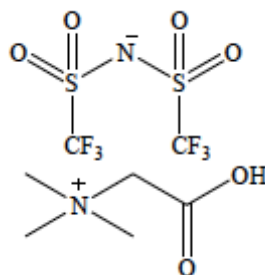
Индийдің шыны көміртегі электродында хлоридтік электролиттерден электрохимиялық тотықсыздануына хлорид анионының әсерін зерттеу мен индийдің электрохимиялық тотықсыздануының лимиттеуші сатысы, нуклеация механизмін анықтау [64,65]-шы дереккөздердегі еңбектерде алғаш талқыланған. Аталған еңбектерде, нуклеация жылдамдығының хлорид иондарының концентрациясына тәуелді екені және олардың өзара тура тәуелділікте артатыны дәлелденген.

Электрохимиялық тұндыру әртүрлі технологияларда, тіпті аса таза металдар алуда да қолданылады. Оның ішінде, практикалық қолданылуы тазалық дәрежесіне тәуелді индий металлын негізінен электрхимиялық рафинирлеу әдісімен алады. Электрхимиялық рафинирлеу негізгі сатысы - электрхимиялық тұндыру мәселесі бір қатар еңбектерде зерттелініп, талданылған [36,52,56,59,66–71]. Индийдің қатты электродтарда тотықсыздануы бағытындағы зерттеулерде реакция кинетикасы мен фаза түзілу сатысына беттік активті заттардың әсеріне терең талдау жасалмаған. Әртүрлі сулы электролиттерден индийді электртұндыру біршама зерттелінгенімен [54,55,72], катодтық реакция нәтижесінде электрод бетіне электрхимиялық тұнған индий морфологиясы сапасы төмен, дендриттік қабат күйінде тұнуы [73], дендрит түзуді баяулататын, жаңа тегістегіш қоспаларды анықтауға итермелейді. Индий электрхимиясы бойынша зерттеулер жеткілікті болғанымен, түзілетін индий қаптамасына тегістеуші, жылтыратқыш немесе өзгеде әсер беретін органикалық

қоспаларды зерттеу бағытындағы еңбектер жоқтың қасы деуге де болады. Бар болғанның өзінде де, ескірген технологияларда қолданылатын, ғылыми ортада белгілі беттік активті заттарды қолданумен шектелген, мысалы желатин, шарап, қымыздық қышқылдары деген сияқты. Сол себепті де, тегістеуші әсері жоғары, арзан әрі зиянсыз қоспаларды тауып, олардың индийдің фаза түзу кинетикасына әсерін зерттеу ғылыми қызығушылық тудырып қана қоймай, басым маңыздылыққа ие екендігі сөзсіз. Индийден өзге металдар: күміс, мыс пен мырыштың электрхимиялық тұнуы барысында дендрит түзуін ингибирлеу мәселесі тегістеуші қабілеті жоғары төртіншілік аммоний қосылыстарын қолдану арқылы шешімін тапқан [74–78] [19-23]. Аталған қосылыстардың, химиялық тұрақтылығымен қатар, жоғары тегістеуші әсері, бұлардың индийдің дендрит түзуін тежеу мүмкіндігін зерттеуге ой салады. Сулы электролиттерден индийді тұндыруда катодтық тұнбаның сапасын арттыру үшін электролитке тегістеуші қабілетке ие органикалық қоспаларды қосу қажеттілігі туындайды. Мырыш, мыс пен күмістің электртұнуы кезінде дендрит түзуді ингибирлеу мақсатында төртіншілік аммоний тұздары қолданылған, және бұл қосылыстардың дендрит түзуді тежеп, жоғары тегістеуші қасиет көрсететінін белгілі болған [74–76,78]. Яғни, электролитке беттік-активті заттарды қосу электродта тығыз тұнба алуға септігін тигізеді. [77,79] еңбектерде, көміртекті болат электродында (AISI 1018) мырыштың электрохимиялық тұнуы кезінде ықшам жабынды алу үшін төртіншілік аммоний қосылыстары қолданылған. Тетрабутиламмоний гидроксиді мен N-бензилтриэтиламмоний хлориді қоспалары дендриттердің өсуін ингибирлейтіні және оларды тегістеуші қоспа ретінде қолдануға болатыны, ал бұл жағдайда тетраэтиламмоний гидроксидінің әсері мардымсыз екені [80] әдебиетте зерттелінген. Нуклеацияны зерттеудегі есептеулерде үш өлшемді нуклеациялық модельдер: Шарифкер-Хилл, Шарифкер-Мостани және Миркин-Нилов-Херман-Таралло модельдері пайдаланылды. Бұл жұмыста қолданылған теориялық есептеулер жоғарыда аталған авторлардың еңбектерінде егжей-тегжейлі сипатталған [81–85].

Өткен ғасырдың соңғы ширегінде орын алған иондық сұйықтықтарды синтездеудегі тың әдістердің ашылуы тек органикалық синтездің ғана емес электрхимияның дамуына серпін берді. Иондық сұйықтықтардың тұтану температурасының жоғарылығы, экологиялық тазалығы, электрхимиялық тұрақтылық аймағының ауқымдылығы, регенерацияға қабілеттілігі, сонымен қатар су мен ауаға төзімділігі оларды металдарды электрхимиялық тұндыруда пайдалануына мүмкіндік берді. Төмен температуралық иондық сұйықтықтар индийді электрхимиялық тұндыруда сусыз электролиттерге тиімді балама бола алады және катодтық индий сапасын арттырады [50,55,86,87]. Бірақта, индийдің иондық сұйықтықтарда электрхимиялық тотықсыздануын зерттеу бағыты әліде даму үстінде [88] және бұл салада тұшымды еңбектер жеткіліксіз десек те болады. Ал протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид ([Hbet][Tf<sub>2</sub>N]) төмен

температуралық иондық сұйықтығын индийді электрхимиялық тотықсыздандыру бойынша ғылыми еңбектер мүлдем жоқ десек те болады. [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы ең алғаш гомогенді сұйықтық-сұйықтықтық экстракциялау арқылы рет In<sup>3+</sup> ионын жоғары селективтілікпен бөліп алу үшін қолданылған [89]. Протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығының мұндай қасиеті оны индийді электрхимиялық рафинирлеуде селективтілігі жоғары электролит ретінде пайдалануға, зерттеуге алғышарт бола алады. Сонымен қатар, бұл электролиттің ауа мен судың әсеріне тұрақтылығы, көп иондық сұйықтықтар осы қасиетінің төмен болуынан инертті атмосфера бокста жұмыс істеуді талап ететін болса, [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы ашық атмосферада жұмыс істеуге және регенерацияға қабілеттілігі оны қайта қолдануға, өнім құнын төмендетуге мүмкіндік береді. Төменде протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығының химиялық формуласы көрсетілген.

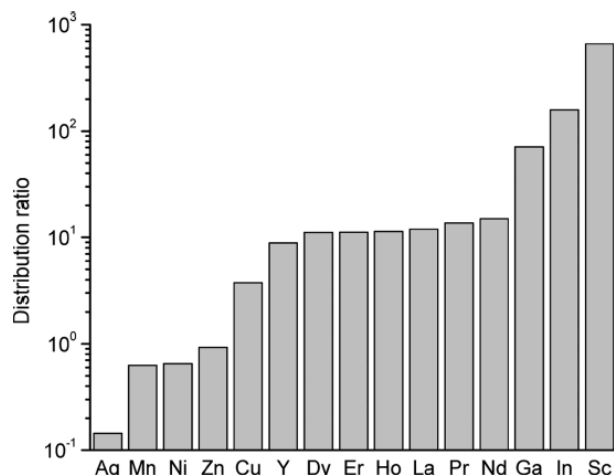


Сурет 1 – [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының құрылымдық формуласы

[Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы металл иондарын селективті экстракциялаумен қатар метал оксидтерін таңдамалы ерітуде [89] еңбекте қолданылған. Метал оксидтерін ерітудегі мұндай селективтілікті көрсету бетаиннің металлмен комплекс түзу қабілетінің ерекшеліктеріне байланысты. Жоғарыдағы суреттен бетаин құрамында карбоксил тобының болуы комплекс түзу қабілетін анықтайды, әрі бетаиннің әртүрлі металл иондарымен комплекстерінің тұрақты константасындағы айырмашылық аталған селективтілікті қамтамасыз етеді [90,91]. [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының осы қабілетінің арқасында [92–94] еңбекте фосфорлы шамның қалдықтарынан бірқатар сирек металдар сәтті бөліп алынған.

Әртүрлі металл иондарымен [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының комплекс түзу қабілетін Том Вандер Хугерстраете, Биеке Онгена және Коен Биннеман [89] еңбегінде сирек элементтерді экстракциялап бөлуде пайдаланған. Төменде аталған еңбекте келтірілген, әртүрлі металдардың экстракциялау барысындағы таралу коэффициентін көрсететін диаграмма берілген.





Сурет 2 – Әртүрлі металл иондарын [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы-су жүйесінде гомогенді сұйықтық-сұйықтықтық экстракциялаудың таралу коэффициенттері [89]

Аталған еңбекте үш валентті сирек металл иондарын [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы-су жүйесінде гомогенді сұйықтық-сұйықтықтық экстракциялау арқылы өте жоғары селективтілікпен бөліп алуға болатыны айтылған. Сонымен қатар бұл жүйе In<sup>3+</sup> ионын экстракциялауда да тиімді нәтиже көрсеткен, оған дәлел ретінде 2-суретте көрсетілген таралу коэффициентінің жоғарылығы келтірілген.

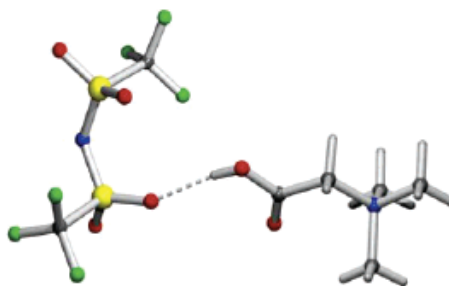
Жоғарыдағы диаграмманы негізге ала отырып, [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығын индийді электрхимиялық рафинирлеуде селективті электролит ретінде пайдалануға негіз бар деп айта аламыз, сонымен қоса бұл иондық сұйықтық қаралтым индийдің анодтық еруі кезінде мырыш, никель, мыс сияқты негізгі ластағыш қоспалардан терең тазартуға мүмкіндік беруі керек деп болжай аламыз.

[Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының тағы да бір маңызды қасиеті ретінде оның балқу температурасының төмендігі мен гидрофобтығының жоғарылығын айта аламыз [95]. Сөзіміз дәлелді болу үшін, бетаинның негізіндегі, анион құрамы ерекшеленетін өзгеде иондық сұйықтықтары кестеде салыстырылған.

Кесте 1 – Бетаин негізіндегі анион құрамы әртүрлі иондық сұйықтықтардың балқу температуралары

Иондық сұйықтық	Иондық сұйықтық анионы	T <sub>бал</sub> , °C
Протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	57
Протондалған бетаин трифтолат	[OTf] <sup>-</sup>	125
Протондалған бетаин пентафторбензоат	[C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> COO] <sup>-</sup>	144
Протондалған бетаин гексафторфосфат	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	159

Кестеден көріп тұрғанымыздай, бетаин негізіндегі өзге иондық сұйықтықтарға қарағанда протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имидтің балқу температурасы әлде қайда төмен, бар болғаны 57 °С құрайды. Бұл өз кезегінде электролиз барысындағы энергия шығынын, жалпы шығынды төмендетуге мүмкіндік береді. [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы жаңа синтезделгенде бөлме температурасында сұйық күйде болатын болса, сақтау барысында кристалданып тұзға айналады. Протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығындағы катион мен анион өзара сутектік байланыс түзуге де қабілетті, түзілетін сутектік байланыс О-Н – О ұзындығы 18,9 нм ал О – О байланыс ұзындығы 27,2 нм құрайды. [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының сутектік байланысқан анион-катион жұбының молекулалық құрылымы келесі суретте бейнеленген.



Сурет 3 – [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының молекулалық құрылысы. [Hbet]<sup>+</sup> катионы мен [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> анионының арасында орнайтын сутектік байланыстың көрінісі

Қорыта айтқанда, [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы индийді қоспа металдардан бөлуде, электрхимиялық рафинирлеуде селективті электролит ретінде қолдануда әлеуеті жоғары екені анық. Егер, рафинирлеу кезінде индийге қарағанда электрбелсенді қоспа металдар иондық сұйықтықта жиналатын болса, олардан белгілі уақыт аралығында иондық сұйықтықты концентрлі тұз қышқылымен шаю арқылы оңай қайта экстракциялап құтылуға болады. Қайта экстракциялаудың шарттары, температуралық режим мен рН әсері [96] әдебиетте толық келтірілген.

### 1.3 Индийдің анодтық еру ерекшеліктері

Индий сирек металдардың арасында өзінің коррозияға төзімділігі жоғарылығымен ерекшеленеді, индийдің бұл қабілеті индий бетінде, электродында сутек түзілу реакциясының асқын кернеуінің жоғары болуына (сынаптан кейінгі) байланысты. Индий таза метал күйінде де, құйма, балқыма күйінде де өндірістің әр саласында қолданылады десек артық айтқандық болмайды. Көбінесе, индийдің қолданылуы бинарлық құйма (In-Bi, In-Al, In-Sn), үштік (In-Al-Sb) және төрттік (In-Sn-Ge-Cd) құймалар күйінде оптоэлектрондық өндірісте қолданылуы, соның ішінде сұйық кристалды дисплейлер өндірісімен байланысты [97–100]. Аталған

құймаларды алуда индийді легирлеуші қоспа ретінде пайдалану, олардың механикалық беріктігін, қаттылығы мен коррозиялық тұрақтылығын арттыруға септігін тигізеді. Сонымен қатар, металдарды коррозиядан қорғауда қолданылатын проректорлық, қазақшалағанда қорғаушы алюминий анодының құрамына анодтық реакцияны жылдамдатушы индий металы қолданылады. Таза алюминий анодын қолданғанда оның беткі оксидтік қабаты анодтық еруге кедергі жасайтындықтан, құрамына мырыш пен индий қосып (Al-Zn-In) иондану процесін жылдамдатады [100]. Бұл индийдің кейбір анодтық реакцияларды жылдамдатудағы рөліне келтірілген бір мысал ғана болатын, тәжірибеде индийдің қолданылуы мен оған қатысты технологиялардың біразы сілтілік ортада жүзеге асырылатын болғандықтан, индийдің сілтілік ортадағы еруін зерттеу бірқатар еңбектерде талданып, көрсетілген. Солардың бірінде, борат буфер ерітіндіде индий электроды бетінде оксидтік қабаттың пайда болып, өсуі орын алатыны поляризациялық қисықтар негізінде түсіндірілген. Аталған еңбекте, пассивтік (енжар), оксид қабатының пайда болуына натрий тетрабораты концентрациясы мен ерітінді рН және температураның артуы оң әсер тигізетіні айтылады. Индийдің анодтық еруі нәтижесінде пайда болған оксидтік қабат процестің, ионданудың активтену энергиясын арттырып, индийдің еруін тежейтіні жоғарыдағы еңбекте көрсетілген. Егер де, сілтілік электролитке галогенид ионды қосатын болса, бұл анодтық еруді қоздырып, процесті жылдамдатыны әдебиеттерде айтылады. Осыған ұқсас зерттеулерде, индийдің сілтілік мырыш ток көздерінде қолданылу ерекшеліктері мен мүмкіншіліктері қарастырылып, циклдық вольтамперометрия және сақиналы айналмалы дискілі электрод әдісі сияқты әдістермен зерттелінген [101–103]. Сонымен индийдің сілтілік электролиттердегі анодтық еруін қорытындылайтын болсақ, жалпы процесс екі сатыдан: біріншісі – индий электродының электрохимиялық реакция, акт нәтижесінде ионданып үш валентті ион күйіне өтуі болса; екіншісі – үш валентті индий ионының диспропорциялануға ұшырап, бір валентті бетте адсорбцияланған гидроксид түзуі, одан әрі химиялық реакция нәтижесінде үш валентті индий гидроксидіне –  $\text{In}(\text{OH})_3$  айналуы, электрод бетінің әрмен қарай пассивтелуінің орын алуы жүреді. Түзілген гидроксидтік қабат кейіннен оксидтік –  $\text{In}_2\text{O}_3$  айналып анодтық еруді тежейді [104].

Бұл диссертациялық жұмыс, индийді сулы хлоридтік электролиттерден қышқылдық ортада электрхимиялық рафинирлеуге арналғандықтан, оның осы ортадағы анодтық еруі мен оған әр түрлі факторлардың әсерін зерттеу, негізгі зерттелуі тиіс тақырыптардың бірі болып табылады. Сол себепті де, индийдің иондану, яғни анодтық еру реакциясына галогенид ион табиғатының әсері, ерітінді рН мен температура, сонымен қатар легирлеуші қоспа – висмут әсері поляризациялық әдіс көмегімен зерттелінді. Индийді әртүрлі қатты электродтардың бетінде электрхимиялық тотықсыздандыру арқылы тұндырып, тазартуға арналған еңбектердің көпшілігі дерлік ерітіндіні алын ала тазарту, анодты химиялық тазарту

немесе вакуумде дистильдеу сияқты қосымша сатыларды қамтитын күрделі әдістерді қолданған [105–108]. Осыған ұқсас күрделі, біріктірілген әдістерді қолданудың арқасында сульфат және хлорид электролиттерден тазалығы жоғары 6N маркалы индий алынып, әдістің оңтайлы шарттары анықталып, ұсынылған [109].

Дегенмен, жоғарыда мысал етілген әдістер комбинирленген, көп сатылы болғандықтан соңғы өнімнің қымбат болуына алып келеді. Алайда, индийді тазарту барысындағы қосымша сатыларды қысқартудың тиімді тәсілі ретінде [110–112] еңбектерде тиімділігі жоғары реакциялық электролиз әдісі ұсынылған. Бұл әдістің сыры тазартылатын индий құрамындағы ластаушы, қоспа элементтерді сүрме қосу арқылы электрхимиялық енжар, белсенділігі төмен қосылыстарға айналдыруда жатыр. Қысқа жолдың соқпағы көп дегендей, бұл әдістің де өзіндік кемшіліктері белгілі. Салыстырмалы қарағанда, сүрме лигатурасының балқу температурасының біршама жоғары болуына байланысты, бұл депрессорлық қоспаның анодты модификациялау, түрлендіруде қиыншылықтар тудыратыны түсінікті. Олай болса, аталған әдісте ұсынылған сүрмені химиялық қасиеттері ұқсас, әрі балқу температурасы өте төмен ( $72^{\circ}\text{C}$ ) висмут лигатурасымен айырбастау, висмут депрессанттың индийді реакциялық электролиз әдісімен тазартудағы әсерін, тиімділігін зерттеу ғылыми қызығушылық тудыратыны сөзсіз. Сонымен, аса таза металдарды алуда реакциялық электролиз әдісін қолдану бірнеше басымдылыққа, атап айтқанда: жоғары өнімділік, процесті автоматтандыруға бейімділігі, электролизерді құрылысының қарапайымдылығы және ең бастысы қосымша сатылар санының аздығы сияқты басымдылықтарға ие.

#### **1.4 Индийді электрхимиялық рафинирлеу электролизерін құрастыруда симуляциялық модельдеуді қолдану**

Электрхимиялық өндірісте шикізат пен өнімнің түрлеріне, агрегаттың күйлеріне мән бере отырып электрхимиялық реактор – электролизер құрастырылады. Аллюминий немесе сілтілік, сілтілік жер металдар өндірісінде қолданылатын электролизерлер никельдің электрэкстракциясы үшін қолданылатын электролизерден түбегейлі ерекшеленеді. Сол сияқты электрхимиялық рафинирлеу электролизерлерінің де өзара ерекшеліктері мен ұқсастықтары жетерлік. Мысалы көптонналы өндірісте қолданылатын мысты электрхимиялық рафинирлеу электролизерлері статикалық қаз-қатар орналасқан анод пен катодтан тұратын ашық типтегі электролизерлерге жатады. Мұндай типтегі электролизерлерде шекті токты анықтайтын - масса тасымалдану жылдамдығын электролит ағынын жылдамдату арқылы ғана арттыруға болады (температура әсерін ескермегенде). Сол себепті де, айналмалы цилиндрлі Null ұяшығы типіндегі электролизерлер катодта тотықсызданатын металл ионы – деполяризатор масса тасымалдану жылдамдығын арттыруға, сәйкесінше концентрациялық асқын кернеуді

төмендетуге мүмкіндік береді. Мұндай типтегі электролизерлердегі токтың таралу теңдеуі мен потенциалдың еркінді көлемінде таралуын зерттеу алғаш [113] көлемді еңбегінде талқыланған. Бұл еңбекте ұсынылған токтың біріншілік және екіншілік таралу модельдерінің негізгі кемшілігі концентрациялық поляризация, басқаша айтқанда масса тасымалдану әсерінен болатын кернеудің төмендеуі, яғни концентрациялық асқын кернеуді ескермейді. Токтың біріншілік таралу моделі анод пен катод арасындағы еркінді кедергісі әсерінен болатын электролизердегі кернеу кемуін түсіндірсе, токтың екіншілік таралу теңдеуі еркінді кедергісімен қоса электрхимиялық реакция асқын кернеуін де қамтиды. Айналмалы цилиндрлі Hull ұяшығы (RCH) типті электролизерлердегі ток пен потенциалдың таралуын зерттеу мен токтың үшіншілік таралу моделін жетілдіру профессор Френк Уолш еңбектерімен байланысты. RCH ұяшықты қолданып мыстың электртұнуы барысындағы токтың таралуы мен электролизер құрылысы, катод пен анодтың өзара орналасуы һәм электрод геометриясы арасындағы байланысты түсіндіретін жетілдірілген теңдеу [114–116] еңбектерде ұсынылған. Аталған еңбектерде келтірілген RCH моделі токтың үшіншілік таралу теңдеуі негізінде жасалынған, сол себепті де мұндай модельдер электролизерлерді құрастыруда деполяризатор концентрациясы сонымен қоса гидродинамикалық жағдай – ағын жылдамдығының токтың таралуы мен потенциалдың таралуына әсерін түсіндіре алады.

Индийді электрхимиялық рафинирлеуде электролизер жұмысын модельдеуге қатысты жұмыстар мүлдем жоқ десек те болады. Дегенмен бір ғана еңбекте, [117] ағынды реакторды – электролизерді қолданып индийді хлоридті электролиттен бөліп алу реакторының жұмысы модельденген. Аталған жұмыстың негізгі кемшілігі ретінде анодтық реакция ретінде судың ыдырауы, хлор газының түзілуін көрсетуге болады. Индийді электрхимиялық рафинирлеу барысында анодта қаралтым индий анодының иондануы жүретіндіктен бұл модель рафинирлеу электролизері ретінде қолдануға жарамсыз болып табылады. Бірақта, [117] жұмыста ұсынылған RCH типтегі электролизер моделінің бірқатар басым тұстары бар. Ұсынылған электролизердің симуляциялық моделінде электролиттің ағын жылдамдығының, катод пен анод арақашықтығының индийді бөліп алудағы меншікті электр энергиясы шығыны мен реакция шығымы – бөліп алу дәрежесі арасындағы тәуелділік токтың үшіншілік таралу теңдеуін қолдану арқылы анықталған.

Индийді электрхимиялық рафинирлеу электролизерін құрастыруда симуляциялық модельдеуді қолдану бағытында жасалынған әдеби шолу бұл саладағы ғылыми-зерттеулердің тапшылығын, индийге қатысты еңбектердің өте сирек екендігін көрсетті. Дегенмен, жоғарыда келтірілген еңбектерді негізге ала отырып, индийді электрхимиялық рафинирлеу электролизері жұмысының симуляциялық моделін COMSOL Multiphysics бағдарламалық жабдығын қолдана отырып жасап шығу мүмкіншілігі бар деп айтуға толық негіз бар.

## 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

### 2.1 Индийдің сулы электролиттерде электрхимиялық тотықсыздануы

Индийдің электрохимиялық тотықсыздануы циклдық вольтамперометрия, хроноамперометрия және электрохимиялық импеданстық спектроскопия әдістерімен зерттеу термостатталатын, үш электродты электрохимиялық ұяшықта Autolab PGSTAT 302N (Metrohm Autolab, Нидерланды) потенциостат-гальваностатын қолдану арқылы жүргізілді.

Жұмысшы электрод ретінде ауданы  $0,159 \text{ см}^2$ , Ин-2 (99,98%) маркалы қаралтым индийден жасалған индий электроды, көмекші электрод ретінде ауданы  $12,960 \text{ см}^2$  платина пластинасы, салыстырмалы электрод ретінде күміс хлоридті электрод ( $E = 0,197 \text{ В}$  стандартты сутек электродына қатысты) қолданылды.

Барлық тәжірибелік өлшеулер  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  дәлдікте жүргізілді. Құрамында перхлораты бар хлоридті электролиттер:  $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,1 \text{ М}$   $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 2,0 \text{ М}$   $\text{NaCl}$  ( $pH = 1,5$ ) концентрациясы  $1,0 \text{ М}$  индий (III) перхлоратын  $2,0 \text{ М}$  натрий хлориды фонды электролитінде сұйылту арқылы дайындалынды.  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  ерітіндісі Ин-2 (99,98%) маркалы қаралтым индийді 60% хлор қышқылында (Sigma Aldrich, 99,99%) еріту арқылы алынды. Негізгі фондық электролит қызметін химиялық таза (99,9%) тұздан үш рет қайта кристалдап алынған натрий хлориді атқарды. Электролит рН-ы ( $1,5 - 1,6$ ) ерітіндіге хлор қышқылын қосу арқылы келтірілді. Әрбір өлшеу алдында индий электроды беті микрондық абразивті материалмен механикалық өңделіп, артынан бидистилденген сумен шайылып, этил спиртімен майсыздандырылып, кептірілді. Нәтиженің қайталанымдылығын қамтамасыз ету үшін әр өлшеу кемінде үш реттен қайталанып жүргізілді.

Импедансты өлшеу потенциостатикалық режимде, тепе-теңдік потенциалдан  $E_{m-m} \pm 10 \text{ мВ}$  амплитудада,  $100 \text{ кГц} \dots 0,1 \text{ Гц}$  жиілік аралығында жүргізілді. Хроноамперометриялық өлшеулер күміс хлоридті электродқа қатысты алғанда  $-0,9 \text{ В}$  потенциалда жүргізілді. Циклдық вольтамперограммалар  $-0,5 \dots -1,0 \text{ В}$  потенциал аралығында, әр түрлі потенциал сканерлеу жылдамдығында, яғни поляризация жылдамдығында  $5 \dots 160 \text{ мВ/с}$  өлшеніп алынды.

*Индийдің қатты электродтарда электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын зерттеу*

Индийдің электрохимиялық тотықсыздануына электрод табиғатының әсерін зерттеу PGSTAT Autolab 302N потенциостат-гальваностатында циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістерін қолданып жүзеге асырылды. Жұмысшы электрод ретінде диаметрі  $0,3 \text{ см}$  платина және шыны көміртегі диск электродтары (Metrohm) және диаметрі  $0,25 \text{ см}$  ВТ1-0 маркалы титаннан жасалынған диск электрод қолданылды. Көмекші электрод ретінде ауданы  $12,960 \text{ см}^2$  платина пластинасы, салыстырмалы электрод ретінде күміс

хлоридті электрод ( $E = 0,197$  В стандартты сутек электродына қатысты) қолданылды.

Барлық тәжірибелік өлшеулер термостатталынатын үш электродты электрохимиялық ұяшықта, LOIP термостатының көмегімен  $25$  °С температурада  $\pm 0.1$  °С дәлдікте термостатталып жүргізілді. Перхлоратты-хлоридтік электролиттер:  $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,1$  М  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 2,0$  М  $\text{NaCl}$  ( $pH = 1,5$ ) концентрациясы  $1,0$  М индий (III) перхлоратын  $2,0$  М натрий хлориды фонды электролитінде сұйылту арқылы дайындалынды.  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  ерітіндісі Ин-2 (99,98%) маркалы қаралтым индийді 60% хлор қышқылында (Sigma Aldrich, 99,99%) еріту арқылы алынды. Негізгі фондық электролит қызметін химиялық таза (99,9%) тұздан үш рет қайта кристалдап алынған натрий хлориді атқарды. Электролит рН-ы ( $1,5 - 1,6$ ) ерітіндіге хлор қышқылын қосу арқылы келтірілді. Әрбір өлшеу алдында платина және шыны көміртегі электроды беттері концентрлі азот қышқылында өңделіп, белсендендірілді, ал титан электроды беті болса микрондық абразивті материалмен механикалық өңделіп, артынан бидистилденген сумен шайылып, этил спиртімен майсыздандырылып, кептірілді. Нәтиженің қайталанымдылығын қамтамасыз ету үшін әр өлшеу кемінде үш реттен қайталанып жүргізілді.

*Титан электродында хлоридті электролиттен индийдің электртұнуын зерттеу*

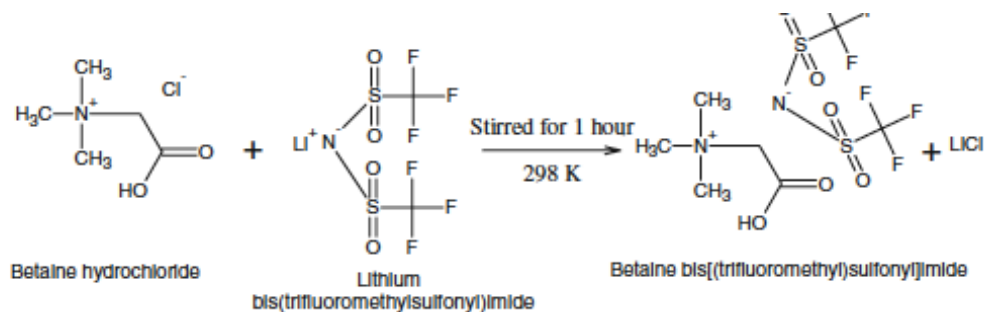
Жұмысшы электрод ретінде ауданы  $0,049$  см<sup>2</sup> ВТ1-0 маркалы титаннан жасалынған диск электрод қолданылды. Көмекші электрод ретінде ауданы  $12,960$  см<sup>2</sup> платина пластинасы, салыстырмалы электрод ретінде күміс хлоридті электрод (Metrohm® –да өндірілген,  $E = 0,197$  В, стандартты сутек электродына қатысты) қолданылды. Электролит ретінде құрамында әртүрлі концентрациялы  $\text{InCl}_3$  бар  $1,0$  М натрий хлориді және  $1,0$  М натрий бромиді (х.т. маркалы) ерітіндісі пайдаланылды. Индий (III) хлориді концентрациясы келесідей:  $0,125$ ;  $0,250$ ;  $0,500$  моль/л.  $\text{InCl}_3$  ерітіндісі Ин-2 (99,98%) маркалы қаралтым индийді 37% тұз қышқылында (Sigma Aldrich, 99,99%) еріту арқылы дайындалды.

Титан электродында индийдің хлоридтік және хлоридті-бромидтік ерітінділерден электрохимиялық тотықсыздану кинетикасы стационарлы емес диффузия жағдайында циклдық вольтамперометрия әдісімен, поляризация жылдамдығын  $5 - 80$  мВ/с аралығында өзгерту арқылы, температураның келесі мәндерінде:  $25$ ;  $35$ ;  $45$ ;  $55$  °С зерттелінді. Хроноамперометриялық өлшеулер  $-0,75\text{В}$  ( $E_{\text{пик}/2}$ ) және  $-0,95\text{В}$  потенциалдарды, индий тұзының концентрациясын, асқынкернеу мен температураны түрілту арқылы жүргізілді.

Әрбір өлшеу алдында титан электроды микрондық абразивті материалмен механикалық өңделіп, артынан бидистилденген сумен шайылып, этил спиртімен майсыздандырылып, кептірілді. Нәтиженің қайталанымдылығын қамтамасыз ету үшін әр өлшеу үш реттен артық қайталанып жүргізілді.

*[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]* иондық сұйықтығын синтездеу

[Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығы [95] әдебиетте келтірілген әдістеме бойынша синтезделді. Синтездеу бетаин гидрохлоридінің 0,1 моль 25мл сулы ерітіндісі мен 0,1 моль 50мл литийдің бис-(трифторметилсульфонил) имиіді арасында сулы ерітіндіде жүретін келесі реакцияға негізделген.



Сурет 4 – [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығын синтездеу реакциясы [95]

Бетаин гидрохлориді мен литийдің бис-(трифторметилсульфонил) имиіді ерітінділерінің қажетті мөлшерлерін қосып, бір сағат көлемінде тұрақты араластырудан кейін мөлдір иондық сұйықтық қабаты қалыптаса бастайды. Түзілген [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының тығыздығы жоғары болғандықтан ыдыстың түбіне шөгеді және оны бөлгіш құйғы көсегімен әрмен қарай оңай бөліп алуға болады. Иондық сұйықтық пен судың өзара ерігіштігі шамамен 8-10 пайызды құрайтындықтан реакция шығымы 100%-тен төмен және сол себепті де бөліп алынған [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] құрамындағы еріген хлорид анионды дистилденген сумен шайып, тазарту қажет. Жаңа синтезделген иондық сұйықтық хлорид анионнан бидистилденген сумен шаю арқылы AgNO<sub>3</sub> ерітіндісімен тұнба түзуі тоқтағанша жуылып, тазартылды. Содан соң, синтезделіп, тазартылған [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] құрамындағы судан арылту мақсатында 343 К температурада вакуум айдау жүргізілді, айдау тұрақты массаға дейін келгенше жүргізіліп құрамындағы су бөлініп алынды және вакуум эксикаторда бір тәулікке сақтауға қалдырылды. Реакция шығымы шамамен 70 – 80% құрады.

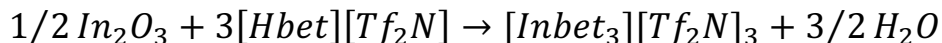
Таза, сусыздандырылған [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтық құрамындағы қалдық су мөлшері Карл-Фишер әдісімен потенциометрлік титрленіп анықталды және 0,60 % құрады. Кейін, [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының балку температурасы өлшеніп, 330 К (57°С) құрайтыны анықталды, ал тұтқырлығы 60°С температурада  $351 \times 10^{-2}$  пауз немесе  $351 \times 10^{-2}$  Па·с құрады.

*Индий – [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] комплексті тұзын синтездеу*

Протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имиід иондық сұйықтығын индийді электрхимиялық рафинирлеуде электролит ретінде пайдалану үшін индий осы иондық сұйықтықта еріген ион күйінді болуы қажет. Сол себепті,

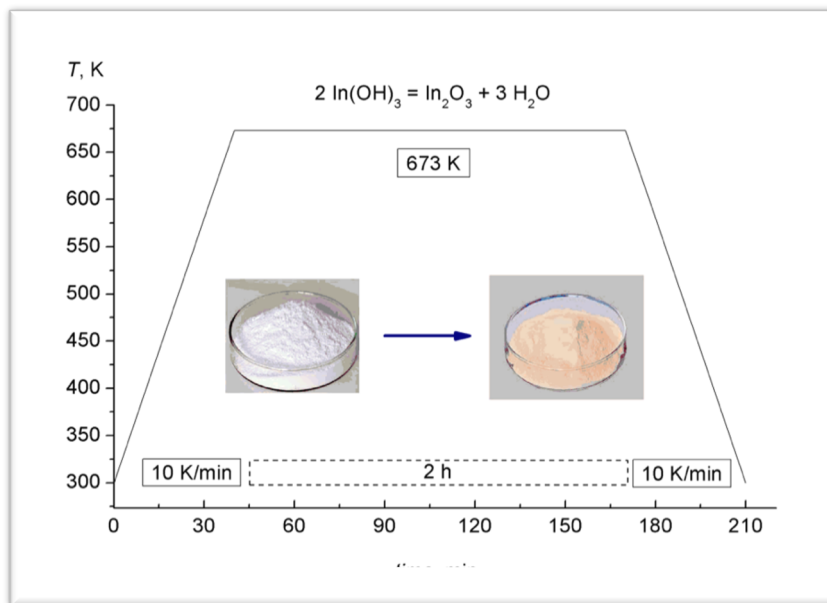


[Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығының индиймен комплексті тұзы 100°C температурада қыздырылып, келесі реакция негізінде синтезделді.



Сурет 5 – [Hbet][Tf<sub>2</sub>N]-In комплексті тұзын синтездеу реакциясы

[Inbet<sub>3</sub>][Tf<sub>2</sub>N]<sub>3</sub> комплексті тұзын синтездеуге қажетті индий (III) оксиді индий хлоридінен натрий гидроксидін қосу арқылы жаңа тұндырылған индий (III) гидроксидін күйдіру арқылы алынды. Жаңа тұндырылып, хлорид ионнан тазартылып, кептірілген ақ түсті In(OH)<sub>3</sub> 400°C температурада екі сағат күйдіргенде сары түсті In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидіне айналды және келесі суретте көрсетілген.



Сурет 6 – Жаңа тұндырылған индий (III) гидроксидінен In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ті алу сызбасы

*Индийдің [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығында электрхимиялық тұнуын зерттеу*

Протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығынан индийдің электрхимиялық тотықсыздануын зерттеу термостатталатын үш ұяшықты электрхимиялық ұяшықта Bio-Logic VSP 300 потенциостат/гальваностатында жүргізілді. Барлық электрхимиялық өлшеулер 0,1 моль/л [Inbet<sub>3</sub>][Tf<sub>2</sub>N]<sub>3</sub> комплексті тұзы бар [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығында 80°C температурада жүргізілді. Жұмысшы электрод ретінде ауданы 0,071 см<sup>2</sup> шыны көміртек электроды, көмекші электрод – платина пластинкасы, жұмысшы электрод ретінде күміс хлоридті электрод қолданылды.

Индийдің [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтықта электрхимиялық тотықсыздану кинетикасы циклдық вольтамперометрия әдісімен 5мВ/с – 160 мВ/с поляризациялау жылдамдықтарында зерттелінді. Хроноамперометрия әдісі индийдің электрхимиялық нуклеация процессін зерттеуге қолданылды. Индийдің

электртүнууы  $-0,5\text{В}$  пен  $-0,9\text{В}$  потенциал аралығында, потенциостатикалық режимде жүргізілді.

## 2.2 Индийдің қатты электродтардағы электрхимиялық нуклеациясы

Барлық электрхимиялық тәжірибелер термостатталатын көлемі 100 мл үш электродты электрхимиялық ұяшықта Autolab® PGSTAT 302 N және Bio-Logic® VSP 300 потенциостат/гальваностаттарын қолдану арқылы жүргізілді. Көмекші электрод ретінде платина пластинасы, ұзақ уақыттық хроноамперометриялық өлшеулерде индий электроды қолданылса, салыстырмалы электрод ретінде күміс хлоридті электрод  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-$  (Metrohm®) қолданылды. Жұмысшы электрод ретінде геометриялық ауданы  $0,07 \text{ см}^2$  -ге тең Metrohm® -де өндірген шыны көміртек электроды қолданылды.

Негізгі электролит:  $0,05 \text{ М } \text{InCl}_3 + 2 \text{ М } \text{NaCl}$  ( $\text{pH}=1,5$ ) ерітіндісі қолданылды. Түрлендірілген электролит негізгі электролитке әртүрлі концентрациялы тетрабутиламмоний хлоридін қосу арқылы дайындалды.  $\text{InCl}_3$  (Sigma Aldrich, 99,99%) және ТБАХ (Sigma Aldrich, 99,99%) алдын-ала тазартусыз қолданылды. Тәжірибелер температура, асқынкернеу мен дискілі электродтың айналу жылдамдығын өзгерту арқылы орындалды. Айналмалы дискілі электрод әдісінде (АДЕ) потенциалды сканерлеу жылдамдығы тұрақты  $10 \text{ мВ/с}$  қолданылды. Әр өлшеу алдында жұмысшы электрод беті микрондық суспензия, пастада механикалық өңделіп, этил спирті немесе ацетонмен майсыздандырылып, артынын дистилденген сумен шайылды. Индийдің катодтық тұнбаларын алу (ұзақ уақыттық хроноамперометрия) және нуклеация механизмі мен жаңа фаза түзу кинетикасын зерттеуге қажетті потенциал мәні циклдық вольтамперометриялардан таңдалынып алынды. Индийді электрхимиялық тазартудың оңтайлы температурасы  $\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$  болу себебінен, хроноамперометриялық өлшеулер  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  температурада жүргізілді. Айналмалы дискілі электродты қолдану арқылы жүргізілген вольтамперометриялық зерттеулер үшін  $25\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$  температура аралығы таңдалынды.

Индий ионы концентрациясының әсерін зерттеуде электролит ретінде индийдің хлоридтік, қышқыл ерітінділері қолданылды. Ерітінді қышқылдығы тұз қышқылы көмегімен қышқыл ортаға келтіріліп, тұрақты  $\text{pH}=1,5$  етіп дайындалынды. Фондық электролит ретінде  $2,0 \text{ моль/л}$  натрий хлориді ерітіндісі таңдалып алынды. Потенциал анықтаушы ион -  $\text{In}^{3+}$  концентрациясы  $0,1 \text{ моль/л}$  болатын индийдің хлоридтік электролитінен индийдің электрхимиялық тұнууы жүргізілді. Құрамы  $0,1 \text{ М } \text{InCl}_3 + 2 \text{ М } \text{NaCl}$  ерітіндіге  $10^{-4} \text{ моль/л}$  және  $10^{-3} \text{ моль/л}$  тетрабутиламмоний хлоридін қосу арқылы, индийдің электртүнуу, кристалдану кинетикасына тетрабутиламмоний ионының -  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$  әсері зерттелінді.

Қос электрлік қабат импедансы Autolab 302N потенциостат/гальваностатының FRA 32 М модулінде  $-1,0 \text{ В}$  потенциалда, амплитудасы:  $10 \text{ мВ}$ , жиілік аралығы:  $100$

кГц-тен 210 Гц болатын синусойдалық сигнал беру арқылы өлшенді; өлшеу жүргізерден бұрын FRA 32 М модулі Metrohm өндірген стандартты эквиваленттік ұяшықты қолдану арқылы калибрленіп, тексерілді. Қос электрлік қабатының сиымдылығына беттік активті зат – ТБАХ-ның әсерін зерттеу, рН-ы 1,5 болатын фондық ерітінді – 2 М  $NaCl$  ерітіндісі мен фондық ерітіндіге  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ қосылған ерітінділердің импедансын өлшеу арқылы жүзеге асырылды. Тәжірибелік өлшенген, импеданстық спектроскопия нәтижелерін интерпретациялауда, қорытуда  $Bi(011)$  монокристалы бетінде тетрабутиламмоний ионы адсорбциясының кинетикасын зерттеуде Лаас еңбектерінде [118] көрініс тапқан Фрумкин-Мелик-Гайказян (FMG) тізбегі, яғни эквиваленттік электрлік схемасы қолданылды. Электрод/электролит шекарасының тәжірибелік өлшенген импедансы мен FMG тізбегі негізінде есептелінген теориялық импеданс арасындағы корреляцияның жоғары екені анықталды. Корреляцияны бағалау критерийлері ретінде:  $\chi^2$  - Chi квадраттық функциясы мен  $\Delta^2$  – квадраттардың өлшенген қосындысы. Индийдің катодтық тұнбаларының морфологиясын зерттеуде сканерлеуші электронды микроскопия (SEM Philips XL-30 FEG) қолданылды.

### 2.3 Индийдің анодтық еруін зерттеу

Бұл бөлімде, электрхимиялық зерттеулер термостатталатын, үш электродты электрхимиялық ұяшықта Autolab® PGSTAT 302 N потенциостат/гальваностатында электрхимиялық өлшеулер жүргізу арқылы орындалды. Жұмысшы электрод ретін қаралтым индий электродынан жасалған Ин-2 маркалы индий электроды және висмутпен түрлендірілген, яғни құрамына депрессор қоспа ретінде висмут қосып дайындалынған In-Bi электродтары қолданылды. Көмекші электрод ретінде платина пластинасы, салыстырмалы электрод ретінде күміс хлоридті электрод  $Ag|AgCl, Cl^-$  қолданылды. Әрбір өлшеу алдында индий және түрлендірілген индий электродтарының беттері микрондық абразивті материалмен өңделіп, артынан бидистильденген сумен шайылып, фильтр қағазбен құрғату жүргізілді. Ал платина электроды беті болса азот қышқылының (1:1) ерітіндісіне батырылып, артынан бидистильденген сумен шайылып тазартылды.

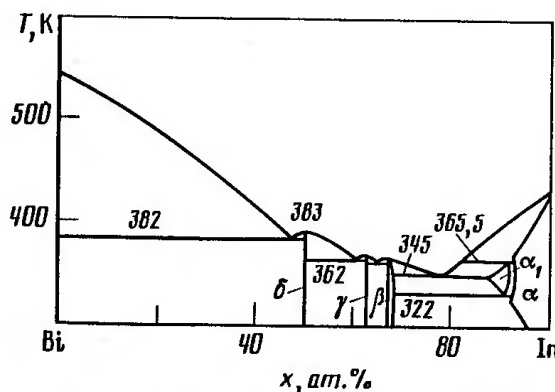
#### *Висмутпен түрлендірілген индий анодын дайындау*

Индий электродын түрлендірудің басты мақсаты анод құрамындағы қоспа металдарды висмутпен төмен термодинамикалық активтілікке ие қосылыстарға, сәйкесінше анодтық еру кезінде электрхимиялық белсенділігі төмен қосылыстарға айналдыру болып табылады.

Қаралтым индий анодының (Ин-2 маркалы) құрамындағы қоспа металдардың мөлшерін азайту мақсатында қаралтым индийге тазалығы жоғары висмут металлы (99,999%, Sigma Aldrich) индий құрамындағы барлық қоспа массасынан 5; 7,5 және 10 есе артық етіп қосылып, балқытылып түрлендірілген индий электроды (In-Bi)

дайындалынды. Ал қаралтым индий болса, яғни Ин-2 маркалы индий құрамында 0,02% қоспалар бар. Бұл жерде, қосылатын висмут массасын индий аноды құрамындағы барлық қоспалардың массасынан 5-10 есе артық аралықта алу себебі, егер, 5 еседен кем алатын болсақ қосылған висмут негізгі металмен берік байланысып, қоспа металдармен интерметаллит түзуге жеткіліксіз болып қалуы; ал 10 еседен артық қоссақ анод құрамындағы қоспаларды өзімен байланыстыруға толық жеткілікті болғанымен, одан асыра қосу катодта тұнатын индийдің висмутпен ластануына алып келуі мүмкіндігінде жатыр.

Индий аноды құрамындағы лақтаушы қоспаларды толығырақ байланыстыру үшін висмут қаралтым индий анодына таза метал күйінде емес, висмут лигатурасы күйінде қосу арқылы 250<sup>0</sup>С температурада, инертті ортада балқыманы тұрақты бір сағат көлемінде араластырып дайындалады. Балқыту инертті ортада, азот газы атмосферасында немесе мүмкіндік болмаған жағдайда, қалың парафин қабатының астында жасалынады. Парафиннің өздігінен тұтану температурасы балқыманы дайындау температурасынан әлде қайда жоғары, екі еседей жоғары болғандықтан парафин тотықпайды, әрі балқыманың тотығуына жол бермейді. Суыту кезінде балқыманың тұнуы, құйманың гидростатикалық қатпарлануы жүреді және осы кезде жеңіл қоспа металл-висмут ассоциаттары, интерметаллиттері бетке қалқып шығады. Құйма бетіне жеңіл интерметаллит қоспалардың қалқып шығуы индий анодының қосымша, алдын ала тазаруына алып келеді. Яғни бетке қалқып шыққан қоспаларды механикалық, сыдыру арқылы оңай бөліп алуға болады. Висмут лигатурасы Ин-2 маркалы индийді (78%) висмутпен (22%) инертті ортада 270<sup>0</sup>С температурада бір сағат тұрақты араластырып балқыту арқылы дайындалынды. Алынған висмут лигатурасы жоғарыда айтылған висмутпен түрлендірілген үш индий электродын дайындауға пайдаланылды. In-Vi бинарлы жүйесінің фазалық диаграммасына жүгінсек (сурет-7), жоғарыдағы лигатура дайындау жағдайында құрамы In+In<sub>2</sub>Vi болатын балқу температурасы 72<sup>0</sup>С тең лигатура висмут лигатурасы түзіледі.



Сурет 7 – Индий-висмут жүйесінің фазалық диаграммасы [119]

Бұл лигатураны таңдау себебі оның балқу температурасының төмен болуы мен құрамындағы индий мөлшерінің жоғары болуында, яғни бұл  $\text{In}_2\text{V}$  интерметаллидінің балқыған қаралтым индий анодында толық таралуына септігін тигізеді.

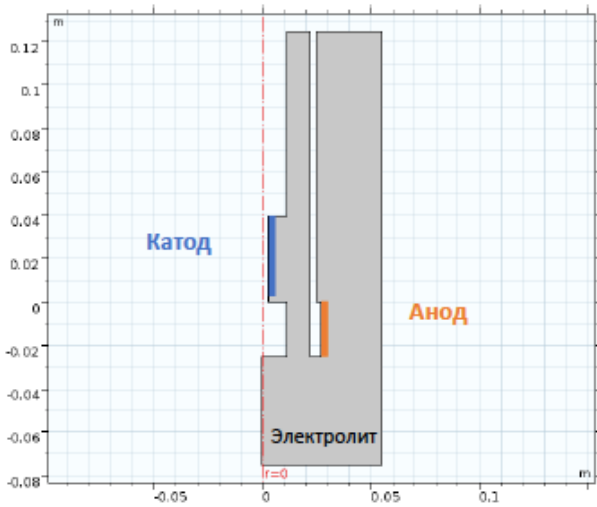
*Электролит құрамы және электрохимиялық өлшеу әдістемесі*

Индийдің анодтық еруі құрамы келесідей:  $0,1\text{M InCl}_3 + 1\text{M NaCl}$ ;  $0,1\text{M In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaCl}$ ;  $0,1\text{M In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$  сәйкесінше: хлоридтік (ХЭ), перхлоратты хлоридтік (ПХЭ) және перхлораттық электролиттерде (ПЭ) зерттелінді. Бинарлық электролиттердегі катиондардың сандық қатынасы барлық жағдайда тұрақты болса, ал аниондардың, перхлорат пен хлорид аниондарының қатынасы тек перхлоратты хлоридтік ерітіндіде ғана  $1/3$  қатынасына тең болды. Ерітінді рН мәні хлорид электролитте  $\text{HCl}$  не  $\text{NaOH}$  қосу арқылы реттелсе, перхлораттық электролиттерде  $\text{HClO}_4$  не  $\text{NaOH}$  қосу арқылы өзгертілді. Ерітінділерді дайындауда «химиялық таза» маркасына сәйкес келетін реактивтер қолданылды.

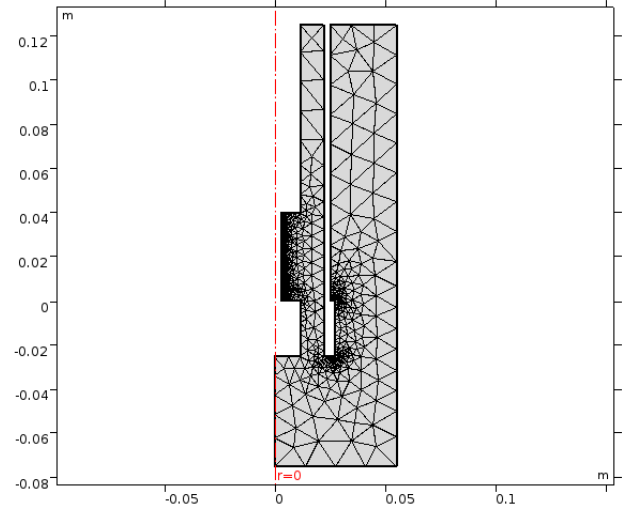
Электрохимиялық өлшеулер келесі параметрлер: электролит құрамы, температура мен ерітінді рН мәнін өзгерту арқылы жүргізілді. Индийдің анодтық тотығу кезіндегі поляризациялық кедергіге кері шама – алмасу тоғы мәнін анықтау потенциодинамикалық өлшеулер жүргізу арқылы орындалды. Индийдің иондану жылдамдығы сызықты поляризациялық әдіспен,  $E_{cm} + 300\text{mV}$  поляризация аймағында, катодтық аймақтан бастап анодтық аймаққа қарай  $2\text{ mV/s}$  поляризация жылдамдығымен индийдің разряд-иондану поляризациялық қисығын тіркеу арқылы анықталды. Өлшеу нәтижесінің қайталанымдылығын қамтамасыз ету үшін әрбір потенциодинамикалық өлшеу кемінде үш реттен қайталанып жасалынды. Нәтижелерді өңдеу Autolab потенциостат/гальваностатымен жұмыс істеуге арналған NOVA 11 бағдарламалық жабдығында жасалынды.

#### **2.4 Индийді электрхимиялық рафинирлеудің COMSOL Multiphysics-тегі симуляциялық моделі**

Индий электрхимиялық рафинирлеуде қолданылатын электролизердің симуляциялық моделі COMSOL Multiphysics бағдарламалық жабдығының Electrodeposition модулін қолдану жасалынып шығарылды. Ол үшін құрылыстары өзгеше екі түрлі электролизердің геометриясы сызылды. Бірінші жағдайда анод катодқа қарама-қарсы емес, электролизер қабырғасына қаратылып орналастырылған, яғни катод пен анод өзара коасиалды емес орналасқан стандартты айналмалы цилиндрлі Hall ұяшығы алынды (сурет – 8 а).



(a)



(b)

Сурет 8 – Анод пен катод өзара коаксиалды емес орналастырылған RCH типтегі электролизер геометриясы (a); Коаксиалды емес электролизер геометриясын, катод пен анодтың беткі аймақтарының торларға бөлінген көрінісі (b)

Суретте көрсетілген электролизердегі катод биіктігі 4 см құрайды және катод бетінде индий (III) иондарының тотықсыздану реакциясы жүреді. Электролизердің симуляциялық моделін құрастырудың екінші сатысы электролизер геометриясын торларға бөлу операциясы. Бұл сатыда есепті жеңілдету мақсатында ерітінді көлемін үлкен торларға ал электродтардың беткі аймақтарын өте ұсақ торларға бөлу жүргізілді (сурет – 8 b). Енді осы әрбір тор үшін ток пен потенциалдың таралуын есептеу үшін, модельдің толыққанды жұмыс жасауы үшін реакция жылдамдығы – реакция кинетикасы, электролит қасиеттері мен температуралық режим және электролиз шарттары туралы алғашқы мәліметтер, параметрлерді енгізу қажет. Симуляциялық модельді тұрғызуда қолданылған мұндай параметрлер келесі кестеде көрсетілген.

Кесте 2 – Модельдеуде пайдаланылған параметрлер

Аты	Өрнегі	Мәні	Анықтамасы
$\sigma$	0,35 [S/cm]	35 См/м	Электролит электрөткізгіштігі
$i_{app}$	-100 [A/m <sup>2</sup> ]	-100 A/m <sup>2</sup>	Қолданылған ток тығыздығы
H	4 [cm]	0,04 м	Жұмысшы электрод ұзындығы
$i_0$	7,57e-3 [A/cm <sup>2</sup> ]	75,7 A/m <sup>2</sup>	Алмасу тогы
$A_c$	-0,0525*2,301 [V]	-0,1208 В	Тафель бұрыштық коэффициенті
$C_b$	5e-5 [mol/cm <sup>3</sup> ]	50 моль/м <sup>3</sup>	In <sup>3+</sup> көлемдік концентрациясы
D	4,2e-6 [cm <sup>2</sup> /s]	4,2E-10 м <sup>2</sup> /с	In <sup>3+</sup> диффузия коэффициенті

Бұл параметрлердің сан мәні 3.1 тарауда келтірілген электрхимиялық зерттеулер нәтижесінде алынды. Индийдің электрхимиялық тотықсыздану реакциясының индий ионының белгілі концентрациясы ( $C_b$ ) үшін алмасу ток тығыздығы ( $i_0$ ), индий ионының диффузия коэффициенті ( $D$ ) және Тафель тұрақтысы ( $A_c$ ) мәндері электрхимиялық импеданстық спектроскопия және циклдық және сызықты вольтамперометрия, хроноамперометрия әдістерін қолданып анықталды және 3.1.1 тарауда көрсетілген.

Модельдеудің үшінші сатысы катод пен анод бетінде жүретін реакциялардың кинетикалық теңдеуін таңдау. Бұл модельде токтың таралуының үш моделі: біріншілік, екіншілік және үшіншілік таралу теңдеулері қолданылды.

- Біріншілік таралу интерфейсі тек қана Омдық эффекті ескереді.

Токтың біріншілік таралу интерфейсін қолданып электролиттегі потенциал таралуын келесі теңдеуді қолданып модельдеуге болады:

$$\begin{aligned}i_l &= -\sigma_l \nabla \phi_l \\ \nabla i_l &= 0\end{aligned}$$

мұндағы,  $i_l$  – ток тығыздығы векторы ( $A/m^2$ ),  $\sigma_l$  – электролиттің электрөткізгіштігі ( $Cm/m$ ), модельдеуде бұл шама тұрақты мән қабылдайды деп алынады.

Жұмысшы электрод пен көмекші, қарсы электрод беті шекарасынан өзге шекараларда оқшаулану шарты орындалады:

$$\mathbf{n} \cdot i_l = 0$$

мұндағы  $\mathbf{n}$  – тысқары аймақты көрсететін нормал вектор.

Сонымен қатар, қарсы электрод бойы шекарасындағы электролит потенциалы нольге, 0 В тең деп қарастырылады.

$$\phi_l = 0$$

Жоғарыдағы шарттарды ескере отырып, жұмысшы электрод бетіндегі орташа ток тығыздығын ( $i_{avg}$ ) келесі теңдеу негізінде өрнектеуге болады:

$$\int (\mathbf{n} \cdot i_l) dS = i_{avg}$$

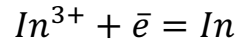
- Екіншілік таралу интерфейсі қос эффекті: омдық және активациялық (электродтық реакция кинетикасын) эффекті ескереді. Электрхимиялық реакция кинетикасын модельдеуге мүмкіндік береді.

Бұл интерфейссті қолданғанда жұмысшы электрод бетіндегі орташа ток тығыздығы ( $i_{avg}$ ) мәні электрод бойымен токтың таралу сипатына тәуелді, яғни жергілікті ток тығыздықтарының ( $i_{loc,m}$ ) жиынтық мәнімен анықталады:

$$\int \left( \sum_m i_{loc,m} \right) dS = i_{avg}$$

мұндағы,  $i_{loc,m}$  – электрод бетінде тұнатын индийдің электрхимиялық тотықсыздану реакциясының жергілікті ток тығыздығы мәні.

Электрод бетінде жүретін негізгі катодтық реакция индийдің тотықсыздануы деп қабылдап,



жергілікті ток мәнін сипаттайтын, электрхимиялық токты Тафель кинетикасына бағынады деп алып,  $i_{loc,m}$  үшін келесі өрнекті жазуға болады:

$$i_{loc,m} = -i_0 10^{\frac{-\eta}{A_c}}$$

мұндағы,  $i_0$  – индийдің разряд-иондалуының алмасу ток мәні ( $A/m^2$ ),  $A_c$  – Тафель тәуелділігінің бұрыштық коэффициенті (В),  $\eta$  – электрхимиялық реакция асқын кернеуі (В).

Электрхимиялық реакция асқын кернеуі келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$\eta = \phi_{s,ext} - \phi_l - E_{eq}$$

мұндағы,  $\phi_{s,ext}$  – электрод бетіндегі электрлік потенциал (В),  $\phi_l$  – электролиттегі электрлік потенциал (В),  $E_{eq}$  – индий электродының рафинирлеу электролитіндегі тепе-теңдік потенциалы (В).

Бұл ток тығыздығы мәні -  $i_{loc,m}$  жұмысшы электрод бойының әрбір бөлігіндегі ток тығыздығын сипаттайды.

- Үшіншілік таралу Омдық, активациялық және концентрациялық эффекті ескереді. Электролиттегі барлық бөлшектердің тасымалын модельдеуге мүмкіндік береді.

Токтың үшіншілік таралу интерфейсін қолданып электролит көлеміндегі және электродтың беткі қабатындағы (30 мкм) жұқа диффузиялық қабаттағы индий иондарының тасымалы Фиктің диффузия заңдылығын қолданып модельденді.

$$\begin{aligned} \mathbf{N} &= -D_{In^{3+}} \nabla C_{In^{3+}} \\ \nabla \cdot \mathbf{N} &= 0 \end{aligned}$$

мұндағы,  $\mathbf{N}$  – ағын векторы (моль/( $m^2c$ )),  $D_{In^{3+}}$  - индий иондарының диффузия коэффициенті ( $m^2/c$ ),  $C_{In^{3+}}$  - индий иондарының концентрациясы (моль/ $m^3$ ).

Электродтың беткі қабатында қалыптасатын диффузиялық қабаттың астыңғы және үстіңгі шекараларында ешқандай ағын болмайды, және келесі шарт орындалады:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$$

жәнеде, диффузиялық қабаттың оң шекарасындағы индий иондарының концентрациясы көлемдік концентрацияға тең:

$$C_{In^{3+}} = C_{In^{3+}}^*$$

Фарадей заңына сәйкес, электрод бетінде пайда болған ағын жылдамдығы электродтық реакция тоғына пропорционал болады:



$$n \cdot N = \frac{\nu i_{loc,In}}{nF}$$

мұндағы,  $\nu$  – индийдің тотықсыздану реакциясының стехиометриялық коэффициенті,  $n$  – электродтық реакцияға қатысатын электрондар саны.

Электрод бетіндегі диффузиялық лек, ағын әсерін ескеретін индийдің тотықсыздануының кинетикасы келесі теңдеуге бағынады:

$$i_{loc,In} = - \left( \frac{C_{In^{3+}}^S}{C_{In^{3+}}^*} \right) i_0 10^{\frac{-\eta}{A_c}}$$

мұндағы,  $C_{In^{3+}}^S$  – индий иондарының электрод бетіндегі концентрациясы (моль/м<sup>3</sup>),  $C_{In^{3+}}^*$  – индий иондарының ерітінді көлеміндегі, немесе диффузиялық қабаттың оң шекарасындағы концентрациясы (моль/м<sup>3</sup>).

Сонымен қатар, мынадай шарттар: катод бетінде индийдің тотықсыздануы жүреді және бұл реакцияның кинетикасы жетілдірілген, яғни концентрация әсерін ескеретін Батлер-Фольмер теңдеуіне бағынады;

$$i_{loc,In} = i_{0,In} \left( \exp \left( \frac{\alpha_a F \eta_{In}}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{\alpha_c F \eta_{In}}{RT} \right) \right)$$

ал анод бетінде индийдің тотығуы жүреді реакция кинетикасы Тафельдің анодтық кинетикалық теңдеуіне бағынады, -деп алынды.

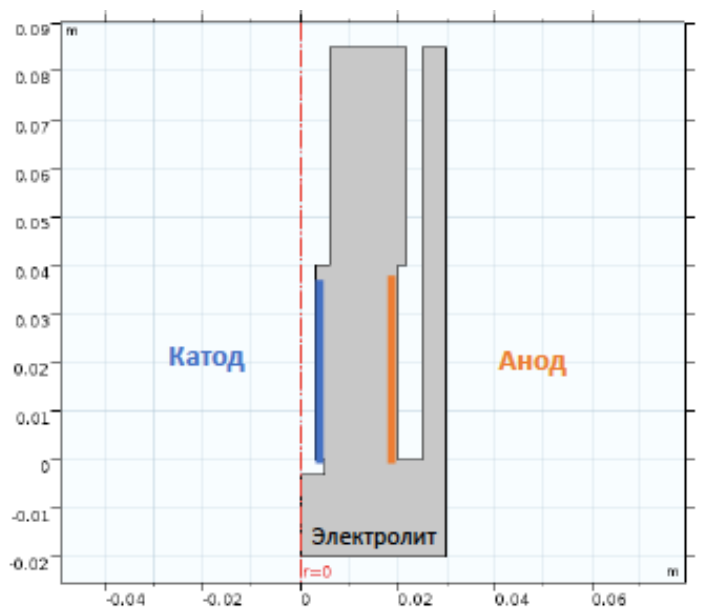
Электролизердегі катодқа берілетін ток тығыздығы мәні ( $i_{app}$ ) 1 – 130 А/м<sup>2</sup> аралығында өзгертіліп, айнымалы ретінде алынды (кесте-3).

Кесте 3 – Айнымалы параметр – катодтық ток тығыздығы мәндері

Параметр аты	Параметр мәні	Параметр өлшем бірлігі
$i_{app}$ (қолданылған ток тығыздығы)	-1, -5, -10, -20, -40, -60, -80, -100, -130	А/м <sup>2</sup>

Кестеде көрсетілген ток тығыздықтары берілген кезде электролизер көлеміндегі, электролит көлемі бойынша потенциалдың таралуы мен катод беті бойынша ток тығыздығының таралуы құрылған модельді қолданып есептелінді.

Сонымен қатар, екінші электролизер ретінде анод пен катод коаксиалды орналастырылған электролизер геометриясы сызылып (сурет-9), сәйкесінше симуляциялық моделі тұрғызылды.



Сурет 9 – Анод пен катод өзара коаксиалды орналастырылған электролизер геометриясы

## 2.5 Индийді электрхимиялық рафинирлеу

*Түрлендірілген анодтарды қолданып индийді реакциялық электролиз әдісімен электрхимиялық рафинирлеу*

Индийді электрхимиялық рафинирлеуге арналған электролизер әрқайсысының ауданы  $1 \text{ см}^2$  тең титан катодтан (BT1-0) және индий анодтан (A1, A2, A3) тұрады. Анод пен катод беттері электролизді бастамастан бұрын абразивті материалмен механикалық өңделіп, майсыздандырылып бидистильденген сумен бірнеше рет шайылып, құрғатылып дайындалды. Электролит ретінде  $0,5\text{M InCl}_3 + 2\text{M NaCl}$  ерітіндісі таңдалып алынды. Ерітінді құрамындағы индий тұзының концентрациясы  $0,5$  моль/л, яғни жоғары болуы электрхимиялық рафинирлеуді жоғары ток тығыздығында жүргізуге мүмкіндік береді. Ал,  $2\text{M NaCl}$  фондық электролит ретінде таңдалуы оның жоғары электр өткізгіштігі және оңтайлы тұтқырлығымен байланысты. Натрий хлоридінің концентрациясын өзгерту индийдің катодта тұнуының шекті ток мәнін, яғни өнімділікті өзгертпейді, бірақ электролизердегі кернеу мәніне әсер етеді [108]. Өлшеу нәтижесінің қайталанымдылығын қамтамасыз ету үшін әр бір тәжірибе үш реттен қайталанып жасалынды. Электрхимиялық рафинирлеу гальваностатикалық режимде  $300 \text{ A/m}^2$  катодтық ток тығыздығында жүргізілді. Оңтайлы электрод аралық қашықтық  $2 \text{ см}$ -ді құрады. Электролиз аяқталған соң алынған катодтық индий тұнбасы, катод бидистильденген сумен мұқият шайылып, эксикаторға бір күнге кептірілуге қалтырылды.

### *Түрлендірілген анодтарды дайындау*

Түрлендірілген индий анодтарын дайындау термостатталатын, жылуға тұрақты кварц шыныдан жасалынған цилиндрлік реакторда екі сатыда дайындалды. Бірінші сатыда балқу температурасы төмен индий-висмут интерметаллиді, In-In<sub>2</sub>Ві лигатурасы дайындалды. Екінші сатыда дайындалған висмут лигатурасын қолданып құрамында висмут үлесі әр түрлі түрлендірілген индий аноды алынды.

In-In<sub>2</sub>Ві лигатурасы Ин-2 маркалы индийді (78%) висмутпен (22%) инертті ортада 270<sup>0</sup>С температурада бір сағат тұрақты балқыту араластырып арқылы дайындалынды. Алынған висмут лигатурасы жоғарыда айтылған висмутпен түрлендірілген үш индий электродын дайындауға пайдаланылды.

Электрхимиялық рафинирлеуге ұшыратылатын индий аноды Ин-2 маркалы индийден жасалынады және оның құрамында 0,02% қоспа бар. Түрлендірілген анодтарды дайындауда қосылатын висмут массасы осы қоспалардың жалпы, қосынды массасынан бес және он есе артық етіп алынды. Екі түрлі түрлендірілген анод: қосылған висмут мөлшері барлық қоспалардың жиынтық мөлшерінен 5 есе артық етіп дайындалған – А2 және висмут мөлшері 10 есе артық етіп алынған А3 анодтары дайындалды. Түрлендірілген анодтар висмутқа шаққандағы массасы А2 және А3 анодтары құрамына сәйкес In-In<sub>2</sub>Ві лигатурасының қажетті массасы Ин-2 маркалы қаралтым индиймен араластырылып, 250<sup>0</sup>С температурада балқытылып бір сағат көлемінде тұрақты жылдамдықпен араластыру арқылы алынды.

### *Индийдің түрлендірілген анодта иондануын зерттеу*

Ин-2 маркалы қаралтым индий – А1 электродының, А2 және А3 анодтарының электрхимиялық тотығуы термостатталатын, көлемі 50 мл үш электродты электрхимиялық ұяшықта сызықтық вольтамперометрия әдісімен зерттелінді. Электрхимиялық өлшеулер Autolab PGSTAT 302 N потенциостат/гальваностатында жүргізілді. Жұмысшы электрод ретінде тефлоннан жасалынған цилиндр тәрізді корпусқа престеліп жасалынған ауданы 0,196 см<sup>2</sup> болатын қаралтым индийден – А1 және түрлендірілген А2, А3 анодтарынан жасалынған индий электродтары қолданылды. Көмекші электрод қызметін ауданы 12,96 см<sup>2</sup> болатын платина пластинкасы атқарды. Ал салыстырмалы электрод ретінде күміс хлоридтік электрод пайдаланылды.

Барлық электрхимиялық өлшеулер 25<sup>0</sup>С температурада ±0,1<sup>0</sup>С дәлдікте жүргізілді. Поляризациялық кедергі 5 мВ/с поляризациялау жылдамдығында өлшеніп алынған поляризациялық қисықтың стационарлық потенциалдан -  $E_{OCP} \pm 10$  мВ өте аз поляризация аймағын Баттлер-Фольмер кинетикалық теңдеуін қолданып өңдеу арқылы анықталды. Поляризациялық қисықтар болса, 5 мВ/с поляризациялау жылдамдығында  $E_{OCP}$  - стационарлық потенциалдан – 300 мВ пен + 300 мВ аралығында катодтық аймақтан анодтыққа қарай потенциалды сканерлеу арқылы өлшеніп алынды. Индийдің анодтық еруін зерттеуде электролит ретінде 0,5М InCl<sub>3</sub> + 2М NaCl (рН=1,5) қышқылдық хлоридтік ерітінді қолданылды.

Фондық электролит ретінде қолданылған натрий хлориді химиялық таза NaCl-ды үш рет қайта кристалдау арқылы тазартылып алынды. Ерітінді рН-ы тұз қышқылын қосу арқылы 1,5-ке келтірілді.

*Катодтық индийдің тазалығын анықтау*

Электрхимиялық рафинирлеуден өткен катодтық индий тұнбаларының құрамы индуктивті байланысқан плазмалы оптикалық эмиссиялық спектроскопия әдісімен (ICP-OES) Perkin Elmer компаниясының Optima 8000 спектрометрінде және индуктивті байланысқан плазмалы масс спектроскопия әдісімен (ICP-MS) Agilent-75a спектрометрінде талданып анықталды. Талдауға қажетті сынама массасы 0,1г тазартылған катодтық индийді 2,5мл аса таза концентрлі азот қышқылында ерітіліп, артынан 25мл өлшеуіш колбада бидистильденген сумен сұйылтылып дайындалды.

### 3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

#### 3.1 Индийдің катодтық тотықсыздану кинетикасын зерттеу

##### 3.1.1 Хлоридтік электролиттерден индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасы

*Заряд тасымалдау сатысын зерттеу*

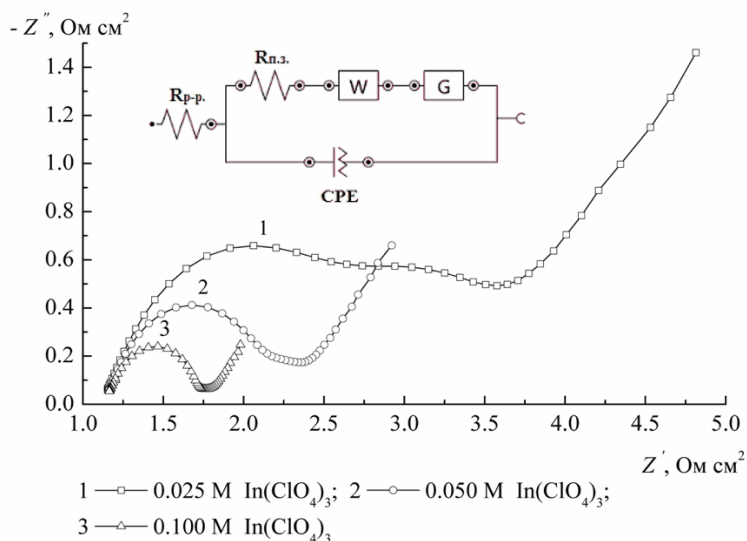
Электродтық реакцияның заряд тасымалдану сатысын зерттеуде көбінесе импульстық потенциостатикалық және гальваностатикалық, сонымен қатар, релаксациялық әдістер қолданылады. Поляризациялық өлшеулерде электрохимиялық реакциялар көбінесе аралас кинетика жағдайында жүреді де, диффузиялық кедергіге, яғни диффузиялық шектеуге түзету енгізуге тура келеді немесе диффузиялық шектеуді толық жоюды мәжбүрлейді. Электрохимиялық импеданстық спектроскопия әдісі болса диффузиялық, концентрациялық поляризацияға түзету енгізбей-ақ алмасу тоғы тығыздығын ( $i_0$ ) анықтауға мүмкіндік береді [120–123]. Асқын кернеудің, поляризацияның аз мәнінде алмасу ток тығыздығы –  $i_0$  мен заряд тасымалдану сатысының кедергісінің ( $R_{з.т.}$ ) арасындағы қатынас келесі өрнекпен сипатталады [124]:

$$R_{н.з.} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (1)$$

мұндағы,  $n$  – электродтық процеске қатысатын электрондар саны;  $R$  – универсал газ тұрақтысы;  $T$  – абсолюттік температура (К);  $F$  – Фарадей тұрақтысы (96485 К/моль).

Электрохимиялық импеданстық спектроскопия нәтижесіне назар аударатын болсақ, (сурет – 10) жоғары жиілік аймағында 100 кГц до 49,4 Гц аралығында Найквист қисығы жарты шеңбермен, ал жиіліктің төмен аймағында 2,9 Гц до 0,1 Гц аралығында Варбург импедансына тура келетін түзу сызықты тәуелділікпен сипатталатынын көреміз.

Тәжірибелік годографтардың (батыс әдебиеттерінде Найквист қисығы делінеді) эквиваленттік электрлік схемаға негізделіп есептелінген годографпен өзара жақсы сәйкесетіндігі (сурет – 2а) көрсетілген. Аталған эквиваленттік электрлік схема 10–ші суреттің бүйірінде көрсетілген және бұл электрлік схема годограф жоғары жиілікте заряд тасымалдану сатысы кедергісімен, төмен жиілік аймағында гомогенді химиялық реакция импедансы мен масса тасымалдану кедергісімен сипатталатынын көрсетеді. Бұл схема, қос электрлік қабат сийымдылығынан ( $C_{д.с.} - CPE$ ), ерітінді кедергісінен ( $R_{ерт}$ ), заряд тасымалдану кедергісінен ( $R_{з.т.}$ ), Геришер импедансы ( $G$ ) мен Варбурга импедансынан ( $W$ ) құралған (сурет – 10, бүйірлік тақта).

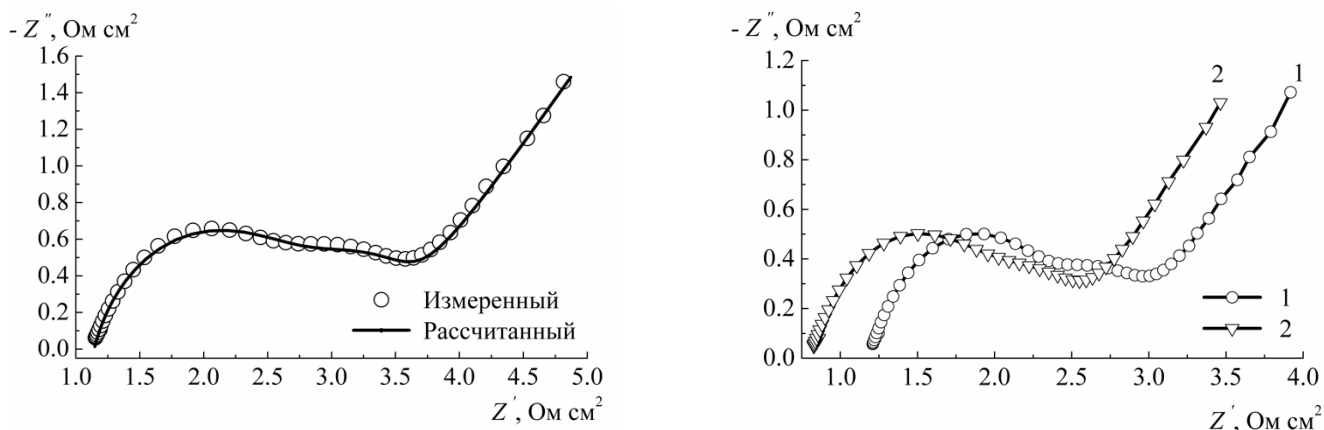


Сурет 10 – In электродының әртүрлі концентрациялы In(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-тің 2,0 M NaCl-дағы ерітіндісінің, 25°C температурадағы тәжірибелік годографы. Бүйірлік тақта: электрохимиялық ұяшықтың эквиваленттік электрлік схемасы

Найквист қисығындағы импеданстың шынайы құраушысы ( $Z'$ ) осіне қарасақ, жарты шеңбердің басталатын нүктедегі кедергінің – ерітіндінің кедергісі мәніне, ал жарты шеңбер диаметрі мәні – заряд тасымалдану кедергісі мәніне тең екендігін ескерсек, бірінші суреттегі годографтан In(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> концентрациясы артқан сайын жарты шеңбер радиусының тарылатынын көреміз. Ал, индий тұзының - годографтан In(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> концентрациясының артуы ерітінді өткізгіштігіне соншалықты әсер етпейтіндігін барлық жарты шеңбердің бір нүктеден бастау алатыны меңзеп түр [125].

Тәжірибелік Найквист диаграммасы мен Рендлс – Эршлер эквиваленттік электрлік схемасы арқылы есептелінген годограф (сурет – 11а, 3-ші қисық) арасындағы корреляцияның болмауы, бұл классикалық эквиваленттік схеманың индийдің электрохимиялық тотықсыздану процесін сипаттаудағы дәрменсіздігін көрсетеді. Төмен жиіліктегі, 49,4 ... 2,9 Гц аралығында екінші жарты шеңбердің болуы гомогенді химиялық реакция импедансы – Геришер импедансымен анықталады және индийдің электрохимиялық тотықсыздануы химиялық – электрохимиялық механизм арқылы жүзеге асатынын көрсетеді [126]. Ерітіндідегі индий (III) иондарының концентрациясы мен Геришер импедансы арасында корреляцияның бар екендігін тәжірибелік мәліметтер көрсетті. Индий (III) иондарының концентрациясын 0,025 моль/л -ден 0,1 моль/л -ге дейін арттырғанда Геришер импедансының 26,2 Ом-нан 1,2 Ом-ға дейін төмендейтіндігі анықталды. Гомогенді химиялық реакция импедансының мәнінің бұлай өзгеруін In<sup>3+</sup> иондарының 2,0 M NaCl ерітіндісінде хлор иондарымен комплекс түзуімен

түсіндіруге болады. Басқаша айтқанда,  $C(\text{In}^{3+})/C(\text{Cl}^-)$  – қатынасы мәнінің артуы, гомогенді химиялық реакция кедергісін төмендетуге алып келеді. Ерітіндіде  $\text{Cl}^-$  иондарының концентрациясы  $\text{In}^{3+}$  концентрациясынан 20-80 есе артық екендігін ескерсек, индийдің хлоридті комплекстерінің таралу диаграммасынан, индий (III)-тің ерітіндіде жоғары хлоридті комплекс –  $\text{InCl}_4^-$  (45,2 %) түрінде жүретінін айта аламыз. Олай болса, индийдің теріс зарядталған комплекстік бөлшек –  $\text{InCl}_4^-$  – тен фонның катионымен иондық жұп құру есебінен [127] электрохимиялық тотықсыздану мүмкіндігі фондық электролитті натрий хлоридінен калий хлоридіне ауыстыру арқылы зерттелінді (сурет – 11б).



Сурет 11 – а – Индийдің 0,025 М  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  + 2,0 М  $\text{NaCl}$  ерітіндісінен  $\text{In}$  электроды бетінде электрохимиялық тотықсыздануының 25°C температурадағы Найквист диаграммасы: 1 – тәжірибелік өлшенген; 2 – Геришер импедансын ескеріп есептелінген; 3 – Геришер импедансын ескермей есептеген (Рендлс–Эршлер схемасы); б –  $\text{In}$  электродының 25°C температурадағы тәжірибелік импеданстық диаграммасы. Фон: 2,0 М (1)  $\text{NaCl}$ , (2)  $\text{KCl}$  ерітіндісі + 0,025 М  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$

Индийді  $\text{NaCl}$  және  $\text{KCl}$  ерітінділерінен электрохимиялық тотықсыздану импеданстық қисықтарынан (сурет – 11б) Геришер импедансын ескеретін эквиваленттік электрлік схема (сурет – 10, бүйірлік тақта) негізінде 1-ші теңдеуді қолданып есептеліп анықталған заряд алмасу кедергісі (2,16 Ом  $\text{cm}^2$ ,  $\text{NaCl}$ ; 2,05 Ом  $\text{cm}^2$ ,  $\text{KCl}$ ) мен алмасу ток тығыздықтарының мәндерінің ( $2,73 \times 10^{-3}$  А/ $\text{cm}^2$ ,  $\text{NaCl}$ ; ( $2,6 \times 10^{-3}$  А/ $\text{cm}^2$ ,  $\text{KCl}$ ) бір-біріне өте жақын болуы жоғарыда аталған индийдің жоғары комплексінің электродтық процеске қатыспайтындығын көрсетеді. Көпір эффектісі, яғни иондық жұп құру теориясы бойынша теріс зарядталған  $\text{InCl}_4^-$  ионының катодта тотықсыздануына фон катионы  $\text{Na}^+$  пен  $\text{K}^+$  әсер етіп, ионның радиусы және зарядына байланысты заряд тасымалдану кедергісін едәуір өзгерту қажет еді. Кравцов В.И. металл комплекстерінің электрохимиялық тотықсыздану кинетикасы

мен механизмін зерттеуге бағытталған еңбектерінде [127], теріс зарядты металл комплексі электрототықсыздану барысында фондық электролиттің қарсы ионы көпір қызметін атқарып, разрядталу процесіне септігін тигізетінін анықтаған. Нақты айтқанда, егер бір зарядты сілтілік металл катиондарын қарастыратын болсақ, ион радиусы артқан сайын ( $L^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) заряд тасымалдану сатысының, яғни реакцияның гетерогенді жылдамдық константасы ( $k^0$ , см/с) мәні де артатынын тәжірибеде дәлелдеп көрсеткен. Реакцияның гетерогенді жылдамдық константасы мен заряд тасымалдану кедергісі арасындағы байланысты алмасу ток тығыздығы  $i_0$  арқылы түсіндіруге болады. Баяу разрядталу теориясы бойынша  $k^0$  мен  $i_0$  өзара тура пропорционал, ал заряд тасымалдану кедергісі  $i_0$  - ге кері пропорционал (1-ші теңдеу). Олай болса, индий электроды бетінде индий (III) ионының тотықсыздануы барысындағы заряд тасымалдану кедергісі NaCl фондық электролитіне қарағанда KCl ерітіндісінде әлде қайда төмен болуы керек. Тәжірибелік мәндер бұл гипотезаны дәлелдей алмады,  $R_{з.т.}$  мәні бірнеше есе кемудің орнына өзгеріссіз қалды. Жоғарыда аталған дәлелдерге сүйеніп, индийдің электрохимиялық тотықсыздануы  $InCl_4^-$  арқылы емес, керісінше индийдің катионактивті комплекстері ( $InCl_2^+$ ,  $InCl^+$ ) арқылы жүретінін болжай аламыз [128].

In электродының 0,025 М  $In(ClO_4)_3$  ерітіндісіндегі тәжірибелік Найквист қисығына фондық электролиттің әсерін талдайтын болсақ, KCl фондық электролитте ерітінді кедергісі NaCl-мен салыстырғанда біршама төмен екенін көреміз (сурет–11б). Сонымен қатар, натрий хлоридін фондық электролит ретінде пайдаланғанда гомогенді химиялық реакция импедансының, екінші жарты шеңбердің анық көрінетінін байқаймыз. Электролит кедергісі мен заряд тасымалдану сатысының кедергісінің қосындысы жалпы поляризациялық кедергі мәніне тең екенін де айта кеткен жөн (ЭИС әдісінде, жоғары жиілік аймағында). Жоғарыда аталған тәжірибелік Найквист қисықтарынан  $[R_c(Q[R_{з.т.}GW])]$  эквиваленттік электрлік схемасын пайдаланып заряд тасымалдану сатысының кедергісі анықталды, табылған  $R_{з.т.}$  мәндері 1-ші теңдеудің негізінде алмасу ток тығыздығын есептеуге мүмкіндік берді және аталған параметрлердің сан мәндері келесі кестеде берілген (кесте – 4) [124].

Кесте 4 – Индий электроды бетінде  $In^{3+}$  ионының құрамында әртүрлі концентрацияда  $In(ClO_4)_3$  бар 2,0 М NaCl ерітіндісінен электрототықсыздану процесінің поляризациялық кедергісі ( $R_n$ ), ерітінді кедергісі ( $R_c$ ), заряд тасымалдану кедергісі ( $R_{з.т.}$ ) және алмасу ток тығыздығы ( $i_0$ ) мәндері

$C_{In^{3+}}, M$	ЭИС			
	$R_n, Ом\ см^2$	$R_c, Ом\ см^2$	$R_{з.т.}, Ом\ см^2$	$i_0, mA/cm^2$
0,025	3,34	1,18	2,16	2,73



Кесте 4 жалғасы

$C_{In^{3+}}, M$	ЭИС			
	$R_n, Ом см^2$	$R_e, Ом см^2$	$R_{з.т.}, Ом см^2$	$i_0, mA/cm^2$
0,050	2,27	1,14	1,13	7,57
0,100	1,75	1,15	0,60	14,26

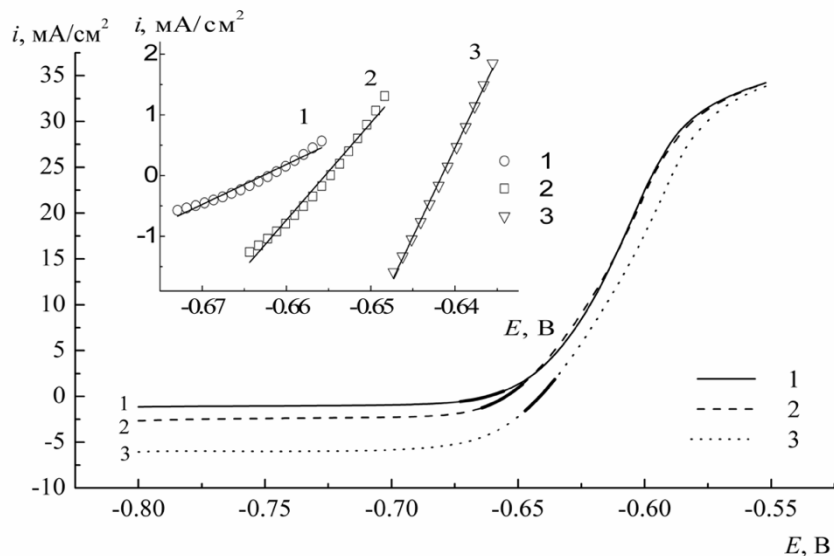
Кестеден көріп тұрғанымыздай, потенциал анықтаушы ион концентрациясын жоғарылату алмасу ток тығыздығын арттырып, сәйкесінше заряд тасымалдану сатысының кедергісінің кемуіне алып келеді. Алмасу ток тығыздығы мен индийдің тотыққан күйінің концентрациясының арасында байланыс, баяу разрядталу теориясына сәйкес, келесі теңдікпен өрнектеледі [126]:

$$\lg i_0 = \lg(nFk^{изм.}) + (1 - \alpha) \lg C_{In^{3+}} \quad (2)$$

мұндағы,  $i_0$  – алмасу ток тығыздығы ( $A/cm^2$ ),  $k^{эли.}$  – заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы ( $cm/c$ ),  $\alpha$  – электрон тасымалдану саны,  $C_{In^{3+}}$  –  $In^{3+}$  иондарының ерітінді көлеміндегі концентрациясы ( $моль/см^3$ ).

$\lg i_0 - \lg C_{In^{3+}}$  тәуелділігінен жоғарыда келтірілген теңдеуді қолданып есептелген заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасының –  $k^{эли.}$  мәні  $3,06 \times 10^{-3} cm/c$  -ті құрайды. Бұл, заряд тасымалдану сатысының өлшенген жылдамдық константасын басқаша гетерогенді жылдамдық константасы деп те атайды және масса тасымалдану константасымен салыстыру арқылы электродтық процестің лимиттеуші сатысын анықтауда пайдаланады. Аталған константа, зарядталған фазаралық шекараның құрылысын, яғни қос электрлік қабаттың құрылыс ерекшеліктері мен  $Cl^-$  анионының индий электроды бетінде спецификалық адсорбциясын ескермейді.

Импеданстық спектроскопия әдісі нәтижелерінен есептелініп, анықталған гетерогенді жылдамдық константасы мәнінің дұрыстығын дәлелдеу, бекіту мақсатында индий иондарының индий электроды бетінде электрототықсыздануы сызықты және циклдық вольтамперометрия әдістерімен де зерттелінді (сурет – 12).



Сурет 12 – Құрамында  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  концентрациясы әр түрлі: 1 – 0,025 М; 2 – 0,050 М; 3 – 0,100 М натрий хлоридінің 2,0 М ерітіндісінде индийдің индий электродында  $v = 5$  мВ/с, 25 °С температурадағы разряд-иондалу поляризациялық қисығы. Бүйірлік тақта: поляризациялық қисықтың сызықты аймағы, төмен асқын кернеу аймағы

Индийдің разряд-иондалуының сызықты вольтамперограммасынан поляризациялық кедергі мәнін анықтау үшін, ток тығыздығының потенциалға тәуелділігінің сызықты аймағы пайдаланылды (сурет–12, бүйірлік тақта). Сызықты вольтамперометрия мен импеданстық спектроскопия әдістерін пайдаланып табылған поляризациялық кедергі мен алмасу ток тығыздығы мәндері келесі кестеде келтірілген (кесте–5).

Кесте 5 – ЭИС және СВА әдістерімен анықталған, индий ионының әртүрлі концентрациясындағы поляризациялық кедергі, алмасу ток тығыздығы мен диффузиялық кедергі ( $R_o$ ) мәндері

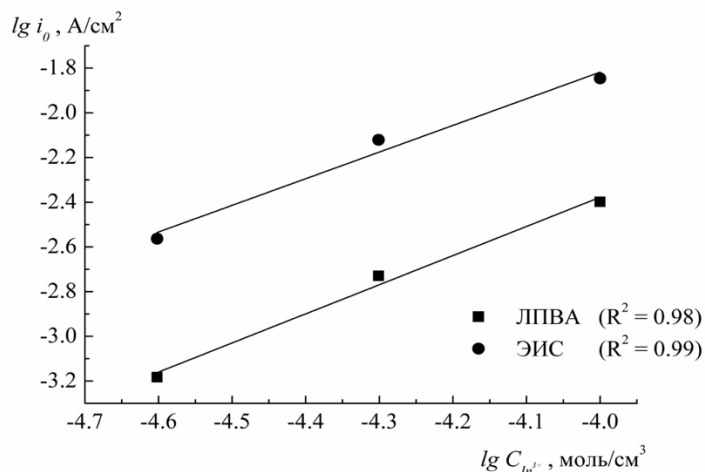
$C_{\text{In}^{3+}}$ , М	ЭИС		СВА				
	$R_n$ , Ом см <sup>2</sup>	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$R_n^1$ , Ом см <sup>2</sup>	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$R_o$ әсерін ескергенде		$R_o$ , Ом см <sup>2</sup>
					$R_n$ , Ом см <sup>2</sup>	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	
0,025	4,12	2,73	14,18	0,66	4,31	2,69	10,00
0,050	2,27	7,57	5,73	1,87	2,32	11,72	4,01
0,100	1,75	14,26	3,28	4,00	1,66	30,57	2,00

Кестедегі мәндерді салыстыра қарайтын болсақ СВА әдісімен анықталған поляризациялық кедергі ( $R_n$ ) мәні ЭИС әдіспен салыстырғанда біршама жоғары екенін көреміз. Бұл өз кезегінде СВА әдісінде стационарлық емес диффузия жағдайында өлшеу барысында масса тасымалдану әсерінен болатын диффузиялық кедергіге түзету енгізу мүмкіндігінің жоқтығымен, төмен асқын кернеу аймағында ( $\pm 20$  мВ)  $i - E$  тәуелділігінің сызықтылығының сақталмауымен (дегенмен, көп жағдайда  $R^2 > 0,90$ ), сол себепті де сызықтық тәуелділіктің бұрыштық коэффициентінің төмен мән көрсетуімен түсіндіріледі. Сызықтық вольтамперометрия әдісін электродтық процестің заряд тасымалдану сатысын зерттеуде қолдану тек гетерогенді жылдамдық константасының мәні төмен (қайтымсыз) реакциялар үшін әділ десек болады. Индий электроды бетінде  $\text{In}^{3+}$  иондарының тотықсыздану реакциясының заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасының ЭИС әдісімен анықталған мәні электродтық реакцияға массатасымалданудың едәуір әсерін көрсетеді, әрі концентрациялық поляризацияға түзету енгізуді талап етеді ( $k^{олш} = 3,06 \times 10^{-3}$  см/с).

Егер, жалпы поляризациялық кедергі ( $R_n^1$ ) аддитивті, ерітіндінің кедергісі ( $R_c$ ), заряд тасымалдану кедергісі ( $R_{з.т}$ ) және масса тасымалдану кедергісі (диффузиялық кедергі -  $R_\delta$ ) қосындысынан құралады деп қабылдасақ (бұл жерде нақты СВА әдісіне қатысты айтылып тұр), онда  $R_n^1$  келесідей өрнектеледі:

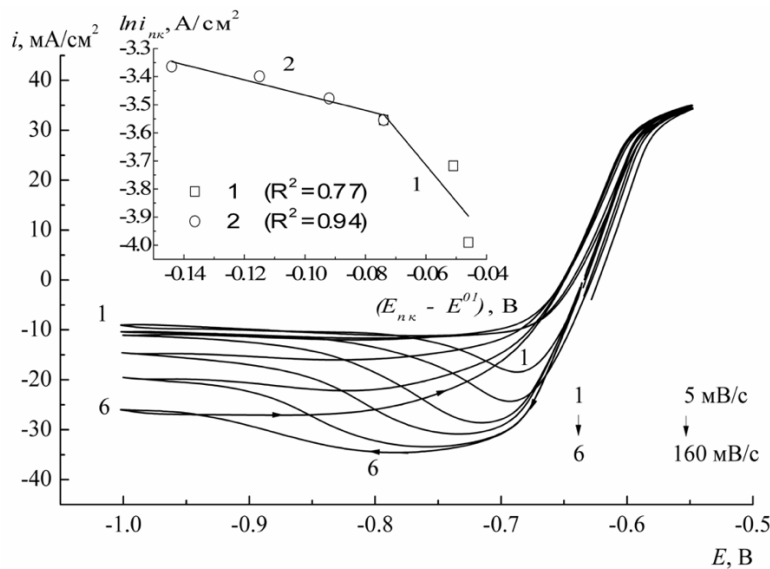
$$R_n^1 = R_{p-p.} + R_{н.з.} + R_\delta = R_n + \frac{RT}{nF|i_{npед.}|} \quad (3)$$

Онда, шекті диффузиялық токтың ( $i_w$ ) мәні белгілі болған жағдайда диффузиялық кедергінің әсерін ескеріп, жалпы поляризациялық кедергі түзету енгізу мүмкін болады. Шекті диффузиялық токтың мәні хроноамперометрия әдісі арқылы анықталып, табылған  $i_w$  мәндерін қолданып түзетілген поляризациялық кедергі ( $R_n$ ) мәндері есептелінді және 5-ші кестеде келтірілген. Кестенің СВА әдісіне сәйкес келетін бағанасынан көріп тұрғанымыздай,  $R_\delta$  әсерін ескеріп, масса тасымалдану кедергісіне түзету енгізілген  $R_n$  мәндері импеданстық спектроскопия әдісімен анықталған мәндерге өте жақын. Кестедегі мәліметке сүйеніп, екі әдіспен анықталған  $i_0$  мәндерінің өзара айырмашылы өте аз және бірін-бірі растайтынын тілге тиек ете аламыз. СВА әдісімен табылған  $i_0$  мәндерін қолданып  $\lg i_0 - \lg C_{\text{In}^{3+}}$  тәуелділігінен есептелінген  $k^{олш}$  мәні  $2,37 \times 10^{-3}$  см/с-ті құрады және ЭИС әдісімен анықталған мәнмен сәйкес келеді (сурет–13).



Сурет 13 – Алмасу ток тығыздығы логарифмінің 2,0 М NaCl ерітіндісіндегі  $In^{3+}$  иондарының концентрациясының логарифміне тәуелділігі.  $R^2$  – корреляция коэффициенті

Индий иондарының разрядталуын зерттеу мақсатында циклдық вольтамперограммалар түсірілді және 0,1 М  $In(ClO_4)_3 + 2,0$  М NaCl ерітіндісіндегі индий электродының циклдық вольтамперограммасы төменде көрсетілген (сурет–14).



Сурет 14 – Индий электродының 0,1 М  $In(ClO_4)_3 + 2,0$  М NaCl ерітіндісіндегі әртүрлі поляризация жылдамдығындағы циклдық вольтамперограммасы,  $t=25^\circ\text{C}$ .

Бүйірлік тақта:  $\ln i_{n.k.} - (E_{n.k.} - E^{01})$  тәуелділігі, әртүрлі поляризация жылдамдығында: 1 – төмен (5–20 мВ/с); 2 – жоғары поляризация беру жылдамдығында (20–160 мВ/с)

14-ші суреттен көріп тұрғанымыздай, потенциалды өзгерту жылдамдығын 5 мВ/с-тан 160 мВ/с-қа дейін арттыру индийдің тотықсыздануының пик потенциалын катодтық аймаққа қарай 98 мВ-қа жылжытады. Поляризация жылдамдығының жоғары мәндерінде пик потенциалының жылжуының күрт өсуін көреміз.

Егер, пик потенциалының формалды электродтық потенциал мәнінен жылжуы  $(E_{n.к.} - E^{01})$  мен пиктегі ток тығыздығының мәні  $(i_{n.к.})$  потенциал беру жылдамдығының  $(v)$  функциясы болатын болса, онда  $\ln i_{n.к.} - (E_{n.к.} - E^{01})$  тәуелділігі келесі өрнекпен түсіндіріледі [129,130]:

$$\ln i_{n.к.} = \ln(0.227nFC_{In^{3+}}k^{uzm.}) - \frac{\alpha nF}{RT}(E_{n.к.} - E^{01}) \quad (4)$$

мұндағы,  $E_{n.к.}$  – катодтық пик потенциалы (В);  $E^{01}$  – формалды электродтық потенциал (В);  $i_{n.к.}$  – катодтық пиктің ток тығыздығы (А/см<sup>2</sup>).

Катодтық пик ток тығыздығының логарифмінің пик потенциалының формалды электродтық потенциалдан жылжу мәніне тәуелділігі 14-ші суреттің бүйірлік тақтасында көрсетілген.  $(E_{n.к.} - E^{01})$  мәні поляризацияның төмен мәндерінде 5 және 10 мВ/с-те сәйкесінше, 46 және 51 мВ-ты құрайды. Поляризация жылдамдығы артқан сайын  $(E_{n.к.} - E^{01})$  мәнінің күрт өсуі байқалады және сканерлеу жылдамдығы 160 мВ/с болғанда 144 мВ-қа дейін артады. 14 суреттің бүйірлік тақтасынан көріп тұрғанымыздай,  $\ln i_{n.к.} - (E_{n.к.} - E^{01})$  тәуелділігі сканерлеу жылдамдығының 20–160 мВ/с аймағында сызықтық сипатқа ие және 4-ші теңдеуге бағынады. Аталған тәуелділік жоғарыдағы теңдеу негізінде заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасын есептеуге мүмкіндік берді, бұл жағдайда  $k^{олш}$  мәні  $3,62 \times 10^{-3}$  см/с-ті құрады. Ал, сканерлеу жылдамдығының, яғни поляризация жылдамдығының төмен мәндерінде (5-20 мВ/с) бұл тәуелділіктің сызықтық табиғаттан ауытқуы диффузиялық кедергі әсерінің жоғары болуына байланысты.

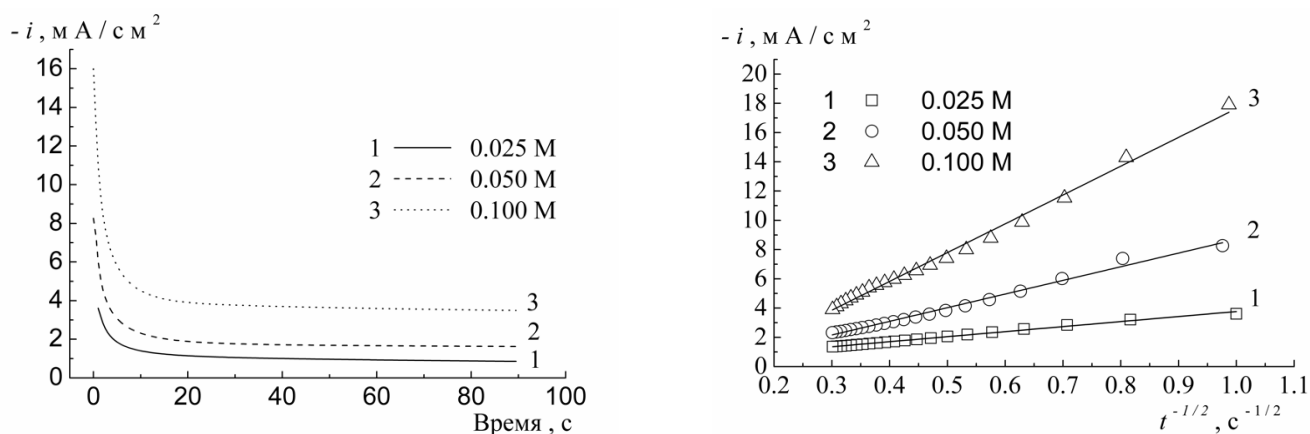
Жоғарыда көрсетілген әдістермен зерттелініп, анықталған гетерогенді жылдамдық константасының мәндері келесідей:  $3,06 \times 10^{-3}$  (ЭИС);  $2,37 \times 10^{-3}$  (СВА);  $3,62 \times 10^{-3}$  см/с (ЦВА).  $In^{3+}$  иондарының индий электродында тотықсыздануының заряд тасымалдану сатысын жоғарыда аталған әдістермен зерттеу нәтижелерін салыстыру олардың өзара сәйкестілігін көрсетті.

Индийдің электрохимиялық тотықсыздануы сатылы механизммен жүретіні, лимиттеуші сатысы бірінші электронды қосып алу сатысы:  $In^{3+} + e = In^{2+}$  екені әдебиеттен белгілі [126]. Индийдің тотығу дәрежесі төмен қосылыстары диспропорциялану реакциясына бейім келетіні мәлім [131]. Индий (I) иондарының тұрақтылығы үш валентті индий ионының ерітіндідегі мөлшеріне, температураға және электролит рН-на тәуелді.  $In^{+}$  мөлшері тек балқымаларда, немесе сілтілік және

сілтілік жер металдардың тұздарының концентрлі ерітінділерінде, яғни судың белсенділігінің төмендейтіні байқалатын жағдайларда ғана арта алады [132].  $\text{In}^+$  иондарының концентрациясы төмен болған жағдайда индийдің тізбекті механизммен разрядталу ықтималдығы жоғары. Индийдің тотықсыздануына диспропорцияланудың әсері тек аралық бөлшектердің ( $\text{In}^{2+}$ ,  $\text{In}^+$ ) концентрациясы едәуір жоғары болған жағдайда, көбінесе индийдің анодтық еруі кезінде көрініс таба алады [133]. Индийдің сатылы разрядталуын, жоғарыда айтылған шарттарға сәйкес, индийдің тотықсыздануында заряд алмасу барысында электродтық процеске қатысатын электрондардың жиынтық саны үшке тең екенін айта аламыз.

### *Масса тасымалдану сатысын зерттеу*

Электродтық процесті басқаруда немесе электрохимиялық технологияны жетілдіруде электрохимиялық реакцияның лимиттеуші сатысын білу айрықша маңызға ие. Электродтық реакцияның лимиттеуші сатысын анықтаудың бір жолы, ол – негізгі екі сатының, нақты айтқанда, заряд тасымалдану сатысы (электрохимиялық саты) мен масса алмасу сатысының жылдамдық константалары мәндерін салыстыруды. Электродтық процестерді зерттеудің хроноамперометриялық әдісі зерттелетін жүйедегі процестің жүру режимін (қайтымдылығын) сапалық тұрғыда, диффузия коэффициенті мен масса тасымалдану константасын сандық тұрғыда анықтауға мүмкіндік береді [134]. Масса тасымалдану константасы (батыс әдебиеттерінде масса тасымалдану коэффициенті) мен индий иондарының диффузия коэффициентін анықтау үшін индийдің хлоридті электролиттен электрохимиялық тотықсыздану хроноамперограммалары индий тұзының әртүрлі концентрацияларында түсірілді (сурет–15а).



Сурет 15 – а – әртүрлі концентрациялы  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ -тің 2,0 М NaCl-дағы ерітіндісінен индийді  $\text{In}$  электродында электрохимиялық тотықсыздандыру хроноамперограммасы,  $E = -0,9$  В,  $t = 25^\circ\text{C}$ ; б –  $i_k - t^{-1/2}$  тәуелділігі

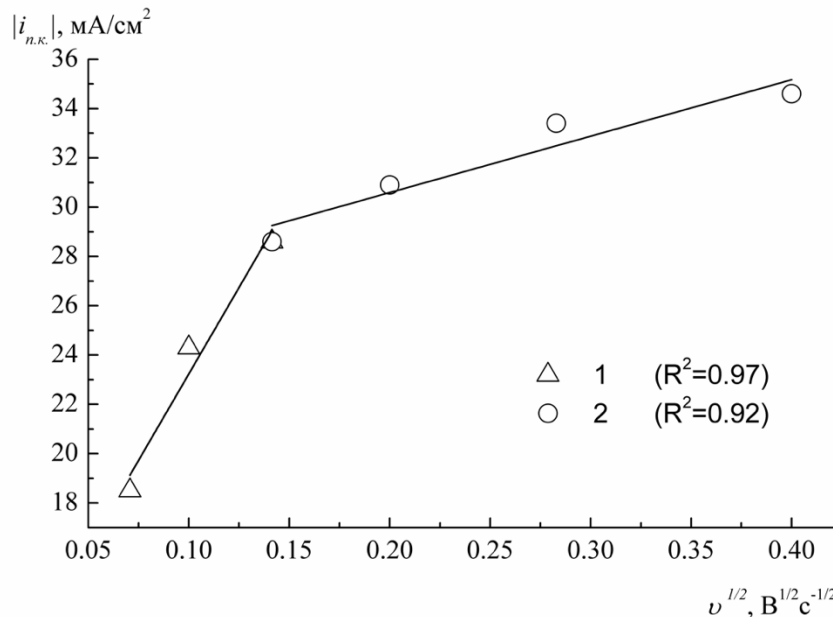
Хроноамперометрия әдісімен масса тасымалдану сатысын зерттеуде жұмысшы электродқа жүктелетін потенциал мәнінің маңызы жоғары, яғни тәжірибелік өлшеніп алынған хроноамперограммаларды талдау мен қорытуда, поляризация мәніне ерекше назар аудару қажет. Хроноамперометриялық өлшеу барысында электродтық реакция толық жүруі үшін жұмысшы электродқа  $-0,9$  В потенциал берілді. Әдіс теориясы бойынша циклдық вольтамперограммадағы пик потенциалынан кемінде  $150$  мВ-қа терісірек потенциал берген жағдайда, электродтың беткі аймағындағы индий (III) иондарының концентрациясы күрт төмендеп, диффузия құбылысы орын алады да, масса тасымалдану сатысының сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік туады. Бұл жағдайда, ток тығыздығы мен уақыт арасындағы тәуелділік Коттрелл теңдеуімен сипатталады және стационарлы емес диффузия жағдайындағы масса тасымалдану сатысын зерттеуде қолданылады [135]:

$$i_{\kappa}(t) = i_{\delta}(t) = -nFC_{In^{3+}} \sqrt{\frac{D_{In^{3+}}}{\pi t}} \quad (5)$$

мұндағы,  $D_{In^{3+}}$  – индий (III) иондарының диффузия коэффициенті ( $cm^2/c$ ),  $t$  – уақыт (с).

Потенциал анықтаушы ион диффузия коэффициенті хроноамперометриялық өлшеулер нәтижесі негізінде,  $i_{\kappa}(t) = f(1/t^{1/2})$  сызықтық тәуелділігінің бұрыштық коэффициенті мәнінен, Коттрелл теңдеуін қолданып есептелінді (сурет–15б).

$In^{3+}$  иондарының олардың электрохимиялық тотықсыздану кезіндегі диффузия коэффициенттерінің мәнін анықтауда ЦВА және ЭИС әдістері де пайдаланылды. ЦВА нәтижелерін пайдаланып (сурет–14), катодтық ток тығыздығы мен поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі арасындағы тәуелділік тұрғызылды (сурет–16).



Сурет 16 – Катодтық ток тығыздығының поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі мәніне тәуелділігі, электролит: 0,1 M  $In(ClO_4)_3$  + 2,0 M NaCl,  $t=25^\circ C$ ; 1 – төмен (5–20 мВ/с); 2 – жоғары поляризация жылдамдығында (20–160 мВ/с)

Катодтық ток тығыздығы мен поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі мәні арасындағы тәуелділік поляризация жылдамдығының төмен мәні аймағында Рендлс–Шевчик тәуелділігімен; ал жоғары поляризация жылдамдығында Делахей тендеуімен (жүйе өзін қайтымсыз етіп көрсететіндіктен) сипатталады [136], жоғарыда аталған тәуелділіктің бұрыштық коэффициент мәндерінен есептелінген  $D_{In^{3+}}$  мәндері, сәйкесінше,  $1,0 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  және  $0,81 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ -ті құрады.

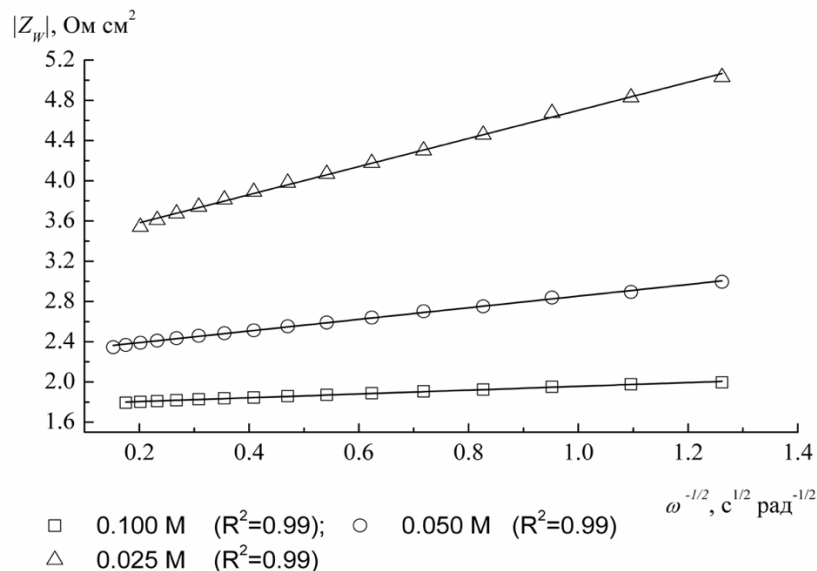
Электродтық потенциал синусойдалы токтың төмен жиілік аймағында (5,2–0,1 Гц), потенциал анықтаушы ионның концентрациясы мен диффузия коэффициентіне тәуелді болып табылатын,  $Z_w$  – Варбург импедансы, диффузиялық импеданспен сипатталады (сурет–10). Варбург импедансының абсолютті мәні төмендегідей өрнектеледі:

$$|Z_w| = \frac{1}{C_{In^{3+}} \sqrt{D_{In^{3+}}}} \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{\omega}} \quad (6)$$

мұндағы,  $Z_w$  – Варбург импедансы (Ом  $\text{см}^2$ );  $\omega$  – бұрыштық жылдамдық, рад/с.



6-шы теңдеуді негізге ала отырып, әртүрлі  $C_{In^{3+}}$  үшін  $|Z_w| - \omega^{-1/2}$  тәуелділігі тұрғызылып (сурет–17), сызықты тәуелділіктердің бұрыштық коэффициенті мәнінен  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті есептелінді (кесте–6).



Сурет 17 – Индий электродының әртүрлі концентрациялы  $In(ClO_4)_3$  бар 2,0 М NaCl ерітіндісіндегі, Варбург импедансының айнымалы ток бұрыштық жылдамдығының квадратты түбірінің кері мәніне тәуелділігі

Суреттен көріп тұрғанымыздай,  $|Z_w| - \omega^{-1/2}$  тәуелділігінің корреляция коэффициенті  $In(ClO_4)_3$  концентрациясының барлық мәнінде 0,99-ға тең, бұл өз кезегінде жоғары сызықтылықты көрсетіп қана қоймай, 6-шы теңдеуді  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициентін есептеуде қолдануға толық құқық береді. 6-шы кестеде, хроноамперометрия және электрохимиялық импеданстық спектроскопия әдістерімен анықталған  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті мәндері келтірілген.

Кесте 6 – Индийдің 2,0 М NaCl ерітіндісіндегі электрохимиялық тотықсыздану барысындағы индий иондарының диффузия коэффициенті мен масса тасымалдану жылдамдық константасының мәндері

$C_{In^{3+}}, \text{ М}$	$D_{In^{3+}}, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$		$m_{эф.}, 10^{-4} \text{ см}/\text{с}$
	ХА	ЭИС	ХА
0,025	0,69	0,71	1,04
0,500	1,13	1,04	1,12
0,100	1,98	2,42	1,30

Кестеден көріп тұрғанымыздай, индий иондарының тотықсыздану процесіндегі  $\text{In}^{3+}$  диффузия коэффициентінің екі әдіспен анықталған мәндерінің арасында айтарлықтай айырмашылықтың болмауы, алынған нәтижелердің дұрыстығын растайды. Циклдық вольтамперометрия әдісімен анықталған диффузия коэффициентінің мәнінің сәл ауытқуы (0,1 М концентрацияда), 6-шы кестеде келтірілген мәндердің дұрыстығына күмән тудырмайды. Себебі, айырмашылық тек коэффициентте ғана, ал дәреже болса сақталуда ( $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ).

Шекті диффузиялық ток –  $i_{\text{ш}}$  (сурет–6а) жағдайында 5-ші теңдеу келесі күйде өрнектеледі:

$$i_{\text{пред.}} = -nFC_{\text{In}^{3+}} \frac{D_{\text{In}^{3+}}}{\delta_{\text{эф.}}} = -nFm_{\text{эф.}} C_{\text{In}^{3+}}, \quad (7)$$

мұндағы,  $\delta_{\text{эф.}}$  – диффузиялық қабаттың эффективті қалыңдығы (см),  $m_{\text{эф.}}$  – массатасымалданудың эффективті жылдамдық константасы (см/с).

Индийдің индий электродында электрохимиялық тотықсыздану барысындағы масса тасымалдану сатысының эффективті жылдамдық константасы  $\text{In}^{3+}$  иондарының әртүрлі концентрациясы үшін 7-ші теңдеу негізінде есептелініп, 6 кестеде келтірілген.

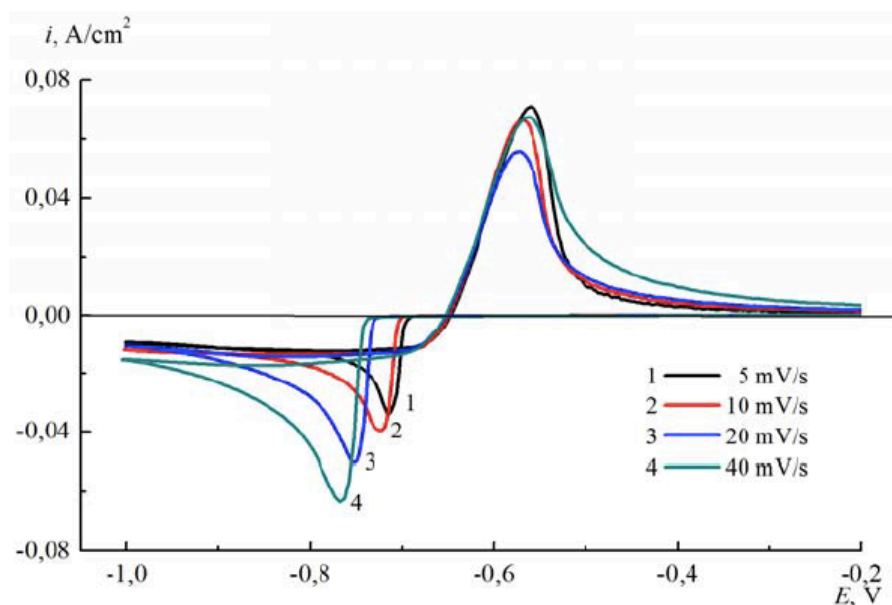
Заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы ( $3,06 \times 10^{-3} \text{ см/с}$ , ЭИС) мен масса тасымалдану сатысының эффективті жылдамдық константасы мәндерін ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ см/с}$ , ХА) салыстыру индийдің электрохимиялық тотықсыздануының диффузиялық режимде жүретінін айғақтайды.

### 3.1.2 Индийдің катодтық тотықсыздануына электрод табиғатының әсері

#### *Циклдық вольтамперлік зерттеу*

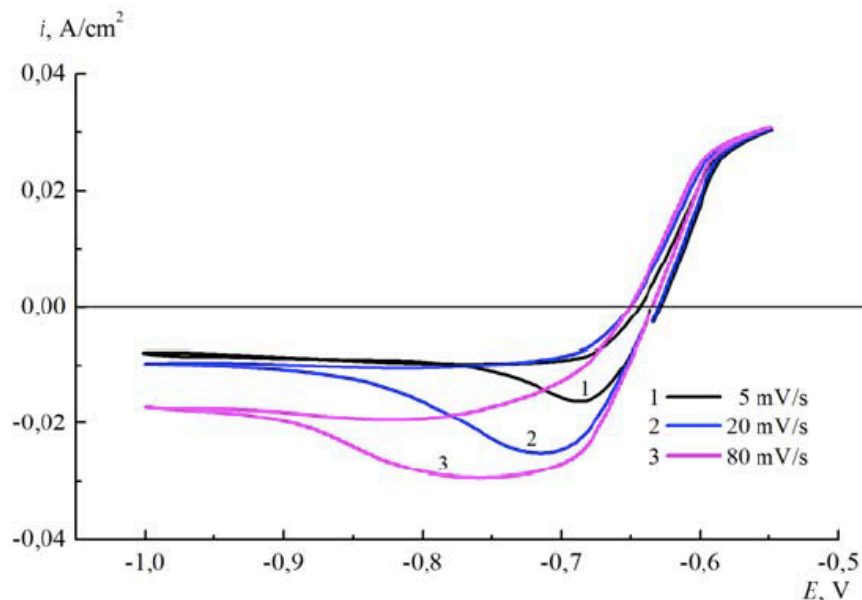
Электродтық процестердің кинетикасы мен механизмін зерттеуде қолданылатын әдістердің қарапайымдарының бірі – циклдық вольтамперометрия. Қайтымды электродтық тотығу-тотықсыздану реакцияларының циклдық вольтамперограммасы анодтық және катодтық шыңдармен сипатталады және тотығу-тотықсыздану пиктерінің потенциал айырымы ( $E_{\text{па}} - E_{\text{пк}}$ ) тұрақты мәнге ие, әрі бұл шама поляризация жылдамдығына тәуелсіз болып табылады. Ал қайтымсыз электродтық реакцияларда бұл шаманың мәні қайтымды реакциянікіне қарағанда біршама жоғары және поляризация жылдамдығына тәуелді, нақтырақ айтқанда, потенциалды сканерлеу жылдамдығын арттырған сайын  $E_{\text{па}} - E_{\text{пк}}$  айырымы мәні де өсіп отырады.

Хлоридті ерітінділерден индийдің электродтық тотықсыздану реакциясын зерттеуде платина (Pt), шыныкөміртегі (GC) және титан (Ti) электродтарында разряд-иондану циклдык вольтамперограммалары алынды. Циклдык вольтамперограммаларды талдау нәтижесінде, потенциалды сканерлеу жылдамдығын 5 мВ/с-тен 40 мВ/с-қа дейін арттыру 0,1 М In (ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2,0 М NaCl (рН = 1.5) электролитінен индийдің катодтық тұну пик потенциалының – E<sub>пк</sub> катодтық аймаққа қарай Pt, GC, Ti электродтары үшін сәйкесінше 80, 58 және 54 мВ-қа жылжуына алып келетіндігі анықталды. Бұл жылжудың мәнін, электродтың беткі аймағындағы индий иондарының концентрациясы – C(In<sup>3+</sup>) градиентінің максималды мәнінің кешігіп орнауы, яғни потенциалды сканерлеу жылдамдығының төмен (5 мВ/с) пик потенциалы мәнінен терісірек потенциалда орнауымен түсіндіруге болады [137]. Сонымен қатар, титан электродындағы индийдің разряд-иондану процессінің әртүрлі поляризация жылдамдығындағы циклдык вольтамперограммасынан (сурет – 18) E<sub>пк</sub>-тің жылжуымен қатар, индийдің катодтық тұну реакциясының басталу потенциалының да сканерлеу жылдамдығына тәуелді жылжуын аңғаруға болады. Бұл жылжудың мәнін титан электроды бетінде индийдің жаңа фаза түзу процесінің кинетикалық ерекшеліктерімен байланыстырамыз.



Сурет 18 – Титан электродының 0,1 М In(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2,0 М NaCl ерітіндісіндегі әртүрлі поляризация жылдамдығындағы циклдык вольтамперограммасы, t=25°C

Жоғарыда аталған, жаңа фаза түзілу асқын кернеуімен байланысты эффектін табиғатын анықтау мақсатында индий электродында индийдің разряд-иондану циклдык вольтамперограммасы түсірілді (сурет – 19).



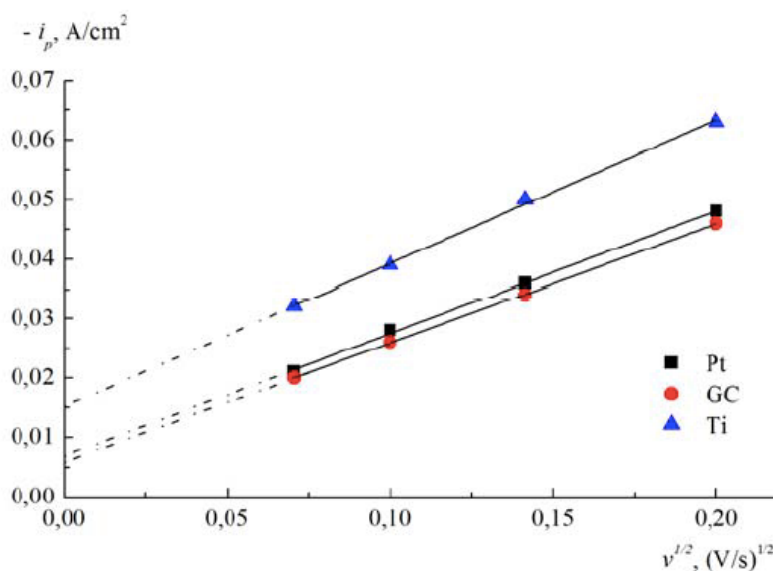
Сурет 19 – Индий электродының 0,1 М  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  + 2,0 М  $\text{NaCl}$  ерітіндісіндегі әртүрлі поляризация жылдамдығындағы циклдық вольтамперограммасы,  $t=25^\circ\text{C}$

Индий электродының циклдық вольтамперограммасынан индийдің тотықсыздануының, яғни катодтық токтың басталатын потенциалының поляризация жылдамдығына тәуелсіздігі, жылжудың орын алмауы – электрод бетінде жаңа фаза түзілу асқын кернеуінің елеусіз екендігін, титан электродына карағанда өте төмен екендігін көрсетеді.

Циклдық вольтамперограмманың тура және кері бағытындағы пик потенциалдарының айырымы электрон алмасу сатысының жылдамдық константасы мен потенциалды сканерлеу жылдамдығына тәуелді болып табылады. Сол себепті, вольтамперограммалардың сканерлеу жылдамдығына тәуелді созылуы индийдің электрод бетінде тотықсыздану процесінің қайтымдылығына тәуелді, - деп айтуға болады. Егер, диффузиялық шектеу болмаса, онда циклдық вольтамперограмманың пішініне, түріне тек электродтық реакцияның кинетикалық параметрлері: заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы, тасымалдану коэффициенті мен жүйеде қосымша химиялық реакция жүрген жағдайда, гомогенді химиялық реакцияның жылдамдық константасы әсер етеді ( $C(\text{In}^{3+})$  өзгеріссіз болса). Жоғарыда көрсетілген циклдық вольтамперограммаларды саралау барысында келесідей тоқтамға келеміз, потенциалды сканерлеу жылдамдығының жоғары мәндерінде тура және кері бағыттағы пиктердің потенциал айырымы мәні күрт жоғарылап, электродтық процестің қайтымдылығы кеміп, заряд тасымалданудың қайтымсыздық дәрежесі артады. Осының салдары ретінде, индийдің тотығу және тотықсыздану пик потенциалдары айырымының

жоғары болуы электродтық процесің электрон тасымалдану сатысының кинетикасымен шектелетінін көрсетеді.

Қайтымсыз электродтық реакциялардың, катодтық пик ток тығыздығы мен потенциалды сканерлеу жылдамдығы арасындағы тәуелділік П. Делахейдің теңдеуімен сипатталады [136]. Жоғарыда келтірілген тәжірибелік циклдық вольтамперограмма нәтижелерін талдау барысында, индийдің тотықсыздану шыңының ток тығыздығының ( $i_{pk}$ ) потенциалды сканерлеу жылдамдығының квадраттық түбірі мәніне ( $\sqrt{v}$ ) тәуелділігі сызықты екенін және оның координаттардың бас нүктесінен өтпейтінін көрсетті, бұл өз кезегінде, зерттелініп отырған процесің квазиқайтымды табиғатқа ие екендігін көрсетеді (сурет – 20).



Сурет 20 – Индийді 0,1 М In(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2,0 М NaCl ерітіндісінен әртүрлі электрод бетінде электрохимиялық тотықсыздандыру процесінің катодтық пик ток тығыздығының поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі мәнін тәуелділігі, t=25°C

Электрохимиялық реакциялардың жылдамдығы көп жағдайда, заряд тасымалдану немесе масса тасымалдану сатысының жылдамдығымен анықталады. Электродтық процесің жүру режимін, лимиттеуші сатысын анықтауға, заряд тасымалдану және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константаларының дәрежелерін салыстыру арқылы қол жеткізуге болады. Сол себепті, зерттелініп отырған қатты электродтарда индийдің хлоридті ерітінділерден электрохимиялық тотықсыздануының заряд және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константалары мәндері есептелініп анықталды.

Қайтымсыз электродтық реакциялардың лимиттеуші сатысы заряд алмасу сатысы болып табылады, реакция жылдамдығы заряд тасымалдану сатысының

жылдамдық константасы ( $k^0$ ) мен тасымалдану коэффициентімен ( $\alpha$ ) анықталады. Қайтымсыз, бір сатылы, көпэлектронды реакция үшін Нернстің шектік шарты келесі түрде өрнектеледі [124]:

$$i = nFk_f(t)C_O(0, t) \quad (8)$$

$$\text{мұндағы, } k_f(t) = k^0 \exp \left\{ -\alpha \frac{nF}{RT} [E(t) - E^{0'}] \right\} \quad (9)$$

(8),(9) өрнектерді негізге ала отырып, қайтымсыз реакциялар үшін потенциал мен пик ток тығыздығы арасындағы тәуелділікті келесідей қорытып шығаруға болады [124]:

$$i_{\text{пк}} = 2,99 \times 10^5 \alpha^{1/2} n C_O D_O^{1/2} v^{1/2}; \quad (10)$$

$$E_{\text{пк}} = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha nF} \left[ 0,780 + \ln \left( \frac{D_O^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha nF v}{RT} \right)^{1/2} \right]; \quad (11)$$

$$i_{\text{пк}} = 0,227 n F C_O^* k^0 \exp \left[ \frac{-\alpha nF}{RT} (E_{\text{пк}} - E^{0'}) \right]; \quad (12)$$

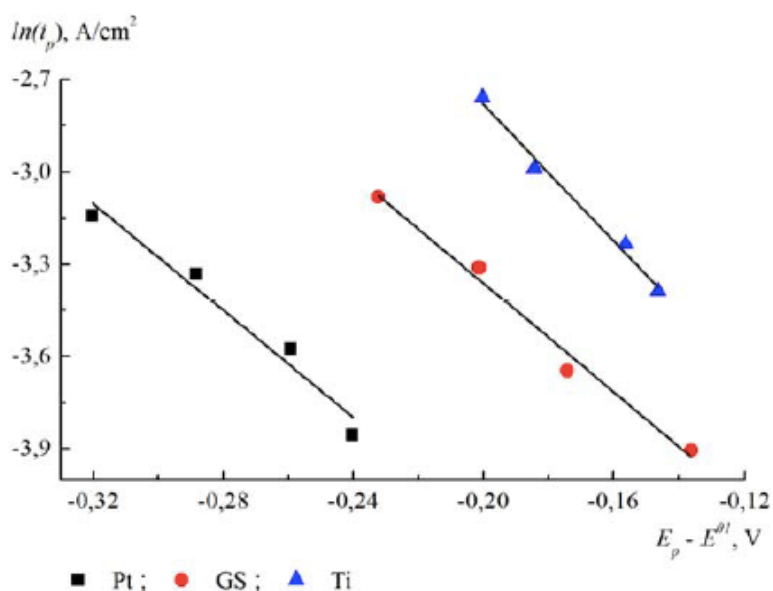
мұндағы,  $i_{\text{пк}}$  – катодтық пик ток тығыздығы ( $\text{A}/\text{cm}^2$ );  $E_{\text{пк}}$  – катодтық пик потенциалы (В);  $E^{0'}$  – формалды электродтық потенциал (В);  $k^0$  – заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы ( $\text{cm}/\text{c}$ );  $\alpha$  – тасымалдану коэффициенті;  $C_O$  – потенциал анықтаушы иондардың электрод маңы аймағындағы концентрациясы ( $\text{моль}/\text{cm}^3$ );  $C_O^*$  – потенциал анықтаушы иондардың ерітінді көлеміндегі концентрациясы ( $\text{моль}/\text{cm}^3$ );  $D_O$  – потенциал анықтаушы иондардың диффузия коэффициенті ( $\text{cm}^2/\text{c}$ );  $v$  – потенциалды сканерлеу жылдамдығы ( $\text{В}/\text{c}$ ).

(10) және (11) теңдеулерден көріп тұрғанымыздай, катодтық пиктің ток тығыздығы мен потенциалы мәндері сканерлеу жылдамдығына тәуелді, олай болса, потенциалды сканерлеу жылдамдығының әр мәні үшін  $i_{\text{пк}}$  мен  $E_{\text{пк}}$  арасындағы тәуелділікті (12) логарифмдеу арқылы,  $k^0$  мәнін келесі теңдеу арқылы анықтауға мүмкіндік туады [129,130]:

$$\ln i_{\text{пк}} = \ln(0,227 n F C_O^* k^0) - \frac{\alpha nF}{RT} (E_{\text{пк}} - E^{0'}) \quad (13)$$

Зерттелініп отырған электродтарда индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммаларынан, индий иондарының концентрациясы мен потенциалды сканерлеу жылдамдығын өзгерту арқылы  $\ln i_{\text{пк}} - (E_{\text{пк}} - E^{0'})$  сызықтық тәуелділігі тұрғызылып (сурет – 21), соның нәтижесінде (13)-ші теңдеуді

негізге ала отырып заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы есептелініп анықталды,  $k^0$  мәндері төмендегі кестеде келтірілген (кесте – 7).



Сурет 21 – Pt, GC, Ti электродтары үшін  $\ln i_{\text{пк}} - (E_{\text{пк}} - E^{0'})$  тәуелділігі, электролит: 0,1 М  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 2,0$  М  $\text{NaCl}$ ,  $t=25^\circ\text{C}$

21-ші суреттен, тәжірибелік  $\ln i_{\text{пк}} - (E_{\text{пк}} - E^{0'})$  тәуелділігінің сызықты екеніне көз жеткізуге болады, олай болса, жоғарыда қорытылып шығарылған (13)-ші теңдеуді  $k^0$  мәнін анықтауда қолдануға толық құқымыз бар және сызықтық тәуелділіктің босмүше мәнінен есептелінген гетерогенді жылдамдық константасы келесі кестедегідей.

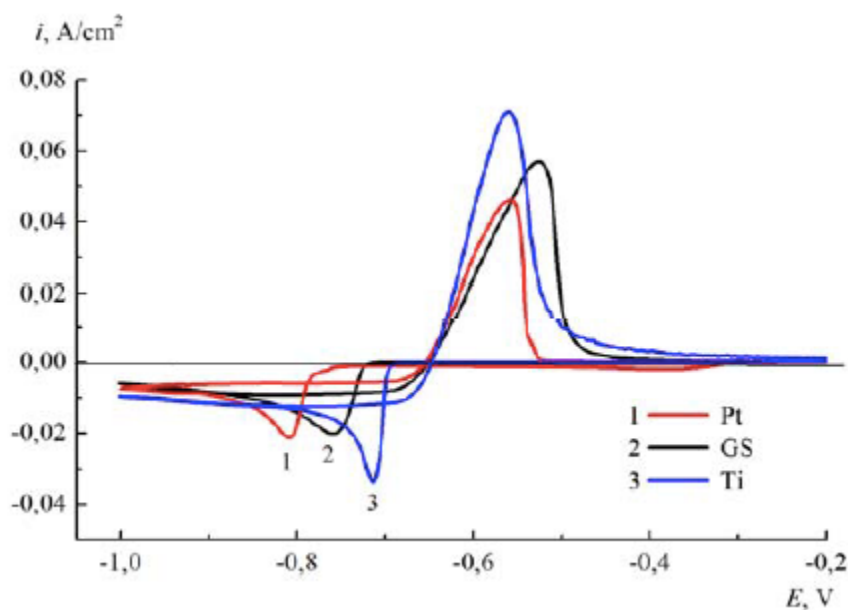
Кесте 7 – Индийдің 2,0 М  $\text{NaCl}$  ерітіндісінен платина, шыны көміртек және титан электродтарында, индий иондарының әртүрлі концентрацияларында электрохимиялық тотықсыздануының заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы –  $k^0$  мәндері

$C_{\text{In}^{3+}}^*$ , моль/л	$k^0$ , $10^{-4}$ см/с		
	Pt	GC	Ti
0,025	3,1	4,1	4,4
0,050	4,2	6,3	6,9
0,100	6,9	7,7	11,6

Кестеден көріп тұрғанымыздай, индийді 0,1 М концентрациялы тұзынан титан электроды бетінде электрохимиялық тұндыру реакциясының гетерогенді жылдамдық константасы мәні платина және шыны көміртек электродымен

салыстырғанда біршама жоғары, бұл, зерттелініп отырған реакцияның титан электродында өзге электродтармен салыстырғанда қайтымдылығының жоғары екендігін көрсетеді.

Келесі, 22-ші суретте табиғаты әртүрлі электродтарда индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары көрсетілген. Алынған тәжірибелік мәліметтерден, концентрациясы 0,1 моль/л индий тұзы ерітіндісінен индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммасының анодтық және катодтық пик потенциал айырымдарының мәні Pt, GS және Ti электродтары үшін, сәйкесінше, 252 мВ, 235 мВ және 154 мВ-ты құрайтыны анықталды. Ал, қайтымды үш электронды электродтық реакциялар үшін ( $E_{\text{пк}} - E_{\text{па}}$ ) айырымы мәні 19,7 мВ-тан аспауы тиіс. Зерттелінген үш электродтың ішінен,  $E_{\text{пк}}$ -тың анодтық аймаққа қарай жылжуының максималды мәні титан электродында орын алатыны анықталды, бұл өз кезегінде, титан электродында индийдің электрохимиялық тотықсыздану реакциясының қайтымдылығының жоғарылығын тағы бір мәрте айғақтап тұр.



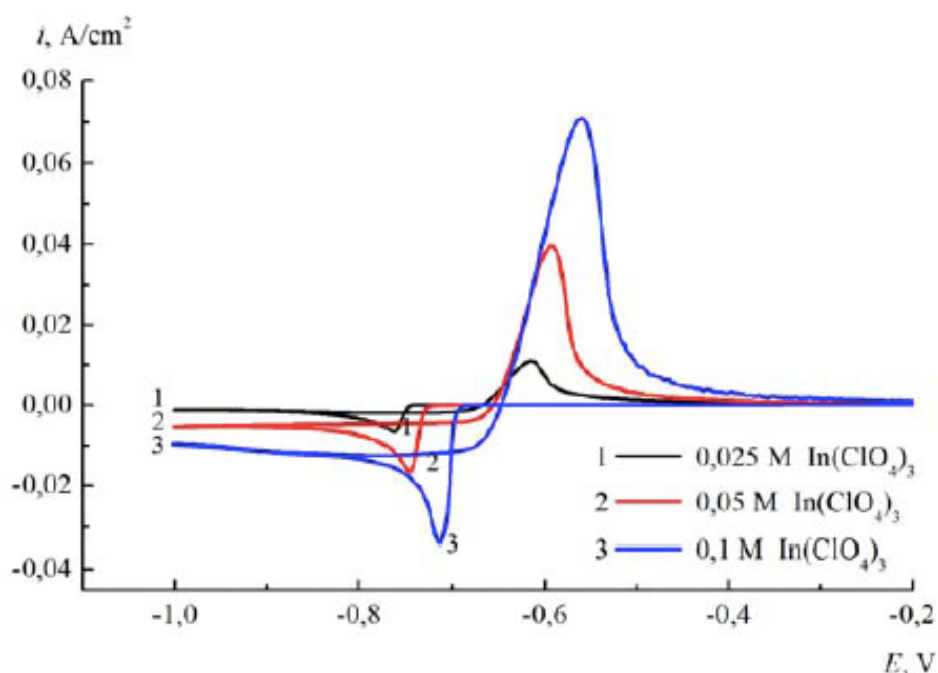
Сурет 22 – Индийдің әртүрлі электродтарда разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары, электролит: 0,1 М  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  + 2,0 М  $\text{NaCl}$ , поляризация жылдамдығы 5 мВ/с,  $t=25^\circ\text{C}$

Индийдің катодтық тұнуының асқын кернеуі электрод материалы табиғатына тәуелді болатыны белгілі. Индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммасынан (сурет – 22) анықталған, индийдің электродтық тотықсыздануының катодтық пиктегі асқын кернеу мәні Pt, GS және Ti электродтары үшін, сәйкесінше, 158 мВ, 111 мВ және 64 мВ-ты құрады. Бұл мәліметтер, катодтық реакцияның титан электродындағы энергетикалық бөгетінің



төмендігін көрсетеді. Аталған мәліметтердің, яғни пиктегі катодтық асқын кернеу мәндерінің бұлай өзгеруін, әртүрлі материалдың электроннан айырылу, электрон шығу энергиясы мәнімен байланыстыратын болсақ тура корреляцияны көреміз: 5,12-5,93 эВ (Pt); 5,0 эВ (GC); 4,33 эВ (Ti) [138]. Дегенмен, бұл электрод материалы табиғатының электрохимиялық реакция кинетикасына әсер ететін қасиеттерінің бірі ғана. Сол себепті, аталған корреляцияның мәнін ашуда қос электродты қабат құрылысы мен спецификалық адсорбцияның әсерін де ескерген жөн.

Индийдің тотықсыздануының катодтық пик потенциалының анодтық аймаққа қарай жылжуының индий иондарының ерітіндідегі концентрациясына тәуелділігі келесі вольтамперлік қисықта көрсетілген (сурет – 23).



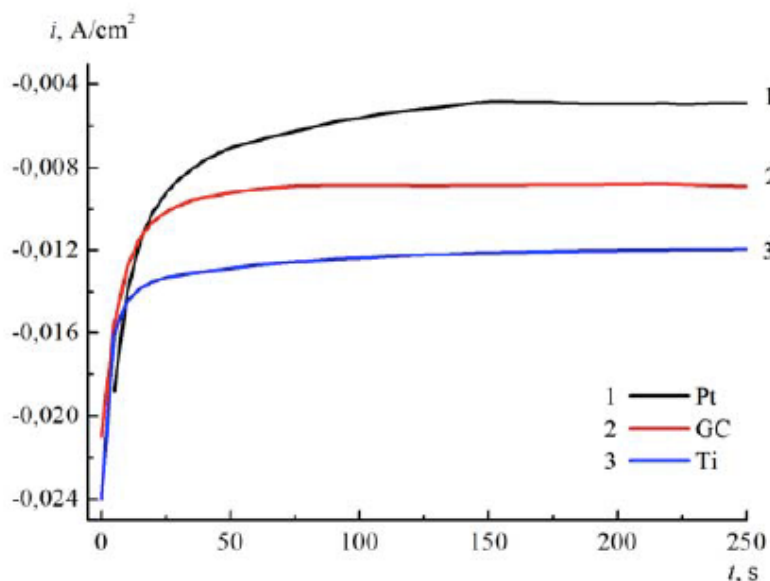
Сурет 23 – Индийдің 2,0 М NaCl ерітіндісінен титан электродында  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  - тің әртүрлі концентрациясында разряд-иондану циклдык вольтамперограммасы,  $v = 5 \text{ мВ/с}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$

Потенциалды сканерлеу жылдамдығы 5 мВ/с болғанда, индий иондарының концентрациясын 0,025 М-дан 0,1 М-ға дейін арттыру индий иондарының тотықсыздану шыңы потенциалын Pt, GC және Ti электродтарында, сәйкесінше, 15, 11 және 48 мВ-қа (сурет – 23) ығыстырады. Потенциал анықтаушы ион концентрациясы жоғары электролиттерді индийі электрохимиялық тұндыруда қолдану, индийдің тотықсыздану потенциалы мен электртеріс қоспа металдардың электрохимиялық тұну потенциалы арасындағы алшақтықты арттырып, индийді қоспа металдардан тазартуға оң әсерін тигізеді. Сонымен қатар, индийді электрохимиялық рафинирлеуде титанды электродын катод ретінде пайдалану, өзге

қатты электродтармен салыстырғанда, электролизді әлдеқайда жоғары ток тығыздығы мен жоғары ток бойынша шығыммен жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

### *Хроноамперометриялық зерттеу*

Электродтық реакцияның масса тасымалдану сатысының кинетикалық сипаттамалары: масса тасымалдану константасы ( $m_{In^{3+}}$ ), потенциал анықтаушы ионның диффузия коэффициентін ( $D_{In^{3+}}$ ) анықтауда хроноамперометрия әдісіне жүгіну тәжірибеде кең қолданыс тапқан [134].  $m_{In^{3+}}$  және  $D_{In^{3+}}$  мәндерін анықтау үшін құрамында перхлорат бар хлоридті электролиттерден индийдің электрохимиялық тотықсыздану хроноамперограммалары Pt, GC және Ti электродтарында индий тұзының концентрациясын өзгерту арқылы өлшеніп алынды (сурет – 24).



Сурет 24 – Әртүрлі концентрациялы  $In(ClO_4)_3$ -тің 2,0 М NaCl-дағы ерітіндісінен индийді платина, шыны көміртек, титан электродтарында электрохимиялық тотықсыздандыру хроноамперограммалары,  $E = -0,9$  В,  $t = 25^\circ C$

Хроноамперометриялық әдісте реакцияның толық жүруін қамтамасыз етуін, яғни индий иондарының электродтың беткі аймағындағы концентрациясының нөлдік концентрациясын қамтамасыз ету үшін, жұмысшы электрод потенциалы секірісінің жеткілікті мәнін жүктеу қажет. Біздің жағдайымызда аталған секірісті қамтамасыз етуге қажетті электрод потенциалы мәні  $-0,9$  В-ты құрайды. Бұл жағдайда, стационарлы емес диффузия жағдайындағы электродтық реакцияның ток тығыздығы мен уақыт арасындағы тәуелділікті сипаттайтын Коттрелл теңдеуін 24-ші суреттегі хроноамперограмманы өңдеуге пайдалануға болады [126,134].

Электроактивті бөлшек диффузия коэффициенті  $i(t) = f(t^{-1/2})$  сызықтық тәуелділігінің бұрыштық коэффициенті мәнінен есептеледі. Әртүрлі концентрациялы индий перхlorаты ерітіндісінен индийдің зерттелініп отырған электродтарда электрототықсыздану хроноамперограммаларын өңдеу нәтижелері 8 – ші кестеде көрсетілген.

Кесте 8 – Индийдің 2,0 М NaCl ерітіндісінен платина, шыны көміртек және титан электродтарында электрохимиялық тотықсыздану барысындағы индий иондарының диффузия коэффициенті мәндері, 25°C температура үшін

$C_{In^{3+}}^*$ , моль/л	$D_{In^{3+}}$ , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$		
	Pt	GC	Ti
0,025	2,4	1,7	3,2
0,050	1,3	1,6	3,2
0,100	0,6	0,6	0,3

Диффузия коэффициентінің мәні ортаның, ерітіндінің қасиеттерімен (тұтқырлығы, иондық күші, тығыздығы) және диффузияланушы бөлшектің қасиетімен (бөлшектің өлшемі, заряды, т.б.) анықталады. Индийдің әртүрлі электродтарда тотықсыздану барысындағы оның диффузия коэффициентінің мәндерінің арасындағы айырмашылықтың елеусіздігі Коттрелл теңдеуін заңды қолданғандығын растайды.

Стационарлы емес диффузия жағдайындағы шекті диффузиялық ток теңдеуінен [139] үш электрод үшін индий ионының тотықсыздану барысындағы масса тасымалдану константасы есептелінді (кесте – 9).

Кесте 9 – Индийдің 2,0 М NaCl ерітіндісінен платина, шыны көміртек және титан электродтарында электрохимиялық тотықсыздану барысындағы масса тасымалдану сатысының жылдамдық константасы мәндері, 25°C температура үшін

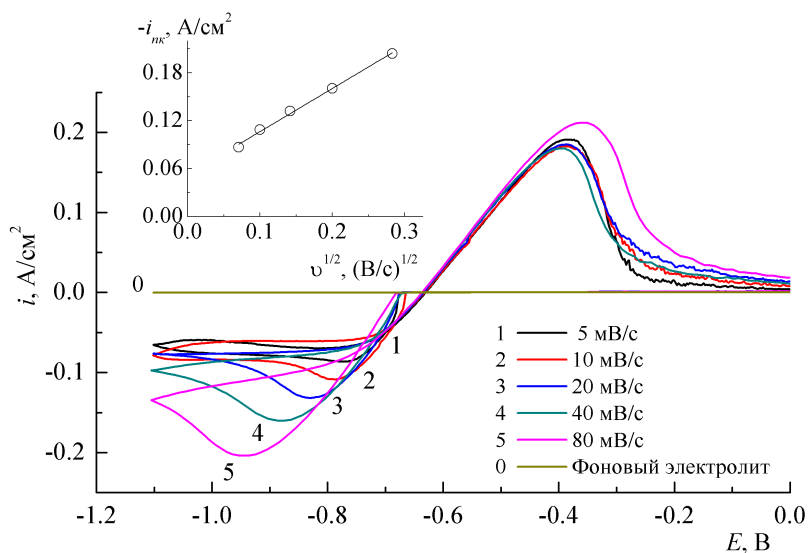
$C_{In^{3+}}^*$ , моль/л	$m_{In^{3+}}$ , $10^{-4} \text{ см}/\text{с}$		
	Pt	GC	Ti
0,025	2,4	3,1	3,6
0,050	2,9	3,3	3,9
0,100	3,7	3,5	4,5

Масса және заряд тасымалдау сатысының жылдамдық константалары мәндерін салыстыру зерттелініп отырған реакция табиғатының квазиқайтымды екендігін айғақтайды. Титан электродында индийдің тотықсыздануының масса тасымалдану жылдамдық константасы платина және шыны көміртегі электродтарымен салыстырғанда жоғары болуы, бұл электродтағы зат

тасымалданудың шапшаңдығын меңзейді және титан бетінде индийдің электртұнуының шекті тоғының жоғары болу себебін түсіндіріп тұрғандай. Индий ионының табиғаты әртүрлі материал бетінде электрохимиялық тотықсыздануының масса тасымалдану жылдамдық константасы мәндеріне қарап, индийді электрохимиялық рафинирлеуде титан электродын катод ретінде пайдалану біршама артықшылыққа ие екендігін көруімізге болады [140].

### 3.1.3 Индийдің электрхимиялық тотықсыздану кинетикасына анион табиғатының әсері

Индийдің хлоридтік электролиттерден титан электроды бетінде разряд-иондану процесстерін зерттеу мақсатында әртүрлі поляризация жылдамдығында циклдық вольтамперограммалар алынды (сурет – 25). Потенциалды сканерлеу жылдамдығын 5 мВ/с-тан 80 мВ/с-қа арттыру, катодтық пик ток тығыздығының ( $i_{\text{пк}}$ ) артуы мен индийдің тотықсыздану пик потенциалын ( $E_{\text{пк}}$ ) катодтық аймаққа жылжуына лып келеді. Катодтық пик ток тығыздықтарының поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі мәніне ( $\sqrt{v}$ ) тәуелділігі сызықты (сурет – 25, бүйірлік тақта) және координаттардың бас нүктесінен, яғни ноль арқылы өтпейді, сол себепті де, зерттелініп отырған процесс табиғаты таза диффузиялық емес, квазикайтымды деп топшалауға болады [141].



Сурет 25 – Индийдің титан электродында, әртүрлі поляризация жылдамдығындағы разряд-иондану циклдық вольтамперограммасы, электролит: 0,5 М  $\text{InCl}_3$  + 2,0 М  $\text{NaCl}$   $t=25^\circ\text{C}$ . Бүйірлік тақта:  $i_{\text{пк}} - \sqrt{v}$  тәуелділігі

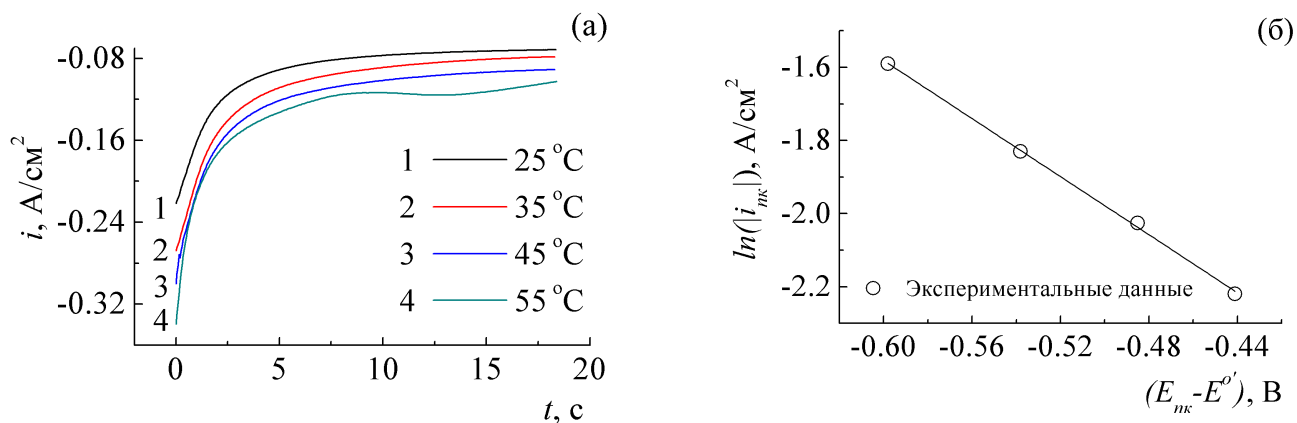
Қайтымды процестер үшін катодтық пик ток тығыздығы мен потенциалды сканерлеу жылдамдығының квадраттық түбірі мәні арасындағы байланыс Рендліс –

Шевчик теңдеуімен өрнектеледі [41] . Сурет – 25, бүйірлік тақтада көрсетілген  $i_{\text{пк}} - \sqrt{v}$  тәуелділігінен Рендлс – Шевчик теңдеуін қолдана отырып,  $InCl_3$  концентрациясы 0,5 моль/л жағдайы үшін  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенттері әртүрлі температурада есептелініп, табылды (кесте – 10).

Кесте 10 – Индийдің 1,0 моль/л NaCl ерітіндісінен титан электродтарында электрохимиялық тотықсыздану барысындағы  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті мәндері

Әдіс	ЦВА	Хроноамперометрия		
$C_{In^{3+}}$ , моль/л	0,500	0,250	0,125	
$T$ , °C	$D_{In^{3+}}$ , $10^{-6}$ см <sup>2</sup> /с			
25	0,56	0,54	7,90	13,00
35	0,76	0,71	9,90	15,00
45	1,20	1,10	11,00	17,00
55	1,80	1,60	12,00	19,00

Хлоридтік және хлоридті-бромидтік электролиттерден индийдің электрохимиялық тотықсыздану реакциясының масса тасымалдану сатысының жылдамдық константасы мен индий иондарының диффузия коэффициенттерін анықтау мақсатында  $InCl_3$  концентрациясы мен температураның әртүрлі мәні үшін хроноамперограммалар алынды (сурет – 26 а). Өлшеніп алынған хроноамперограммаларды өңдеуде Коттрелл теңдеуін қатесіз пайдалану үшін зерттелінетін реакцияның толық жүруін қамтамасыз ете алатын потенциал секірісін беру қажет [142]. Осы мақсатта, – 0,75В ... – 1,0 В потенциалдар аралығында индийдің электрохимиялық тотықсыздану хроноамперограммалары түсіріліп, – 0,95В потенциалы таңдалып алынды, көрсетілген потенциалдан теріс потенциалдарда сутек түзілу реакциясының қарқындылығы артып, сутектің парциалды тоғы Коттрелл теңдеуін қолдануға мүмкіндік бермейді [124].  $i(t) = f(t^{-1/2})$  тәуелділігінің бұрыштық коэффициентінен есептелінген  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенттері 10-ші кестеде келтірілген. Кестеден көріп тұрғанымыздай, екі әдіспен, циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістерімен анықталған  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенттері мәндерінің өзара жақындығы, есептеу нәтижелерінің дұрыстығын көрсетеді.  $D_{In^{3+}}$  пен температура арасындағы тура тәуелділіктің кестеде көрініс табуы заңды, температура артуымен тұтқырлықтың кемуі диффузия құбылысына өзінің оң әсерін тигізеді. Ал,  $In^{3+}$  иондарының концентарциясының артуымен диффузия коэффициентінің аздап кемуін де осы тұтқырлық пен иондық күштің әсерімен байланыстыруға болады.



Сурет 26 – а) Индийдің 0,5 моль/л  $\text{InCl}_3$ +1,0 моль/л  $\text{NaCl}$  ерітіндісінен титан электродында әртүрлі температурада тотықсыздану хроноамперограммасы ( $E = -0,95\text{В}$ ); б) Катодтық пик ток тығыздығы логарифмінің  $(E_{нк} - E^0)$  айырымына тәуелділігі

Индийдің тотықсыздану реакциясының лимиттеуші сатысын айқындау мақсатында заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы ( $k^{эли}$ ) мен масса тасымалдану константасы ( $m_{эф.}$ ) есептелініп табылды. Индийдің титан электродында разряд-иондану циклдық вольтамперограммасынан (сурет – 1) поляризация жылдамдығын өзгерту арқылы  $\ln i_{нк} - (E_{нк} - E^0)$  тәуелділігі тұрғызылып (сурет – 26 б), заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы есептелінді (кесте – 11). Сурет – 26 б-дан көріп тұрғанымыздай,  $\ln i_{нк} - (E_{нк} - E^0)$  тәуелділігі сызықты, сызықты тәуелділіктің босмүше мәнінен гетерогенді жылдамдық константасының -  $k^{эли}$  мәні есептелінді [124]. Индийдің тотықсыздануының шекті диффузиялық ток ( $i_{ш}$ ) мәні сурет – 2а-да келтірілген хроноамперограммалардан графикалық жолмен анықталып, табылған  $i_{ш}$  мәнінен масса тасымалдану константасы есептелініп, 11-ші кестеде келтірілген.

Кесте 11 – Индийдің титан электродында 0,5 моль/л  $\text{InCl}_3$  -дің 1,0 моль/л  $\text{NaCl}$  ерітіндісінен электрохимиялық тотықсыздануының заряд және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константалары мәні

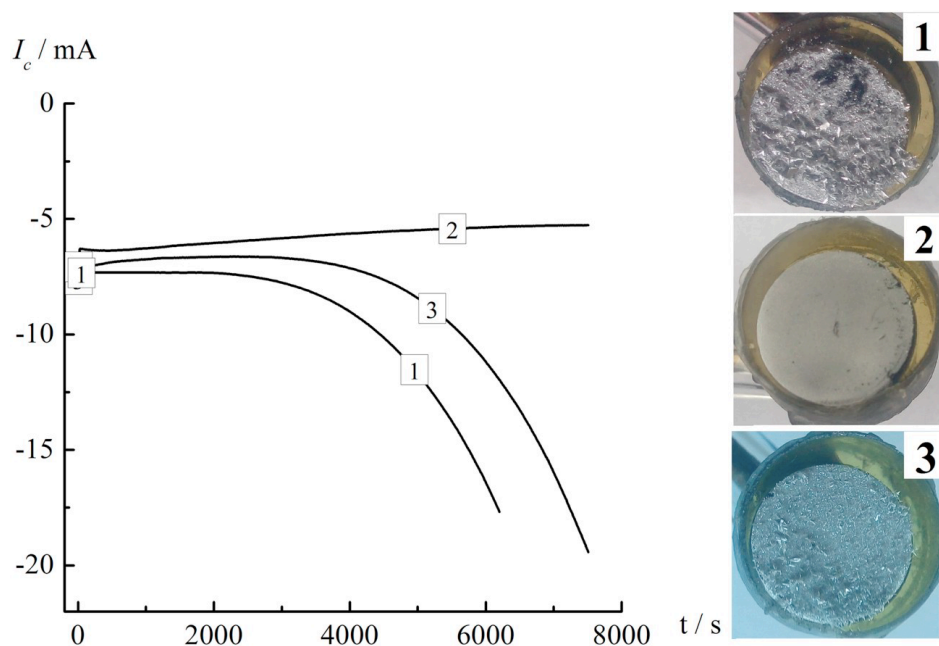
$T, ^\circ\text{C}$	25	35	45	55	$E_a, \text{кДж/моль}$
$k^{эли}, (10^{-4}) \text{ см/с}$	11,3	13,8	15,3	16,9	12,55
$m_{эф.}, (10^{-4}) \text{ см/с}$	5,1	5,7	7,0	8,0	

Он бірінші кестеде келтірілген мәндерді негізге ала отырып, зерттелініп отырған процесс табиғатын диффузиялық шектеу басым квазиқайтымды жүйеге жатқызуға болады. Екі жылдамдық константаларының мәндерін салыстыру

негізінде, электродтық реакцияның жылдамдық қатынасы масса тасымалдану сатысымен анықталатынын, яғни реакцияның жылдамдық константасы  $m_{эф.}$ -ке тең екендігін айта аламыз. Реакцияның жылдамдық константасының температураға тәуелділігінен  $\ln(m_{эф.}) - T^{-1}$  процестің активтену энергиясы мәні анықталды, және 12,6 кДж/моль-ге тең. Активтену энергиясы мәні реакцияның диффузиямен шектелгендігін тағы бір мәрте дәлелдеп тұр.

### 3.1.4 Тетрабутиламмоний хлориді қатысында индийдің электрхимиялық тотықсыздануы

Индийдің хлоридтік сулы ерітіндіден қышқыл ортада электрохимиялық тотықсыздануының ток–уақыт тәуелділік қисықтары  $E = -0,95V$  потенциалда тетрабутиламмоний хлориді қатысынсыз және оның әр түрлі концентрациясында түсіріліп, 27-ші суретте көрсетілген. Бұл ретте, индий электродындағы сутектің тотықсыздануының асқын кернеуінің жоғарылығын ескере отырып, яғни поляризациялық кедергінің жоғары, сәйкесінше алмасу тоғының өте төмен ( $j_0 = 8 \times 10^{-12} A/cm^2$ ) екенін ескерсек [143], онда сутектің катодта бөлінуінің парциалды тоғының елеусіз болуы, барлық токтың тек индийдің тұнуына жұмсалатынын меңзейді.

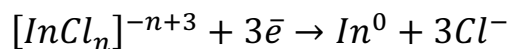


Сурет 27 – Индийдің  $E = -0,9 V$  потенциалда (1) негізгі электролитте:  $0,05M InCl_3 + 2M NaCl$ ; (2) құрамында  $1 \times 10^{-4} M$  ТБАХ бар; (3) құрамында  $1 \times 10^{-3} M$  ТБАХ бар түрлендірілген электролиттерде электрохимиялық тотықсыздануының ток – уақыт тәуелділіктері, температурада  $35 \text{ }^\circ C$ -ге тең. Бүйірлік тақта: электролизден кейінгі катод бетінде тұнған индий қабатының суреттері

Индийдің шыны көміртек электродында электртұнуының ток – уақыт тәуелділігінен қысқа уақыт аймағында (1500 с)  $I-t$  қисықтың түзу сызықты бөлігін, яғни шекті катодтық диффузиялық токты көреміз. 27 – суреттен ұзақ уақыт аймағында (3000–7500 с) катодтық токтың негізгі электролит пен түрлендірілген электролиттерде күр өсуі байқалады (1,3 қисық сызықтар), құрамында  $1 \times 10^{-3}$  М ТБАХ бар түрлендірілген электролит үшін токтың өсуі, шамамен 7,2 мА-ден, яғни шеті токтан, 20,1 мА-ге дейін артатынын аңғаруға болады. Потенциостатикалық электртұну кезінде катодтық токтың кез-келген артуы электродтың шынайы бетінің ауданының өсуімен, жұмысшы электрод потенциалы тұрақты ұсталынғанда токтың уақытқа тәуелділігінен электрод беті морфологиясының өзгеруін (кедір-бұдырлықтың артуы, көбінесе дендриттердің өсуі) жоғары сезімталдықпен болжауға болады [75]. Осылайша, морфологиялық-реттеуші, яғни тегістеуші қасиетке ие қоспаның тиімділігі мен оның оңтайлы концентрациясын олардың катодтық токқа әсерімен оңай бағалауға болады [144]. Индийді электрохимиялық тұндыру электролитіне  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ қосу ток – уақыт тәуелділігінде жазық аймақтың туындауына алып келеді (2-ші қисық). Егер ТБАХ концентрациясын 10 есе арттыратын болсақ ешқандай әсер байқалмайды (3-ші қисық). Электролизден кейінгі катодтық тұнбалардың түр сипатына қарап, негізгі электролитте тұндырылған индий қабатының дендритті, ине тәрізді өскіндерге ие екенін көреміз (1-ші сурет, бүйірлік тақта). Құрамында  $1 \times 10^{-3}$  М ТБАХ бар түрлендірілген электролиттен тұнған индий қабатының морфологиясы күрделі, беттік ауданы жоғары және негізгі электролиттікіне ұқсас екенін аңғару қиын емес (3-ші сурет, бүйірлік тақта). Бірақ, электролитке  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ қосқанда катодтық токтың тұрақтанатынын, индийдің шыны көміртегі электроды бетінде катодтық тұнуы кезінде дендрит түзілуді тежеуге алып келетінін көреміз. Мұны бүйірлік тақтадағы индий қаптамасының суреті де растайды (2-ші сурет, бүйірлік тақта).

Индийдің электрохимиялық тұнуы барысында ТБАХ-нің дендрит түзу процесін тежеу эффектісін түсіндіру мақсатында, индийдің шыны көміртек электродында электрохимиялық тотықсыздануы мен жаңа фаза түзу кинетикасы тереңірек зерттелінді.

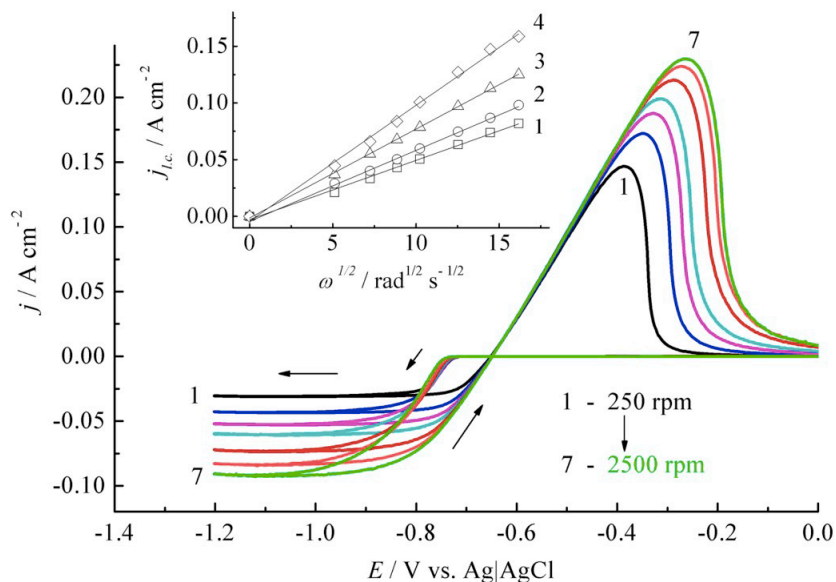
Индийдің хлоридті ерітінділерден электрохимиялық тотықсыздануын төмендегі реакция арқылы көрсетуге болады:



Индийдің негізгі электролитте: 0,05М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  айналмалы дискілі шыны көміртек электродында разряд-иондану циклдык вольтамперограммасы төменде көрсетілген (28 – сурет). Циклдык вольтамперограммадан, индийдің электрохимиялық тотықсыздануы, яғни катодтық, фарадейлік токтың тіркелуі  $E = -0,76$  В-та басталып, одан ары теріс потенциалдарда катодтық токтың артып (бұл



жерде токтың абсолютті мәні айтылып тұр), кейін  $-0,83$  В потенциалда шекті диффузиялық токқа жалғасатынын көреміз.



Сурет 28 – Индийдің  $0,05\text{M InCl}_3 + 2\text{M NaCl}$  ерітіндісінде GC диск электродында әр түрлі айналу жылдамдығындағы (250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 және 2500 айн/мин) разряд-иондану циклддық вольтамперограммасы, температура  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , поляризация жылдамдығы  $10\text{ мВ/с}$ . Бүйірлік тақта: Левич тәуелділігі қисығы, әр түрлі температураларда: 1 –  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 –  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 –  $45\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 –  $55\text{ }^\circ\text{C}$

28 суреттегі циклддық вольтамперограмма индийдің катодтық тотықсыздануының шекті ток тығыздығы ( $j_{l,c}$ ) мәні диск электродтың айналу жылдамдығына ( $\omega$ ) тәуелді екенін көрсетеді. Электродтың айналу жылдамдығы жоғарылаған сайын шекті токтың артуы конвективті диффузия заңдарымен түсіндіріледі. Фондық электролитті қолдану масса тасымалдануда миграцияның әсерін ескермеуге мүмкіндік береді, яғни сәйкес түзетуді талап етпейді деп қабылдасақ, онда масса тасымалдану жылдамдығы диффузиялық қабаттың қалыңдығына тәуелді деп топшалауға болады. Диск электродтың өз осі бойымен айналуы электродтың беткі қабатында гидродинамикалық қабаттың – Прандтль қабатының қалыптасуына алып келеді. Электродтың бұрыштық айналу жылдамдығы артқан сайын гидродинамикалық қабаттың қалыңдығы кеміп, сәйкесінше оған тура пропорционал болып келетін диффузиялық қабат жіңішкере түспек. Диффузиялық қабат қалыңдығы мен электродтың айналу жылдамдығы арасындағы келесі өрнек, жоғарыда аталған, шекті ток пен электродтың айналу жылдамдығы арасындағы тәуелділікке негіз болады:

$$\delta = 1,61D_{In^{3+}}^{1/3}v^{1/6}C_{In^{3+}}w^{1/2} \quad (14)$$

Мұндағы:  $\delta$  – диффузиялық қабат қалыңдығы (см);  $D$  -  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті ( $cm^2/c$ );  $v$  – ерітіндінің кинематикалық тұтқырлығы ( $cm^2/c$ );  $C_{In^{3+}}$  -  $In^{3+}$  иондарының концентрациясы (моль/ $cm^3$ );  $w$  – электродтың бұрыштық айналу жылдамдығы (рад/с).

Индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммасының анодтық бөлігіндегі пик ауданының электродтың айналу жылдамдығына тура тәуелділігін  $w$  мәні артқан сайын шыны көміртек бетіне тұнған индий массасының артуымен байланыстырамыз.

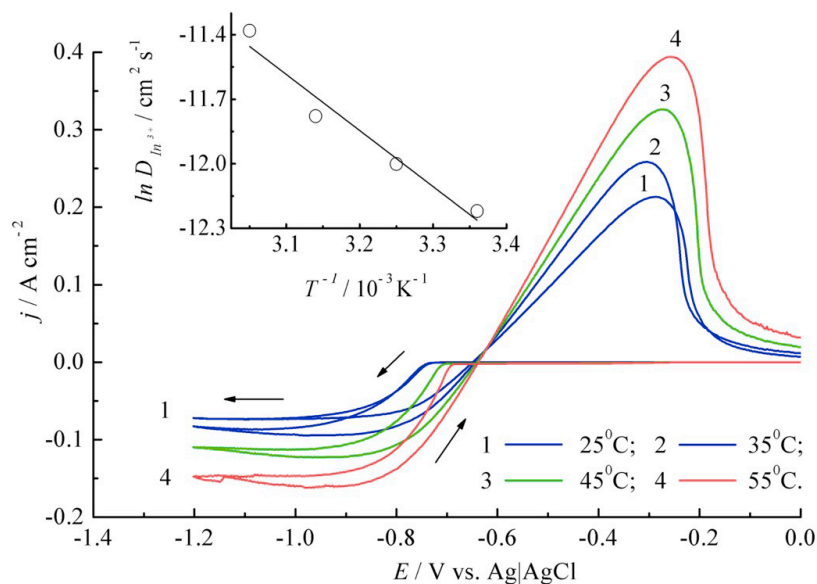
$j_{l,c} = f(w)$  тәуелділігінің табиғатын анықтау электродтық процестің лимиттеуші сатысын айқындауға мүмкіндік береді. Шекті катодтық ток тығыздығының диск электродтың бұрыштық айналу жылдамдығының квадраттық түбіріне тәуелділігі:  $j_{l,c} - \sqrt{w}$  табиғаты сызықты, әрі санақ басы (0 нүктесі) арқылы өтуі индийдің шыны көміртегі электродында тотықсыздануының диффузиялық шектелгендігін, зерттеліп отырған процесс Левич тәуелділігіне бағынатындығын көрсетеді (28 – сурет, бүйірлік тақта).

Жоғарыдағы тұжырымдама негізінде  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті  $j_{l,c} - \sqrt{w}$  сызықтық тәуелділігінің бұрыштық коэффициентінен Левич теңдеуін қолдану арқылы есептелінді.

$$j_{l,c} = 0,62nFD_{In^{3+}}^{2/3}v^{-1/6}C_{In^{3+}}w^{1/2} \quad (15)$$

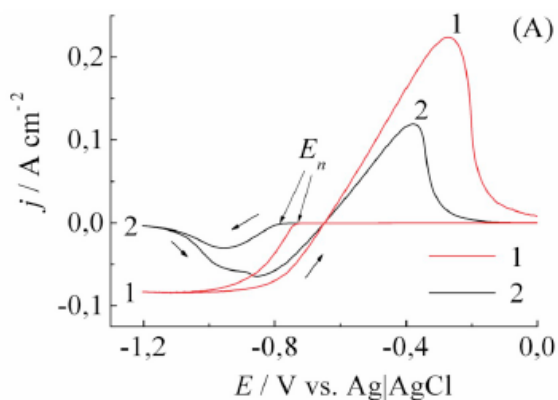
Мұндағы:  $j_{l,c}$  – шекті катодтық ток тығыздығы ( $A/cm^2$ );  $n$  – электродтық реакцияға қатысатын электрондар саны;  $F$  – Фарадей тұрақтысы (96 485 Кл/моль).

$In^{3+}$  иондарының электродтық тотықсыздануының Левич тәуелділіктерінің корреляция коэффициенттері бірге жуық (барлық жағдайларда  $R^2 > 0,99$ ). Бұл өз кезегінде, индий иондарының диффузия коэффициентін әр түрлі температура, 25 – 55 °C үшін есептеуге мүмкіндік жасайды (кесте – 12). Температура артқан сайын, шекті катодтық токтардың жоғарылауы байқалады (29 – сурет), бұл тәуелділікті Аррениус заңы негізінде диффузия коэффициентінің температураға тура пропорционалдығымен түсіндіруге болады (29 – сурет, бүйірлік тақта).



Сурет 29 – Индийдің 0,05M  $InCl_3$  + 2M  $NaCl$  ерітіндісінен 2000 айн/мин айналу жылдамдығында, әр түрлі температурада шыны көміртеkte разряд-иондану циклдық вольтамперограммасы, поляризация жылдамдығы 10 мВ/с. Бүйірлік тақта:  $\ln D_{In^{3+}} - 1/T$  тәуелділігі ( $R^2=0,97$ )

Беттік активті заттардың электрод бетіндегі адсорбциясы электрохимиялық реакция жылдамдығын кең аралықта өзгерте алады, көп жағдайда реакция жылдамдығының тежелуіне алып келеді [145]. Олай болса, ТБАХ-нің индийдің электрохимиялық тотықсыздану кинетикасына әсерін разряд-иондану циклдық вольтамперограммасын түсіру арқылы көз жеткізе аламыз (30 – сурет).



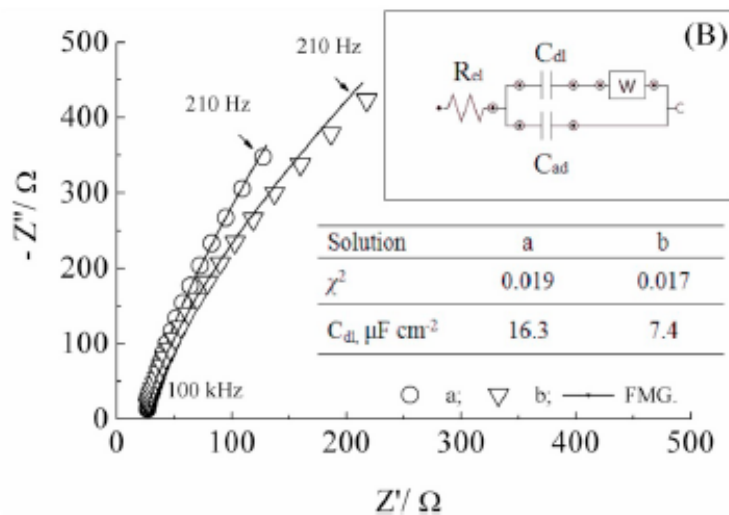
Сурет 30 – Индийдің негізгі электролитте (1): 0,05M  $InCl_3$  + 2M  $NaCl$ ; түрлендірілген электролитте (2): 0,05M  $InCl_3$  + 2M  $NaCl$  +  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ ерітіндісінен 2000 айн/мин айналу жылдамдығында шыны көміртеkte разряд-иондану циклдық вольтамперограммасы, поляризация жылдамдығы 10 мВ/с, температура 25 °C

Осы мақсатта, аталған төртіншілік аммоний қосылысының индийдің хлорид ерітіндінен шыны көміртекте разряд-иондану вольтамперограммасы өлшеніп, 30-шы суретте көрсетілген. Циклдық вольтамперограммадан индийдің электртұну электролитіне  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ қосу катодтық шекті токты едәуір төмендететінін көреміз. Ал вольтамперограмманың анодтық бөлігінде  $j - E$  қисығының көлбеу бұрышының төмендеуін аңғарамыз, бұл ТБАХ-нің индийдің анодтық еру процесінің поляризациялық кедергісін арттыратынын білдіреді. Егер, индийдің негізгі электролитте тотықсыздану тоғына зер салатын болсақ, анық катодтық шекті токты көреміз, сонымен қатар вольтамперограмманың тура және кері жүрістерінің бір-бірінен ерекшеленбейтіндігін, катодтық шекті токқа теңдігін көреміз (сурет – 30. қисық 1).

Ал түрлендірілген электролиттің вольтамперо -граммасына назар аударсақ, индийдің тотықсыздану тоғының тура және кері бағыты арасындағы айтарлықтай айырмашылықты аңғарамыз (сурет – 30. қисық 2). Бұл айырмашылық тетрабутиламмоний иондарының шыны көміртек электроды беті мен индиймен қапталған бетте әр түрлі адсорбциялануынан болуы мүмкін. Алайда, адсорбанттың шыны көміртек электроды бетін бүркемелеуінің ( $\theta$ ) жоғары мәнінде ( $-1,1$  В-тан терісірек потенциалда) электрод беті табиғатының шекті катодтық токқа әсерінің елеусіз екенін көреміз. Ал,  $-0,64$  В-тен  $-0,9$ В потенциал аралығында тура және кері сканерлеу бағытындағы катодтық ток мәндері арасындағы айырмашылық (қос жағдай үшін де, 1-ші және 2-ші қисықтар) нуклеациялық, яғни фаза түзу асқын кернеуімен байланысты.

Бұндай тәуелділік «токтың жылжуы» («current crossover») болуы бөгде электрод бетінде металдың 3D электртұнуы процессіне тән. Сонымен қоса, ТБАХ қатысында индийдің электртұнуы басталатын потенциалдың ( $E_n$  – нуклеация, фаза түзу потенциалы) жылжуы беттің активті қоспаның индийдің электрохимиялық тотықсыздануын ингибирлейтінін, тежейтінін көрсетеді (сурет – 30). Тетрабутиламмоний ионы электрод бетіне адсорбцияланып, беттің ұңғыл-шұңғылын толтырып қана қоймай, электрод бетінде пайда болатын кристалдық өсу орталықтарын санын төмендетеді [146].

Шыны көміртек электроды бетінде тетрабутиламмоний ионы адсорбциясының орын алатындығын электрохимиялық импеданстық зерттеулер растайды. Импеданстық спектроскопия диаграммалары 31 – ші суретте келтірілген.



Сурет 31 – Шыны көміртек электродының (a) 2 М NaCl сулы ерітіндісінде; (b)  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ қосылған ерітіндіде  $-1,0$  В потенциалда түсірілген Найквист қисықтары, температура  $25^\circ\text{C}$ . Нүктемен белгіленген – тәжірибелік; үздіксіз қисықтар – Фрумкин–Мелик–Гайказян (ФМГ) моделі бойынша есептелген теориялық қисықтар. Бүйірлік тақта: ФМГ эквиваленттік электрлік тізбегі және есептеу нәтижелері

Өлшеніп алынған Найквист қисықтарына ерітінді кедергісі –  $R_s$ , қос электрлік қабат сиымдылығы –  $C_{dl}$ , индий иондарының диффузиясын сипаттайтын Варбург импедансы –  $W$  және беттік активті қоспа адсорбциясы әсерінен туындайтын қосымша сиымдылықтан  $-C_{ad}$  құралатын Фрумкин–Мелик–Гайказян эквиваленттік тізбегін қолданып есептеулер жүргізілді. Суреттен көріп тұрғанымыздай тәжірибелік Найквист қисығы мен ФМГ тізбегі негізінде есептелінген годограф бір-біріне өте жақын,  $\chi^2$  – функцияның мәні төмен. Сурет – 31, бүйірлік тақтада көрсетілген кестеден құрамында ТБАХ бар ерітінде қос электрлік қабат сиымдылығы негізгі электролитпен салыстырғанда едәуір төмен екендігін көреміз. Бұл индийдің электрохимиялық тотықсыздану потенциал аймағында тетрабутиламмоний ионының электрод бетіне адсорбциясы жүретінін толық айғақтайды. Ерітіндідегі ТБАХ концентрациясы  $1 \times 10^{-4}$  М тең болғанда, қос электрлік қабат сиымдылығы  $7,4 \text{ мкФ/см}^2$ -ты құрайды.

Дамаскин Б.Б. мен әріптестері де тетрабутиламмоний йодидінің поликристалдық индий бетіне  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ерітіндісінде адсорбциясын зерттеген [147]. Олардың зерттеу нәтижесі бойынша  $1 \times 10^{-3}$  М тетрабутиламмоний ионы бар ерітіндідегі индий электродының қос электрлік қабатының сиымдылығы  $\sim 10 \text{ мкФ/см}^2$ -қа тең болатыны анықталған. Егер, индий электроды мен шыны көміртегі электродының  $C_{dl}$  мәндерін салыстыратын болсақ, қоспаның концентрациясы он есе жоғары болса да индий электродының сиымдылығы шыны көміртекке

қарағанда жоғары екенін түсінеміз. Олай болса, қос электрлік қабат сиымдылығының бұлай кемуі электрод бетіндегі зарядтың төмендеп, электродтың процестің тежелуін білдіреді. Бұл жағдайда, адсорбцияланған қоспа иондары электродтық процестің барлық сатыларына, заряд тасымалдау сатысын қоса алғанда, тікелей қатысуға мүмкіндігі бар.

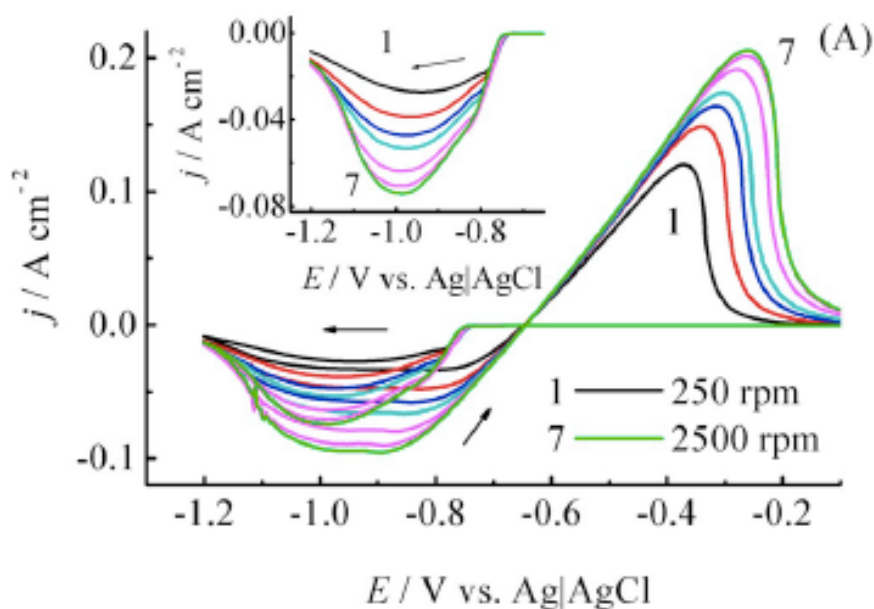
Адсорбаттың электродтық процесс кинетикасына әсерін оның электрод бетін бүркемелеу (қаптау) дәрежесі –  $\theta$  арқылы сипаттауға болады. Бұл функция -  $f(\theta)$  функциясы тек адсорбаттың электрод бетін көмкеруін, бүркемелеуін ескеріп қана қоймай, сонымен бірге, адсорбциялық қабаттағы тетрабутиламмоний ионы мен деполаризатор ( $In^{3+}$ ) арасындағы әсерлесу есебінен туындайтын қосымша потенциал тосқауылын (барьер) -  $\Delta G(\theta)$  да қамтиды. Қоса айтқанда, жоғарыда аталған функция индийдің тетрабутиламмоний ионы қатысында шыны көміртеkte тотықсыздануы барысындағы  $\psi'$ -потенциал өзгерісіне жауап береді (бұл жерде, адсорбция әсерінен болатын өзгерісті ғана меңзеп тұр).

Біздің жағдайда, индийдің электродта тотықсыздану «электрон көпір эффектiсi» механизмі бойынша жүреді. Яғни, шыны көміртеkte электроды бетiне электртұнған индий ад-атомына хлор ионы адсорбцияланып, ол өз кезегiнде ерiтiндiден келетiн  $[InCl_2(H_2O)_n]^+$  әсерлесiп заряд тасымалдануға қатысады. Электрон көпір механизмінің индийдің электрохимиялық тотықсыздануында орын алатынын Муноз А.Г., Сайдман С.Б. мен Бессон Д.Б. зерттеп, өз еңбектерiнде келтiрген [64]. Ерiтiндiдегi хлор ионының концентрациясының артуы индийдің электрохимиялық тотықсыздануы кезiндегi нуклеация сатысын жылдамдатып, көпір эффектiсiн көрсеткен. Бұл, жоғарыда талқыланған шыны көміртеkte бетiнде индийдің тотықсыздану вольт-амперлiк қисығының тура және керi бағыттағы катодтық ток мәндерiндегi айырмашылықтың (сурет – 30) көпір эффектiсiнiң әсерiнен болуы мүмкiн, - деп топшалауға мүмкiндiк бередi. Ашып айтқанда, индийдің тотықсыздануының циклдық вольт-амперлiк қисығының керi жолында электрод бетiнiң индиймен қапталуы тура жолдағыға қарағанда әлде қайда жоғары екенiн; ТБА<sup>+</sup> ионының шыны көміртеkte қарағанда индий бетiнде жақсы адсорбцияланатынын және хлор ионының көпір эффектiсiн ескерсек, онда тура және керi жолдағы  $\theta$  мәнінiң өзгеше болатынына көз жеткiземiз.

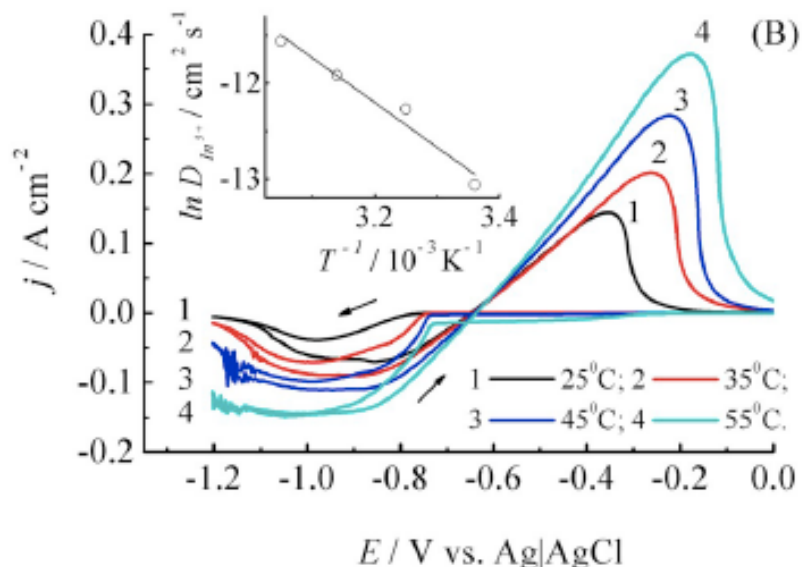
ТБА<sup>+</sup> ионы қатысында индийдің тотықсыздануының вольт-амперлiк қисығының катодтық бөлiгiнен (сурет – 30), потенциалды терiс бағытқа жылжытқан сайын катодтық токтың кемiп,  $-1,0$  В потенциалдан асқанда күрт кемiп, ал  $-1,2$  В потенциалда нөлге дейiн кемитiнiн көреміз. Бұл эффектi тетрабутиламмоний катионының электрод бетiн көмкеру дәрежесiнiң –  $\theta$  әсерiмен түсiндiруге болады. Шыны көміртеkte – жұмысшы электрод потенциалын терiс аймаққа қарай жылжыту  $\theta$  мен  $[InCl_2(H_2O)_n]^+$  пен  $[N(C_4H_9)_4]^+$  арасындағы тебiсу энергиясының артуына алып келедi, сәйкесiнше электродтық процесс жылдамдығын тежейдi.

Адсорбат пен деполяризатор арасындағы тебісіп әсерлесудің бос энергия өзгерісінің мәні бетті көмкеру дәрежесіне сызықты тәуелді емес және  $\theta > 0,6$  аймағында күрт артатыны әдебиеттерден белгілі [148,149]. Сол себепті де, электродта адсорбцияланған ТБА<sup>+</sup> катионы мен деполяризатор арасындағы әсерлесу табиғаты өте күрделі, және бұдан да терең зерттеуді талап етеді.

Индийдің тетрабутиламмоний ионы қатысында тотықсыздануын зерттеуде алдындағыдай циклдық вольтамперограммалар әр түрлі температура мен айналу жылдамдықтарында түсіріліп, өңделіп индий иондарының диффузия коэффициенттері есептелінді (кесте – 12). Төмендегі суреттерде индийдің ТБА<sup>+</sup> катионы қатысында шыны көміртек электродында әр түрлі айналу жылдамдығы мен температура мәндерінде түсірілген разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары келтірілген (сурет – 32, 33).



Сурет 32 – Индийдің құрамында  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ бар негізгі электролитте әр түрлі айналу жылдамдықтарында (250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 және 2500 айн/мин) шыны көміртек электродында түсірілген разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары, температура  $25^\circ\text{C}$ , поляризация жылдамдығы  $10\text{ мВ/с}$ . Бүйірлік тақта: циклдық вольтамперограммалардың тура бағыттағы жолы



Сурет 33 – Индийдің құрамында  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ бар негізгі электролитте 2000 айн/мин айналу жылдамдығында әр түрлі температурада шыны көміртек электродында түсірілген разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары, поляризация жылдамдығы 10 мВ/с. Бүйірлік тақта:  $\ln D_{In^{3+}} - 1/T$  тәуелділігі

Левич теңдеуі негізінде, айналмалы дискілі электрод әдісін қолданып есептелінген индий иондарының диффузия коэффициенті мәндерінің дұрыстығын тексеру үшін сулы және органикалық ерітінділер үшін жарамды, әмбебап Стокс-Эйнштейн теңдеуі қолданылды.

$$D_{In^{3+}} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (16)$$

Мұндағы:  $k$ - Больцман тұрақтысы ( $1,381 \times 10^{-10}$  Дж/К),  $\eta$  – ерітіндінің динамикалық тұтқырлығы (Па·с),  $a$  – ионның радиусы (м),  $T$  – абсолюттік температура (К).

Сулы ерітінділерде гидратталған индий иондарының -  $In(H_2O)_6^{3+}$  дұрыс октаэдрлік пішінде болатыны және бұл ионның радиусы 21,4 нм құрайтыны ғылыми әдебиеттерден белгілі [150–152]. Индийдің гексааквакомплекті ионының диффузия коэффициентін Стокс-Эйнштейн теңдеуі негізінде есептеуге қажетті ерітіндінің динамикалық тұтқырлығы мәні [153] әдебиеттен алынды. Ерітіндідегі индий хлоридінің концентрациясы фондық электролит концентрациясынан 40 есе төмен болғандықтан, тұтқырлық мәні 2,0 М натрий хлориді ерітіндісі тұтқырлығымен анықталатыны түсінікті. Жоғарыда келтірілген Стокс-Эйнштейннің классикалық теңдеуін индий (III) иондарының зерттелетін ерітіндідегі диффузия коэффициентінің теориялық мәнін есептеуде қолдануға болатынын келесі еңбектерді негізге ала отырып растаймыз. Данилов Ф.И.,



Проценко В.С. мен әріптестерінің холин хлориді негізіндегі иондық сұйықтықтан никельдің электрхимиялық тұну кинетикасын зерттеу еңбегінде [154] аталған теңдеуді никель ионының тәжірибелік анықталған диффузия коэффициентін қолданып, никельдің иондық сұйықтықтағы комплексті ионының радиусын есептеуге қолданған. Біздің жағдайда, бұл теңдеу кері қолданылды, яғни бөлшек радиусы мәнін қолданып теориялық диффузия коэффициенті есептелінді.  $In^{3+}$  иондарының (16)-шы теңдеуді қолданып есептелінген және тәжірибелік анықталған диффузия коэффициентінің мәні мен индийдің электрохимиялық тотықсыздану реакциясының активтену энергиясы ( $E_a$ ) мәндері келесі, 12-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 12 –  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті және активтену энергиясы мәндері. Негізгі электролит (НЭ) және құрамында  $10^{-4}$  М тетрабутиламмоний ионы бар негізгі электролит, яғни түрлендірілген электролит (ТЕ) үшін көрсетілген

$D_{In^{3+}}, 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$			
Т, °С	НЭ		ТЕ
	АДЭ әдісі	Теңдеу (16)	АДЭ әдісі
25	4,93	8,99	2,13
35	6,14	11,39	4,69
45	7,67	14,07	6,68
55	11,41	17,02	9,54
$E_a, \text{ кДж моль}^{-1}$			
	22,2		39,6

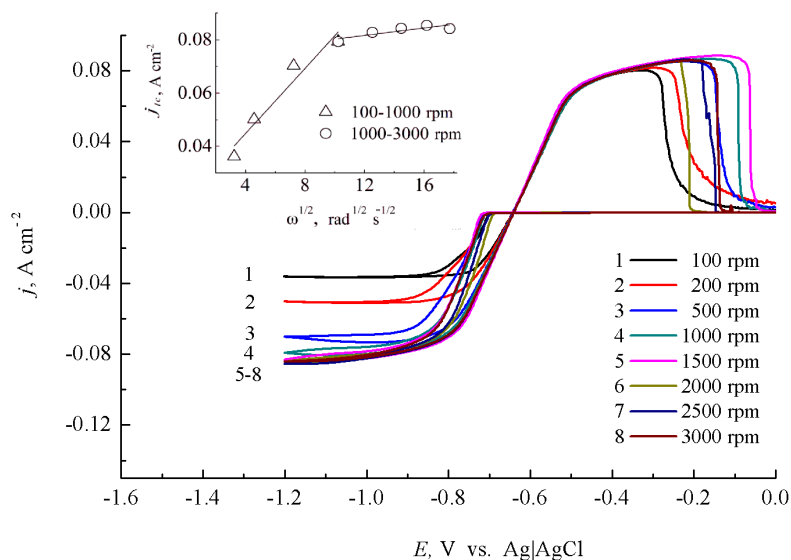
Кестеде көрсетілген  $In^{3+}$  иондарының айналмалы дискілі электрод әдісімен анықталған және Стокс-Эйнштейн теңдеуін қолданып есептелінген диффузия коэффициенті мәндерін өзара салыстыратын болсақ, аздаған айырмашылықты байқаймыз. Бұл айырмашылық сольватталу және фондық электролит әсерінен болат комплекс түзу мен өзгеде әсерлесу, әрекеттесу салдарынан орын алады деп пайымдауға болады. Осыған ұқсас нәтижелер Эндрю П. Эбботт пен оның әріптестері жүргізген зерттеулер кезінде де орын алған [155]. Қорыта айтқанда, (16)-ші теңдеу негізіндегі модельдің қарапайымдылығын, сонымен қатар, есептеуге алынған гидратталған индий иондары радиусының ерітінді үшін емес, қатты зат, кристаллгидрат үшін тәжірибелік анықталғанын, бұл радиус мәні ерітіндіде хлор ионы есебінен болатын комплекс түзуді т.б. әсерлерді ескермейтінін назарға алатын

болсақ, онда тәжірибелік анықталған диффузия коэффициенті мәндері мен (16)-ші теңдеуден есептелінген теориялық мәндер бірін-бірі растайды деп айта аламыз.

Жоғарыда талданған әдістер, жолдар арқылы табылған  $D_{In^{3+}}$  мәнінің қайталанымдылығын, дұрыстығын қайта бір мәрте айқындау мақсатында  $In^{3+}$  иондарының хроноамперометрия әдісін қолданып, Коттрелл теңдеуін негізге ала отырып 35 °С температура үшін есептелініп, анықталынған болатын. Бұл жағдайда,  $D_{In^{3+}}$  мәні  $6,53 \times 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$  -ді құрады, яғни кестеде көрсетілген айналмалы дискілі электрод әдісімен анықталған мәнге ( $6,14 \times 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ ) өте жақын екендігін көреміз.

Осылайша, алынған нәтижелер шыны көміртек электродында индийдің электрхимиялық тотықсыздануы диффузиялық режимде жүретінін, электролитке  $10^{-4} \text{ М}$  ТБАХ қосу индийдің тотықсыздану потенциалының теріс потенциалдар аймағына жылжуына және катодтық процестің тежелуіне әкеліп соғатынын көрсетті. Мұны электродтық процестің активтену энергиясының едәуір, нақты айтсақ,  $17 \text{ кДж моль}^{-1}$  – ге артуы растайды (12-ші кестеге қараңыз).

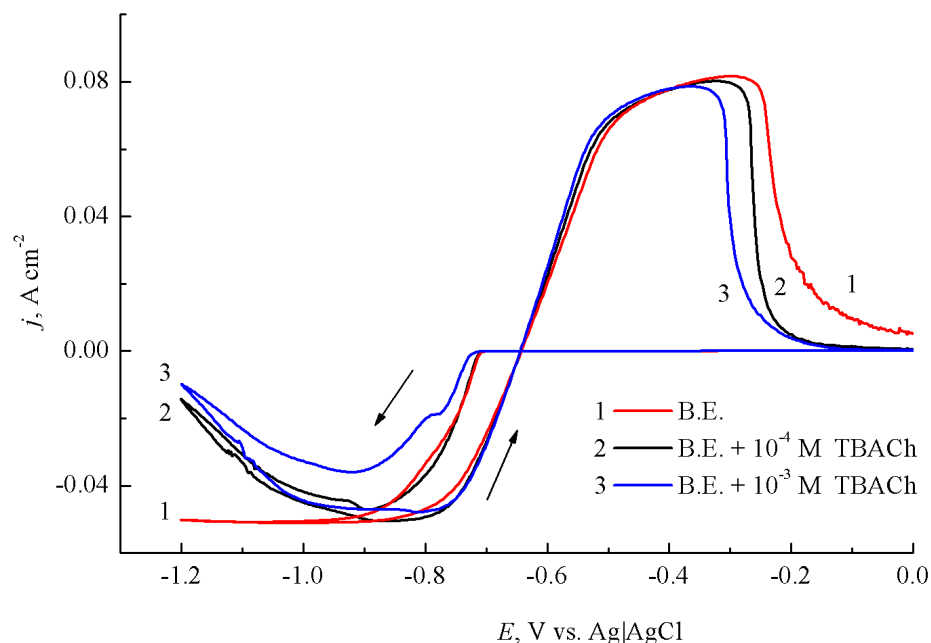
Индийдің тетрабутиламмоний ионы қатысында электрхимиялық тотықсыздану кинетикасына  $In^{3+}$  концентрациясының әсерін зерттеу жоғарыда талданған жолмен жүргізілді. Индийдің 0,1 моль/л  $InCl_3$  ерітіндісінен электрхимиялық тотықсыздануы айналмалы дискілі электрод әдісімен зерттелініп, сәйкес циклдық вольтамперограммасы төмендегі суретте көрсетілген (сурет-34).



Сурет 34 – Индийдің 0,1М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  ерітіндісінде GC диск электродында әр түрлі айналу жылдамдығындағы (250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 және 2500 айн/мин) разряд-иондану циклдық вольтамперограммасы, температура 25 °С, поляризация жылдамдығы 10 мВ/с. Бүйірлік тақта: Левич қисығы – катодтық шекті ток тығыздығының диск электродтың бұрыштық айналу жылдамдығының квадраттық түбіріне тәуелділігі

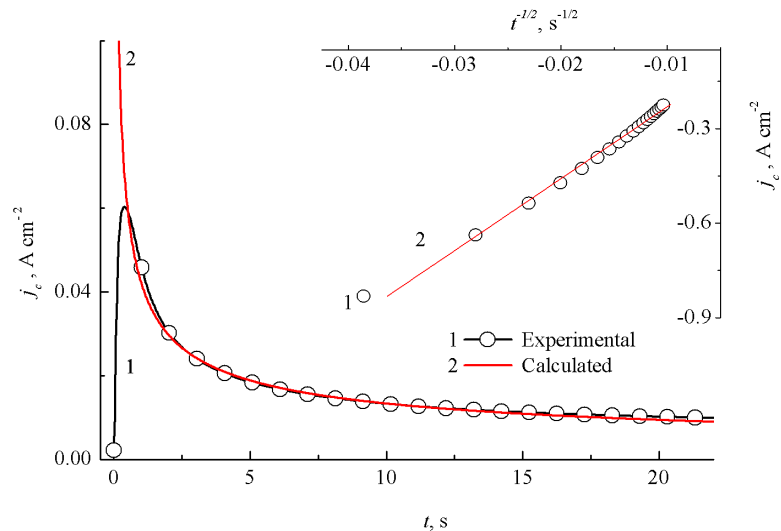
Циклдық вольтамперограммалардан индийдің катодтық шекті тотықсыздану тоғы  $-0,8$  В пен  $-1,2$  В аралығында байқалатынын және шекті ток тығыздығы мәндері  $0,05\text{M } InCl_3 + 2\text{M } NaCl$  ерітіндісінен электрхимиялық тұну шекті токтарымен салыстырғанда біршама жоғары екенін аңғаруға болады. Бірақта,  $In^{3+}$  концентрациясы  $0,05\text{M}$  электролитке қарағанда катодтық шекті токтың диск электродтың бұрыштық айналу жылдамдығының квадраттық түбіріне тәуелділігі табиғаты өзгеше екендігін көз жеткіземіз. Яғни, индий ионының концентрациясын  $0,05$  моль/л-ден  $0,10$  моль/л-ге дейін арттыру реакция жылдамдығын, шекті ток мәнін арттырғанымен индийдің шыны көміртек бетінде электрхимиялық тотықсыздану кинетикасын, нақты айтқанда электродтық реакцияның лимиттеуші сатысына әсер ететінін көрсетеді. 34 суреттегі бүйірлік тақтада көрсетілген, Левич тәуелділігіне зер салатын болсақ, шекті катодтық токтың  $100 - 1000$  айн/мин аралығында күрт артып, кейін диск электродтың жоғары айналу жылдамдықтарында,  $1500 - 3000$  айн/мин аралығында, тұрақтанатынына көзіміз жетеді. Төмен айналу жылдамдықтарындағы катодтық ток тығыздығының болымсыз артуы масса тасымалдану жылдамдығының артуымен түсіндіріледі [141]. Яғни, диск өзегінің бойымен, ерітінді көлемінен диск электрод бетіне қарай бағытталған конвективті ағын гидродинамикалық қабат тудырып, соның салдарынан масса тасымалдану уақытша жылдамдайды. Дисктің айналу жылдамдығының артуы ағын жылдамдығын тездетіп, гидродинамикалық және диффузиялық қабат қалыңдықтарын жұқартып, масса тасымалдану жылдамдық константасының артуына жағдай жасайды. Ал жоғары айналу жылдамдықтарындағы катодтық токтың артуының тоқтауы, тұрақты мән қабылдауы электродтық реакция жылдамдығын анықтаушы саты табиғатының өзгергендігінен хабар береді. Айналу жылдамдығы  $1500 - 3000$  айн/мин болған кезде индийдің электрхимиялық тотықсыздану тоғы дисктің айналу жылдамдығына тәуелсіз, яғни бұл жағдайда электродты қанша жылдам айналдырсақ та, диффузиялық кедергі мәнін бұдан әрі төмендете алмаймыз, диффузиялық асқын кернеуді кеміте алмаймыз, бір сөзбен айтқанда жылдамдық анықтаушы саты заряд тасымалдану сатысы дегенді білдіреді. Жалпы алғанда  $InCl_3$  концентрациясы  $0,10$  моль/л электролиттен индийді шыны көміртек бетінде тотықсыздандыру реакциясы аралас режимде жүреді. Дегенмен, Левич тәуелділігі сақталатын аймақта,  $100 - 1000$  айн/мин төмен айналу жылдамдықтарында, масса тасымалдану сатысының кинетикалық параметрлерін, болмаса индий иондарының диффузия коэффициенттерін анықтауға мүмкіндік бар. Ол үшін Левич тәуелділігінің сызықты аймағынан, жоғарыда талданған әдістемені есептеу жүргізу керек.

Индийдің  $0,10$  моль/л  $InCl_3$  электролитінен тотықсыздану кинетикасына  $[N(C_4H_9)_4]^+$  катионының әсерін зерттеу электролитке  $10^{-4}$  моль/л және  $10^{-3}$  моль/л тетрабутиламмоний хлоридін қосып, аталған ерітінділерден индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммаларын алу басталды (сурет-35).



Сурет 35 – Индийдің 25 °C температурада, 10 мВ/с поляризация жылдамдығында разряд-иондану циклдык вольтамперограммалары. 1 – 0,1M  $InCl_3$  + 2M  $NaCl$  ерітіндісінен (BE); 2 – BE +  $10^{-4}$  M ТБАХ; 3 – BE +  $10^{-3}$  M ТБАХ ерітіндісінен. Электродтың айналу жылдамдығы 200 айн/мин тең

Индийдің 0,1M  $InCl_3$  ерітіндісінен  $[N(C_4H_9)_4]^+$  ионы қатысында тотықсыздану циклдык вольтамперограммасынан, тетрабутиламмоний ионының шекті катодтық ток мәніне әсер ететінің, ТБАХ концентрациясы артқан сайын шекті катодтық токтың кәмі түсетіндігін көреміз. Индийдің электрхимиялық тұнуының катодтық шекті тоғының кәму табиғаты электрод потенциалына тәуелді вольтамперограммдан тайға таңба басқандай көрініп тұр. Бұл өз кезегінде,  $[N(C_4H_9)_4]^+$  иондарының электрод бетіндегі концентрациясының потенциалға тікелей тәуелді болатыны, электрод бетінде орын алатын адсорбция құбылысымен түсіндірілетін меңзейді. Егер потенциал анықтаушы ион концентрациясы 0,1M ерітіндіден индийдің тотықсыздануының аралас режимде жүретінін ескерсек, тетрабутиламмоний ионы адсорбциясы индий ионының диффузиясына ғана емес электродтық реакцияның заряд тасымалдану сатысына да әсерін тигізетіндігін көрсетеді. Электродтық реакцияның лимиттеуші сатысын анық айқындау мақсатында қосымша потенциостатикалық өлшеулер де жүргізілген болатын. Нәтижесінде, индийдің ТБАХ қатысынсыз және қатысындағы индийдің хлоридті қышқыл электролиттерден шыны көміртек бетінде тотықсыздану хроноамперограммалары алынды (сурет-36).



Сурет 36 – Индийдің  $0,1M InCl_3 + 2M NaCl$  электролиттен шыны көміртек электродында  $-0,94$  В потенциалда,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  температурада тотықсыздану хроноамперограммасы. 1 – тәжірибелік өлшенген (нүктелі сызық); 2 – Коттрелл теңдеуін қолданып есептелінген хроноамперограмма (қызыл сызық). Бүйірлік тақта:  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициентін анықтауға арналған Коттрелл тәуелділігі

Индийдің тотықсыздану хроноамперограммасынан көріп тұрғанымыздай катодтық токтың баяу кеміп, шекті токқа ұласатын аймағы – Коттрелл аймағы айқын байқалады. Бұл стационарлы емес диффузия жағдайында, яғни араластыру болмаған жағдайда, индийдің электрхимиялық тотықсыздануы масса тасымалданумен шектеліп, диффузия заңдарына бағынатынын айқындайды. Хроноамперограммадағы шекті токтың мәніне температураның әсерін зерттеу негізінде электродтық реакцияның активтену энергиясын анықтау арқылы да лимиттеуші саты табиғаты жайында болжам жасауға болады [141]. Олай болса, индийдің электрхимиялық тотықсыздану барысындағы  $In^{3+}$  иондарының электрод бетіне диффузиялану коэффициенттері мен Аррениус заңы негізінде анықталған электродтық реакцияның активтену энергиясы мәндері есептелініп, анықталып келесі кестеде көрсетілген.

Кесте 13 – Хроноамперометрия (ХА) және айналмалы дискілі электрод (АДЭ) әдістерін қолданып анықталған  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті және активтену энергиясы мәндері

T, °C	$D_{In^{3+}}, 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$					
	ХА	АДЭ	ХА	АДЭ	ХА	АДЭ
25	6,63	4,41	6,30	1,65	6,28	1,60

Кесте 13 жалғасы

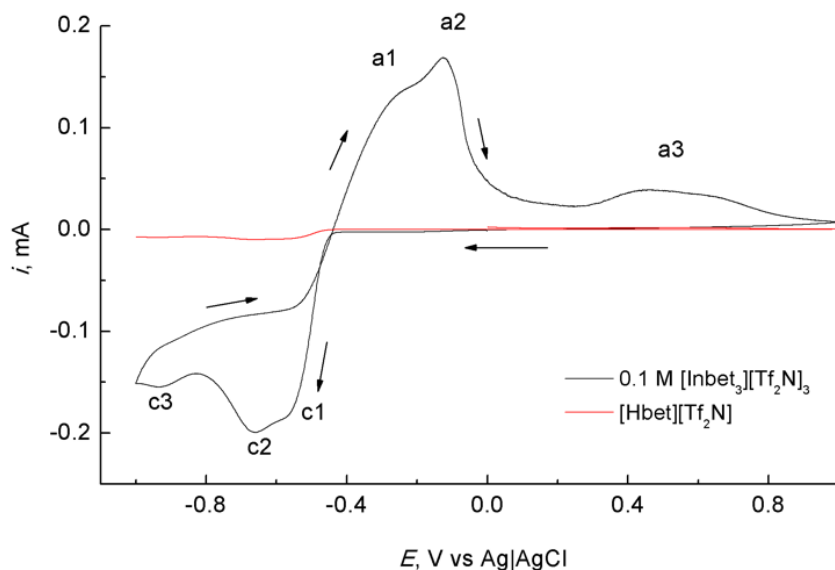
Т, °С	$D_{In^{3+}}, 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$					
	ХА	АДЭ	ХА	АДЭ	ХА	АДЭ
35	8,33	5,46	6,70	2,62	7,32	1,61
45	9,39	5,68	9,00	3,07	9,18	1,76
55	10,76	6,70	10,13	3,64	9,94	3,22
Электролит	0,1М $InCl_3$ + 2М $NaCl$		0,1М $InCl_3$ + 2М $NaCl$ + $10^{-4}$ М ТБАХ		0,1М $InCl_3$ + 2М $NaCl$ + $10^{-3}$ М ТБАХ	
$E_a$ , кДж/моль	10,5		20,7		28,9	

Кестеден көріп тұрғанымыздай, температураның жоғарылауы  $In^{3+}$  иондарының диффузия коэффициенті мәнінің болымсыз артуына алып келеді және бұл тәуелділіктің табиғатының электролит құрамына тәуелді екендігін де байқаймыз. Салыстыра қарасақ, екі әдіспен анықталған диффузия коэффициентінің мәндері 0,05М  $InCl_3$  ерітіндісінен тотықсыздану барысындағы  $D_{In^{3+}}$  мәндеріне қарағанда біршама ерекшеленеді. Мұндай айырмашылықтың орын алуын 0,1М  $InCl_3$  ерітіндісінен индийдің тотықсыздануының таза диффузиялық табиғат көрсетпейтіндігімен, электродтың айналу жылдамдығын 1500 айн/мин арттырған жағдайда заряд тасымалданумен шектелетіндігімен байланыстыра түсіндіруге болады. Дегенмен, ешқандай араластыру болмаған жағдайда, индийдің электрхимиялық тотықсыздануының активтену энергиясы мәні 40 кДж/моль ден аспайтынын, яғни бұл жағдайда диффузиямен шектелетініне көз жеткіземіз. Қорытындылай атқанда, электролиттегі  $In^{3+}$  иондарының концентрациясын 0,05 моль/л – ден 0,10 моль/л – ге дейін арттыру, процесті жеңілдетіп, катодтық шекті ток мәні – процесс жылдамдығын арттырып, активтену энергиясы мәнін төмендеткенімен реакцияның лимиттеуші сатысы табиғатын таза диффузиялықтан аралас режимге қарай бағыттайтынын сөз етуге болады.

### 3.1.5 Индийдің [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығында электртұндыру

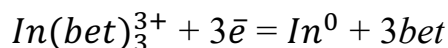
Бұл бөліме протондалған бетаин бис-(трифторметилсульфонил) имид иондық сұйықтығынан индийдің электрхимиялық тотықсыздануы циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістерімен зерттелінді. Осыған дейін бұл иондық сұйықтықтан индийдің электртұнуын зерттеуге арналған еңбектер ғылыми әдебиеттер қорында кездеспейді. [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығын индийді рафинирлеуде селективті электролит ретінде қолдану үшін біріншіден осы электролиттен индийдің электрхимиялық тотықсыздану

мүмкіндігін зерттеу қажеттілігі туындайды. Егерде бұл иондық сұйықтықтан индийдің электрхимиялық тұнуы жүретіні дәлелденсе онда [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] рафинирлеуде қолданылатын электролиттерге озық балама болады алады. Сол себепті, 0,1 моль/л [Inbet<sub>3</sub>][Tf<sub>2</sub>N]<sub>3</sub> комплексті тұзы бар [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығынан индийдің тотықсыздануы шыны көміртек электродында жүргізілді және сәйкес циклдық вольтамперограммасы келесі суретте көрсетілген.



Сурет 37 – Индийдің 0,1 моль/л [Inbet<sub>3</sub>][Tf<sub>2</sub>N]<sub>3</sub> комплексті тұзы бар [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығында шыны көміртек электродында разряд-иондану циклдық вольтамперограммасы, поляризация жылдамдығы 10 мВ/с және температура 80 °С

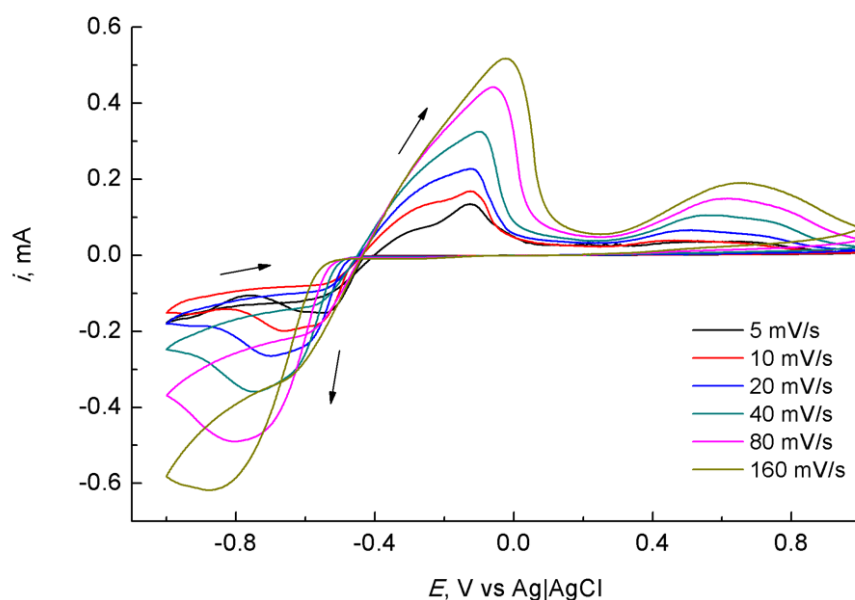
Жоғарыда көрсетілген циклдық вольтамперограммадан In<sup>3+</sup> иондарының -0,5В потенциалда тотықсыздана бастайтынын көреміз, бұған С1 катодтық шыңының пайда болуы дәлел. Ал С2 катодтық шығы индий (III) ионының металдық индийге дейін тұнуына сәйкес келеді. Индийдің бетаин негізіндегі иондық сұйықтықпен түзетін комплексті тұзының [Inbet<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> катионы біздің пікірімізше келесі реакция бойынша электрхимиялық тотықсыздануға ұшырайды:



Бұл реакцияның жылдамдығы С1 және С2 катодтық шыңдарының жиынтық тоғымен анықталады. Ал циклдық вольтамперограммада С3 шыңның пайда болуы протондалған бетаин ионының тотықсыздануымен, нақтырақ айтқанда иондық сұйықтық катионы протондалған болғандықтан сутек ионының сутек газына дейін тотықсыздануымен байланысты.

Циклдық вольтамперограмманың анодтық бөлігіндегі А1 және А2 шыңдарының пайда болуы индийдің анодтық еруі сатылай жүретінін көрсетеді. Сәйкесінше, А2 анодтық шыңы индийдің үш электронды беріп жіберіп  $In(bet)_3^{3+}$  бетаинмен комплекстік анион түзуін сипаттайды. Ал А3 анодтық шыңы индийдің бетаинмен аралық комплекстерінің тотығу реакциясының орын алуын көрсетуі мүмкін.

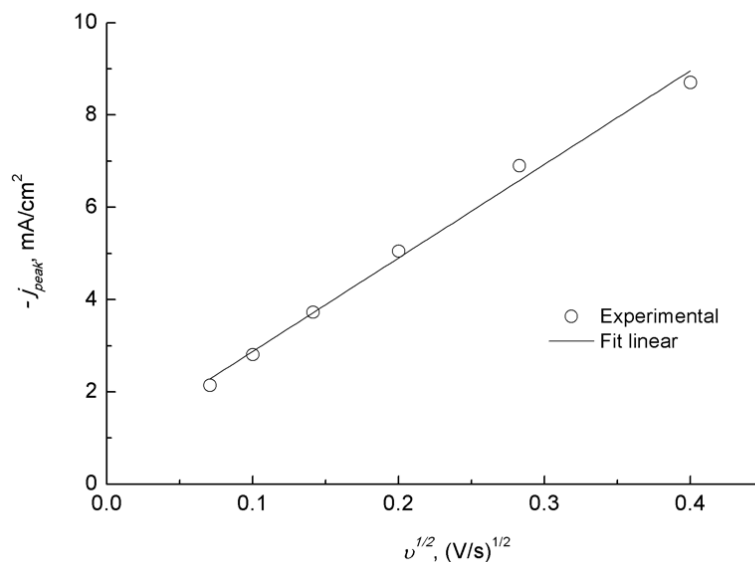
Индийдің  $[Hbet][Tf_2N]$  иондық сұйықтығынан электрхимиялық тотықсыздану реакциясының лимиттеуші сатысын анықтау үшін поляризация жылдамдығын 5–160 мВ/с аралығында өзгертіліп индийдің разряд-иондану циклдық вольтамперограммалары түсірілді.



Сурет 38 – Индийдің 0,1 моль/л  $[Inbet_3][Tf_2N]_3$  комплексті тұзы бар  $[Hbet][Tf_2N]$  иондық сұйықтығында шыны көміртек электродында 5–160 мВ/с поляризация жылдамдықтарында разряд-иондану циклдық вольтамперограммасы

Индийдің әртүрлі поляризация жылдамдықтарындағы циклдық вольтамперограммасынан поляризация жылдамдығын 5 мВ/с-тен 160 мВ/с-ке дейін арттырғанда С2 катодтық шыңының тоқ тығыздығы да жоғарылайтынын көреміз. Бұл тәуелділіктің табиғатын түсіну мақсатында катодтық шыңның тоқ тығыздығы мәні-  $j_p$  мен поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі -  $v^{1/2}$  арасында тәуелділік тұрғызылды (сурет-39).

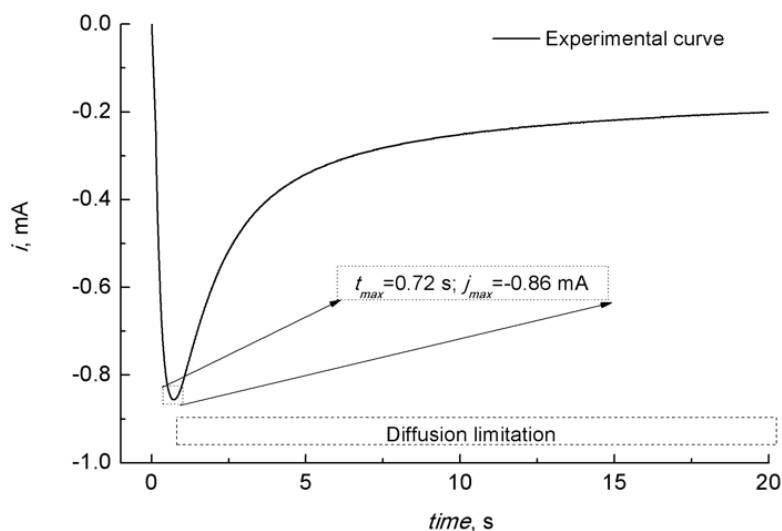




Сурет 39 – Катодтық С2 шыңының тоқ тығыздығы мәні-  $j_p$  мен  $v^{1/2}$  арасында тәуелділік

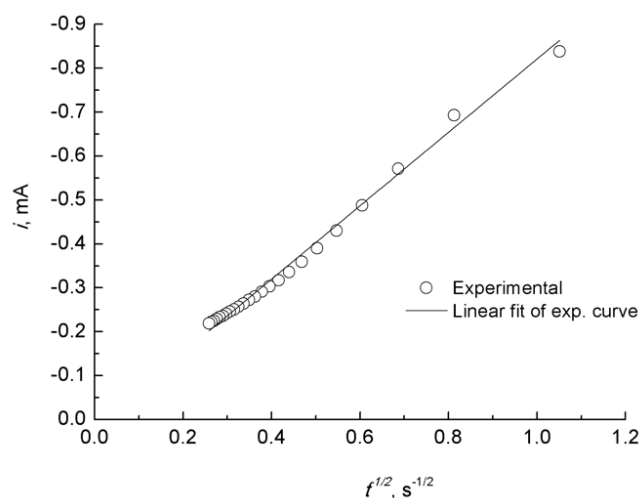
Жоғарыдағы суреттен  $j_p - v^{1/2}$  тәуелділігінің сызықты екендігін, және координаттардың санақ басы О нүктесі ақылы өтетіндігін көреміз. Бұл, катодтық С2 шыңының тоқ тығыздығы мен поляризация жылдамдығының квадраттық түбірі арасындағы тәуелділік Рендлс-Шевчик теңдеуіне бағынатынын білдіреді. Олай болса, аталған теңдеуді қолдана отырып индийдің шыны көміртек бетінде  $[Hbet][Tf_2N]$  иондық сұйықтығынан тотықсыздану барысындағы  $In(bet)_3^{3+}$  катионының диффузия коэффициентін есептеуге болады. Рендлс-Шевчик теңдеуі негізінде  $j_p - v^{1/2}$  сызықты тәуелділігінің бұрыштық коэффициенті мәнінен есептелінген  $In(bet)_3^{3+}$  ионының диффузия коэффициенті мәні  $4,93 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$  құрады. Индий (III) ионының сулы электролиттегі диффузия коэффициентінің мәнін иондық сұйықтықтағымен салыстыратын болсақ, диффузия коэффициентінің  $[Hbet][Tf_2N]$  ортада біраз төмен болатынын байқаймыз, бұл иондық сұйықтықтың сулы ерітінділерге қарағанда тұтқырлығының жоғары болуымен және индий ионының комплекстік катион түрінде болуымен байланысты [156].

Сонымен қатар  $In(bet)_3^{3+}$  ионының диффузия коэффициенті хроноамперометриялық өлшеулер нәтижесінде де анықталды. Ол үшін  $-0,9\text{V}$  потенциалда индийдің  $0,1 \text{ моль/л } [Inbet_3][Tf_2N]_3$  комплексті тұзы бар  $[Hbet][Tf_2N]$  иондық сұйықтығынан электрхимиялық тұнуы жүргізілді және сәйкес хроноамперограмма төмендегі суретте берілген.



Сурет 40 –  $0,1$  моль/л  $[\text{Inbet}_3][\text{Tf}_2\text{N}]_3$  комплексті тұзы бар  $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$  иондық сұйықтықта,  $-0,9\text{В}$  потенциалда түсірілген индийдің электртұну хроноамперограммасы

Индийдің  $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$  иондық сұйықтығынан электрхимиялық тұну хроноамперограммасынан диффузиялық аймақ – Коттрелл аймағының бар екендігін аңғаруға болады. Олай болса хроноамперограммадағы токтың максималды мәнінен күрт төмендеп шекті катодтық токқа ұласатын аймақтағы ток тығыздығы мен уақыт мәндерін пайдаланып  $j_c - t^{-1/2}$  тәуелділігі тұрғызылды.



Сурет 41 –  $\text{In}(\text{bet})_3^{3+}$  ионының диффузия коэффициентін анықтауға қолданылған Коттрелл тәуелділігі

Суретте көрсетілген  $j_c - t^{1/2}$  тәуелділігінен Коттрелл теңдеуін қолданып индийдің комплексті ионының диффузия коэффициенті есептелінді және  $5,86 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с тең болатыны анықтады [157].

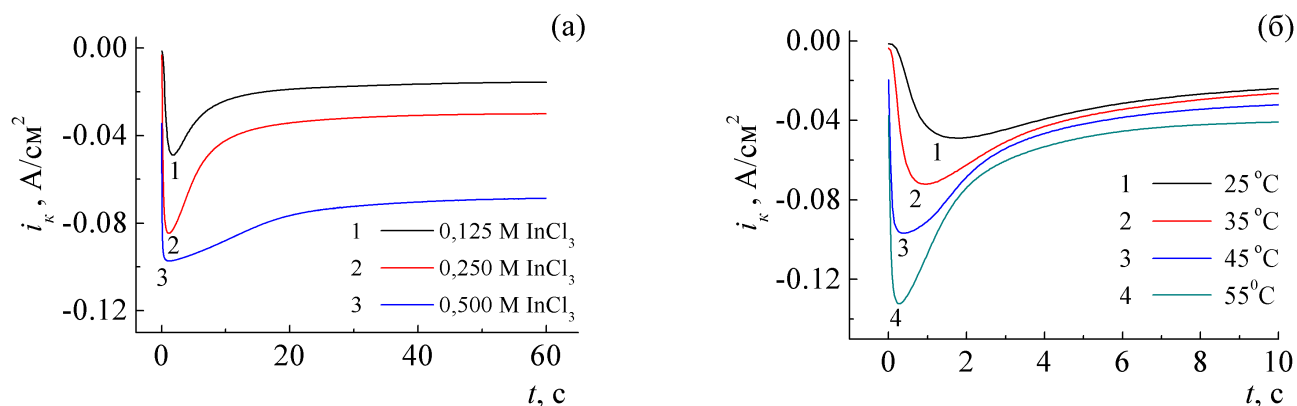
Қорыта келе, циклдық вольтамперометрия әдісі мен хроноамперометрия әдісін қолданып анықтаған  $In(bet)_3^{3+}$  ионының диффузия коэффициенті мәндері өзара жақын және индийдің  $[Hbet][Tf_2N]$  иондық сұйықтығынан электрхимиялық тұну реакциясының жылдамдығы масса тасымалданумен шектелгендігін, лимиттеуші саты диффузия екенін айта аламыз.

## 3.2 Қатты электродтардағы индийдің электрхимиялық нуклеациялану кинетикасына әртүрлі факторлар әсерін зерттеу

### 3.2.1 Титан электродында индийдің электрхимиялық нуклеациясы

Металдарды рафинирлеуде катодтық тұнба сапасын анықтайтын электрхимиялық кристалдану процесін зерттеу маңызды рөл атқарады [158–160]. Осыған байланысты, индийдің титан электроды бетінде электртұнуының нуклеация процесі  $E_{n/2}$  потенциалда зерттелінді.

Нуклеация механизмін анықтауда диффузиялық шектелген реакцияларға арналған Шарифкер-Хилл моделі қолданылды [161,162]. Ол үшін, индийдің тотықсыздану жарты пик потенциалында индий иондарының концентрациясы мен температураны өзгерту арқылы потенциостатикалық ток транзиенттері өлшеніп алынды (сурет – 42).



Сурет 42 – Индийдің титан электродында 1,0 моль/л NaCl ерітіндісінен  $E_{n/2} = -0,75V$  потенциалында электрхимиялық тотықсыздануының потенциостатикалық ток транзиенттері а) әртүрлі  $C_{InCl_3}$  мәндерінде,  $T=25^\circ C$ ; б) әртүрлі температура мәндерінде,  $C_{InCl_3} = 0,125$  моль/л

42 суретте келтірілген потенциостатикалық ток транзиенттерінің максимум арқылы өтетінін көреміз ( $i_{max}$ ;  $t_{max}$ ). Потенциал мәні тұрақты болғанда ток транзиенттерінің максимум нүктесінің  $C_{InCl_3}$  пен температураға тәуелді өзгеруі титан электроды бетінде индийдің жаңа фаза түзу кинетикасындағы өзгешеліктермен түсіндіріледі. Электрокристаллизация механизмі мен кинетикасын терең зерттеу потенциостатикалық ток транзиенттерін Шарифкер-Хилл моделіне сай өңдеуді, яғни келтірілген өлшемсіз координаттарда ток транзиенттерін тұрғызуды талап етеді [163]. Егер , келтірілген координаттарда тұрғызылған  $((i/i_{max})^2 - t/t_{max})$  тәжірибелік ток транзиенттері жоғарыда атаған модель бойынша есептелінген ток транзиенттеріне сәйкес келсе (сурет – 42 а), онда

нуклеация сатысының негізгі кинетикалық параметрі – белсенді орталықтар санын, нуклеация тығыздығын ( $N_0$ ) келесі теңдеу бойынша есептеуге болады [164]:

$$N_0 = \left( \frac{1}{8\pi C_{In^{3+}} V_M} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{nFC_{In^{3+}}}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (17)$$

мұндағы,  $N_0$  – белсенді орталықтар саны, нуклеация тығыздығы ( $см^{-2}$ ),  $i_{max}$  – хроноамперограммадағы токтың максимум мәні ( $А/см^2$ ),  $t_{max}$  – хроноамперограммадағы токтың максимум мәні (с),  $V_M$  – индийдің мольдік көлемі ( $см^3/моль$ ).

Индийдің тотықсыздану хроноамперограммасының максимум мәндерін және 17-ші теңдеуді қолданып есептелінген  $N_0$  мәндері 14-ші кестеде келтірілген.

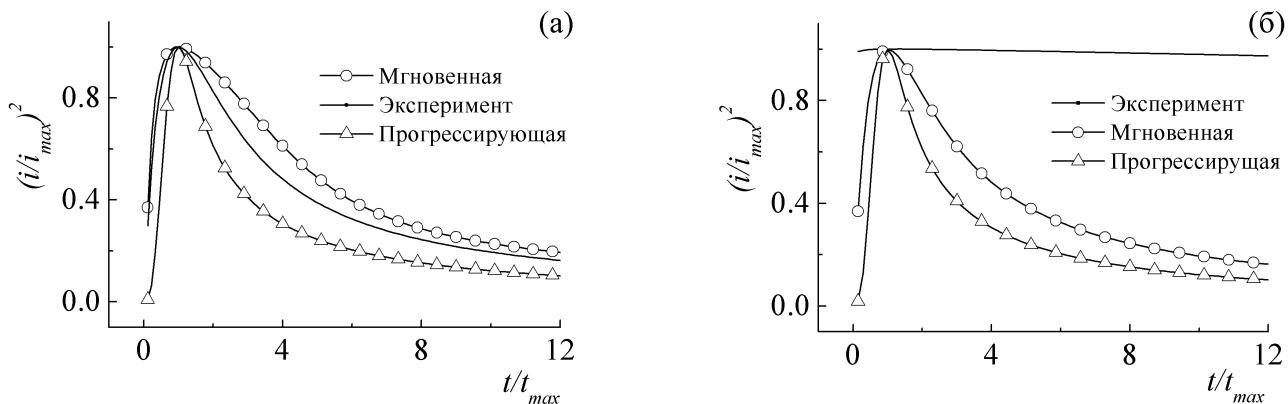
Кесте 14 – Титан электродында индийдің электртұну нуклеация механизмі мен нуклеация тығыздығының мәндері

$T, °C$		Нуклеация механизмі*				$N_0, \times 10^5 см^{-2}$			
		25	35	45	55	25	35	45	55
$C_{InCl_3},$ моль/л	0,125	+	+	+	+	1,04	1,72	7,04	6,33
	0,250	+	+	+	0	2,46	5,90	10,11	-
	0,500	+	+	0	0	4,73	5,48	-	-

\*Ескерту: (+) – жылдам нуклеация механизміне сәйкес келеді, (0) – Шарифкера -Хиллс нуклеация моделіне сәйкес келмейді.

Кестеден байқағанымыздай, индий иондарының концентрациясы мен температура индий электроды бетінде пайда болатын белсенді нуклеация орталықтарының санына оң әсер етеді. Температураның  $N_0$  мәніне әсері  $C_{InCl_3}$ -ке қарағанда біршама жоғары екендігін де көреміз. Нуклеация тығыздығына температураның әсерін, соңғы параметрдің жоғарылауымен жаңа фаза түзілу жұмысының кемуі арқылы түсіндіруге болады [160]. Индий (III) иондары концентрациясының артуы жаңа белсенді орталықтардың көптеп түзілуіне, дендрит түзілу процесінің тежелуіне алып келеді.

Тәжірибелік ток транзиенттерінің теориялық, яғни модель бойынша есептелінген транзиенттерге сәйкес келмеген жағдайда  $N_0$  мәнін есептеу мүмкін болмайды (сурет – 43 б).

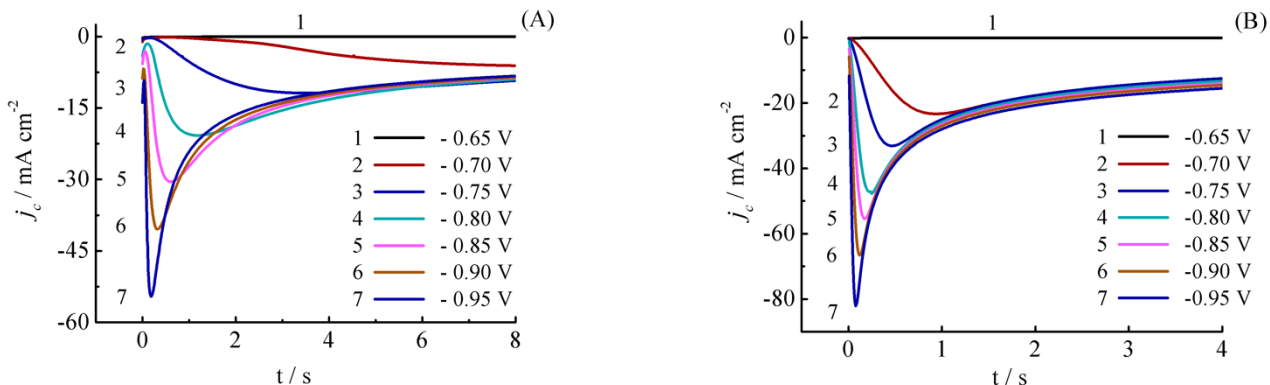


Сурет 43 – Индийдің хлоридті электролиттерден титан электродында электрохимиялық тотықсыздануының келтірілген, өлшемсіз координаттардағы теориялық және тәжірибелік потенциостатикалық ток транзиенттері. а) 0,125 моль/л  $\text{InCl}_3$  + 1,0 моль/л  $\text{NaCl}$ ,  $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$ ; б) 0,5 моль/л  $\text{InCl}_3$  + 1,0 моль/л  $\text{NaCl}$ ,  $T = 55\text{ }^\circ\text{C}$

43 б суретте көрсетілген өлшемсіз координаттардағы тәжірибелік ток транзиенттерінің теориялық транзиенттерге сәйкес келмеуі, яғни модельдік  $(i/i_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділігінен едәуір жоғары болуы, екіншілік нуклеация құбылысының орын алуымен – біріншілік пайда болған нуклеациялық орталықтар үстінде екіншілік нуклеациялық орталықтардың түзілуімен түсіндіріледі [165]. Екіншілік нуклеацияның артуы нәтижесінде өлшемсіз координаттардағы тәжірибелік ток транзиентінің шекті ток сияқты, түзу тәуелділік түрінде көрініс табуына алып келеді. Қорыта келе, титан электроды бетінде индийдің жаңа фазасының қалыптасуы, нуклеация механизмі – диффузиямен шектелген, 3D жылдам нуклеация екендігін  $(i/i_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділіктерін талдау нәтижесінде айта аламыз [166]. Потенциал анықтаушы ион концентрациясы мен температураны реттеу арқылы нуклеациялық орталықтар санын, сәйкесінше катодта түзілетін тұнба морфологиясын басқаруға, яғни тығыз индий қаптамасын алу шарттарын оңтайландыруға болады.

### 3.2.2 Индийдің нуклеация кинетикасына тетрабутиламмоний катионының әсері

Индийдің шыны көміртегі электродында электрохимиялық тұнуы барысындағы электркристалдану сатысының кинетикалық параметрлерін, электрхимиялық нуклеацияның түрі мен механизмін анықтау мақсатында потенциал анықтаушы ион ( $\text{In}^{3+}$ ) концентрациясы 0,05 М тең негізгі және түрлендірілген электролиттерден индийдің шыны көміртегі электроды бетінде тұну хроноамперограммалары өлшеніп алынды (сурет-44).

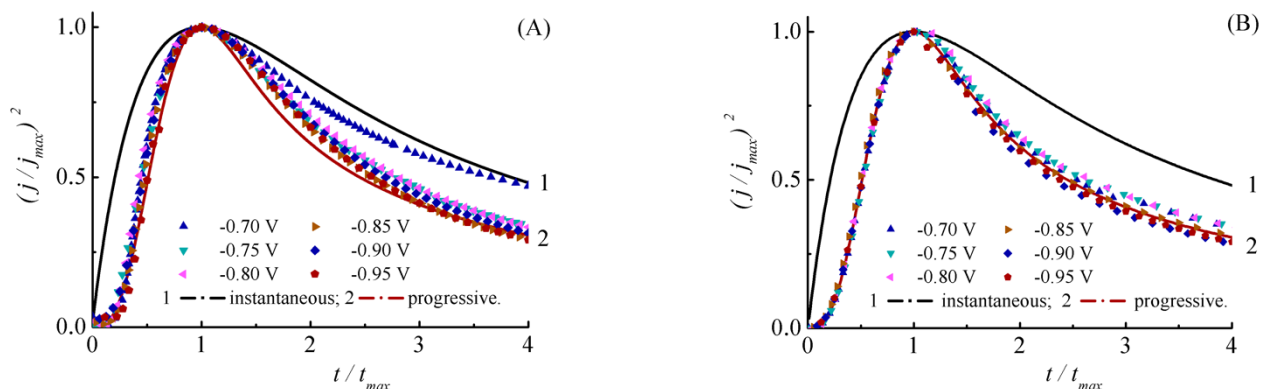


Сурет 44 – Индийдің шыны көміртект электродында, 35 °С температура, негізгі электролиттен (А) және құрамында  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ бар негізгі электролит-түрлендірілген электролиттен (В) әр түрлі потенциалда электртұну хроноамперограммалары

Индийдің шыны көміртекте электртұну хроноамперограммалар (сурет-44 А,В)  $-0,65$  В потенциалда индийдің электрохимиялық тұнуы жүрмейтінін, катодтық ток мәнінің нөлге тең екендігін көрсетеді. Жұмысшы электрод потенциалы  $-0,70$  В болғанда,  $In^{3+}$  иондарының электртотықсыздануы жүреді, катодтық токтың экстремумы байқалады (негізгі электролит үшін:  $j_{max} = -6,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $t_{max} = 10,61 \text{ c}$ ). Индийдің тотықсыздану хроноамперограммасы – ток транзиенттерінде максимумның пайда болуы, электрод бетінде электрохимиялық тотықсыздану нәтижесінде тұнған шарты сфера тәрізді индийдің кристалдық орталықтарының пайда болуымен түсіндіріледі. Пайда болған, жарты сфералық орталықтар бетінде жарты сфералық диффузиялық лек пайда болы, ол өз кезегінде масса тасымалдануды қысқа уақытқа арттырады, оны катодтық токтың абсолютті мәнінің артуынан көреміз. Токтың бұл артуы уақытша өзгеріс, ток транзиентіне қарасақ, катодтық токтың максимум арқылы өтіп, артынша күрт кеміп, шекті мәнді қабылдайтынын байқаймыз. Токтың уақыт бойынша бұлай өзгеруі, электродтық реакцияның лимиттеуші сатысы – диффузия табиғатымен тікелей байланысты. Яғни, электрхимиялық тұнудың алғышқы уақыттарында пайда болған индийдің жарты сфералық орталықтарының өсуі нәтижесінде олардың бетіндегі сфералық диффузиялық лектер бір-бірімен бүркесіп (жақын тұрған екі немесе одан да көп кристалдық орталықтың диффузиялық легі), жазықтықтық-планарлық диффузияға ұласады да, максимумның пайда болуына алып келеді. Ары қарайғы токтың кемуі, осы пайда болған планарлық диффузия легінің жылжуымен, басқаша айтқанда, диффузиялық қабаттың қалыңдауы есебінен болатын масса тасымалдаудың баяулауымен тікелей байланысты. Хроноамперограммадағы катодтық токтың бұлай кему аймағын – Коттрелл аймағы деп атайды. Жоғарыдағы суретте келтірілген хроноамперограммаларды өлшеуде жұмысшы электрод пен ерітінді қозғалыссыз болғандықтан, араластырылмағандықтан катодтық ток өзгерісін

сипаттайтын Коттрелл заңы стационарлы емес диффузия үшін қорытылып алынған Фиктің диффузия заңымен анықталады. Хроноамперограммалардағы шекті токтың байқалуы, уақыттың жоғары мәндерінде, электродтың беткі аймағында пайда болған диффузиялық қабаттың қалыңдығының тұрақтануымен, диффузиялық қабаттың эффективті қалыңдығының қалыптасуымен түсіндіріледі. Индийді электрхимиялық тұндыру электролитіне  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ қосу хроноамперограммадағы максимумды уақыттың қысқа мәндері аймағына едәуір жылжуына (түрлендірілген электролит үшін - сурет-8 В:  $t_{max} = 0,93$  с;  $j_{max} = -23,3$   $\text{mA cm}^{-2}$ ) алып келеді. Бұл тетрабутиламмоний ионының индийдің электртұну кезінде фаза түзу-нуклеация сатысына әсер ететінін байқатады.

Хроноамперограммадағы максимум мәндері нуклеация сатысын зерттеуде ерекше маңыздылыққа ие. Ток пен уақыттың максимум мәндерін қолданып ток транзиенттерінің келтірілген координаттардағы түрін тұрғызуға болады, ол өз кезегінде нуклеация түрі мен механизмін анықтауға мүмкіндік береді. Келтірілген координаттардағы тәжірибелік ток транзиенттері  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  реакция жылдамдығы лимиттеуші сатысы мен нуклеация түріне тәуелді. Диффузиямен шектелген электродтық реакциялардың ток транзиенттерінің моделін Шарифкер Б.Р. мен Хилл Г. Дж. алғаш ұсынып дамытқан. Нуклеация механизмін анықтау мақсатында, диффузиямен шектелген электрохимиялық тұну реакцияларының 3D, яғни үш өлшемді нуклеацияның (жарты шар тәрізді нуклеациялық орталық түзу) Шарифкер-Хилл моделін (SH) қолданып жылдам (instantaneous) және баяу, жалғаспалы (progressive) механизмдеріне сәйкес келетін теориялық және тәжірибелік келтірілген координаттардағы ток транзиенттері есептелініп, тұрғызылды (сурет-45).



Сурет 45 – Индийдің шыны көміртек электродында,  $35^\circ\text{C}$  температура, негізгі электролиттен (А) және құрамында  $1 \times 10^{-4}$  М ТБАХ бар негізгі электролит-түрлендірілген электролиттен (В) әр түрлі потенциалда электртұнуының Шарифкер-Хилл моделі негізінде жылдам және баяу нуклеация механизмдеріне сәйкес есептелініп тұрғызылған теориялық (сызық) және тәжірибелік (белгілер) өлшемсіз ток транзиенттері -  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділігі



Өлшемсіз координаттардағы тәжірибелік және теориялық Шарифкер-Хилл моделі бойынша есептелінген өлшемсіз ток транзиенттерін,  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділіктерін салыстыратын болсақ, тетрабутиламмоний хлориді жоқ ерітінді, негізгі электролитте тәжірибелік өлшемсіз ток транзиенттерінің 3D баяу нуклеация механизміне сәйкес келетін теориялық транзиенттерге жақын екендігін (сурет – 45 А), толық қайталайтынын көреміз (–0,70 В потенциалдағы тәжірибелік өлшемсіз ток транзиентінен өзге). Түрлендірілген электролитте болса, яғни ТБАХ қатысында да нуклеация механизмі 3D баяу нуклеацияға бағынатынын өлшемсіз ток транзиенттері айқындайды (сурет – 45 В), негізгі электролитке қарағанда, бұл жағдайда барлық потенциалда тәжірибелік қисықтың теориялық  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділігінен ауытқымайтынын көреміз.

Шарифкер-Хиллдің диффузиямен шектелген реакциялар үшін 3D электрохимиялық тұну моделі бойынша екі түрлі нуклеация механизмі ажыратылады. Жылдам және баяу нуклеация механизмдері үшін теориялық  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділігі келесі теңдеулер негізінде есептелінеді.

Жылдам нуклеация механизмі үшін:

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right] \right\}^2 \quad (18)$$

Баяу нуклеация механизмі үшін:

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (19)$$

Жоғарыдағы теңдеулерге сәйкес теориялық  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділіктері 45 – суретте қара (жылдам) және қызыл (баяу) түсті сызықтармен бейнеленген. Теориялық және тәжірибелік өлшемсіз ток транзиенттерін салыстыру нәтижесінде ТБАХ қатысында да, қатысынсыз да нуклеация механизмі 3D прогрессивті болатынын көрсетті. Олай болса Шарифкер-Хиллдің моделіне сәйкес 3D прогрессивті нуклеацияның кинетикалық сипаттамалары: нуклеацияның стационарлық жылдамдығы -  $AN_{\infty}$  мен нуклеациялық орталықтардың қаныққан тығыздығын -  $N_{sat}$  индийдің электрохимиялық тұну потенциостатикалық ток транзиенттері-хроноамперограммалардағы катодтық ток тығыздығы мен уақыттың максимум мәндерін пайдаланып, жалпыға белгілі теңдеулерді қолданып есептеуге болады [85].

Нуклеацияның стационарлық жылдамдығы SH моделін негізге ала отырып, келесі түрде қорытылып шығарылды:

$$AN_{\infty} = \frac{0,1004(zFC_{In^{3+}})^4 D_{In^{3+}}}{(j_{max}t_{max})^4} \frac{3}{4(8\pi C_{In^{3+}}V_m)^{1/2}} \quad (20)$$

мұндағы:  $AN_{\infty}$  - нуклеацияның стационарлық жылдамдығы ( $\text{с}^{-1}\text{см}^{-2}$ ),  $z, F, C_{In^{3+}}, D_{In^{3+}}$  - шамаларының анықтамасы жоғарыда, сәйкес тарауларда аталынып көрсетілген,  $j_{max}$  және  $t_{max}$  – шамалары тәжірибелік хроноамперограммадағы катодтық ток тығыздығы мен уақыттың максимум мәндері,  $V_m$  – тұндырылатын металдың, біздің жағдайда индийдің мольдік көлемі ( $\text{см}^3\text{моль}^{-1}$ ).

Шарифкер-Хиллдің моделін негізге ала отырып, 20-шы теңдеуді қолданып есептелінген  $AN_{\infty}$  мәндері әр түрлі асқын кернеу үшін келесі кестеде келтірілген (кесте-16).

Кесте 16 – 3D прогрессивті нуклеацияға сәйкес 20-шы теңдеуін қолданып SH моделі негізінде, 21-ші және 24-ші теңдеулерді қолданып Шарифкер-Мостани (SM) және Миркин-Нилов-Хеерман-Таралло (MNHT) моделдері негізінде есептелінген нуклеацияның стационарлық жылдамдығының -  $AN_{\infty}$  мәндері

$\eta$ (мВ)	$E$ (В)	$AN_{\infty} (10^6 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1})$					
		SH моделі	SM моделі	MNHT моделі	SH моделі	SM моделі	MNHT моделі
60	-0,70	0,013	0,009	0,007	0,881	0,653	0,490
110	-0,75	0,087	0,064	0,049	2,834	2,068	1,550
160	-0,80	0,713	0,578	0,436	14,139	10,112	7,580
210	-0,85	2,153	2,362	1,780	19,806	21,837	16,378
260	-0,90	9,188	8,920	6,690	48,086	46,685	35,014
310	-0,95	27,618	27,248	20,436	105,149	100,142	75,107
	Электролит:	НЭ			ТЭ		

SH моделінде нуклеацияның кинетикалық сипаттамалары тек бір ғана нүкте – ток транзиентінің экстремум нүктесі ( $j_{max}, t_{max}$ ) негізінде есептеледі. Сол себепті, шыны көміртек электродында индийдің электрхимиялық кристалдануының кинетикалық параметрлерін дәлірек анықтау мақсатында, SH моделіне қарағанда нақтырақ, жетілдірілген Шарифкер-Мостани (SM) және Миркин-Нилов-Хеерман-Таралло (MNHT) модельдері қолданылды.

Әдебиетке [167] жүгіне отырып, Шарифкер-Мостани моделінің нақтылығы, дұрыстығы уақыт аралығына тәуелді екенін және бұл модель теориялық  $j - t$  (потенциостатикалық ток транзиенті, хроноамперограмма) тәуелділігін ұзақ уақыт аралығы үшін дәл сипаттайтынын айта аламыз. Олай болса, SM моделі хроноамперограмманың ұзақ уақыт аралығы аймағын қолданып, кинетикалық параметрлерді жоғары дәлдікте анықтауға мүмкіндік береді деп пайымдасак болады.

Индий (III) иондарының шыны көміртек электродында электрохимиялық тотықсыздануының теориялық  $j - t$  тәуелділігі өрнегі келесі түрде жазылады:

$$j(t) = \frac{zFD_{In^{3+}}^{1/2}C_{In^{3+}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2}AN\pi kD_{In^{3+}}t^2\right) \right] \quad (21)$$

Мұндағы:  $j$  – уақыттың  $t$  мәніндегі катодтық ток мәні (А),  $t$  – уақыт (с),  $k$  – константа ( $k = \frac{4}{3}(8\pi C_{In^{3+}}M_{In}/\rho_{In})^{1/2}$ ).

Бұл теңдеудегі  $AN$  мәні жоғарыда аталып кеткен, кестеде көрсетілген  $AN_{\infty}$  мәніне тең емес.  $AN$  мәні әр бір уақыт мәніндегі нуклеация жылдамдығын білдіреді, ал  $AN_{\infty}$  болса ол осы нуклеация жылдамдығының шекті мәнін, яғни стационарлы мәнін көрсетеді.

Жалпы нуклеация жылдамдығын  $AN$ -ді нақты бір уақыт мәніндегі нуклеациялық орталықтар саны, нуклеация тығыздығы ( $N$ ) мен жеке-дара, бір нуклеациялық орталықтың өсу жылдамдығының ( $A$ ) көбейтіндісі ретінде де қабылдауға болады. Сонда  $A$  мәні, яғни жеке-дара нуклеациялық орталықтың өсу жылдамдығы өте жоғары болса онда жаңа орталықтардың пайда болуына қарағанда бастапқыда бар ( $N_0$ ) нуклеациялық орталықтардың өсуі орын алады, осы жағдайды жылдам нуклеация, яғни instantaneous механизм дейді. Ал егер,  $A$  мәні төмен болса, онда бастапқыда бар нуклеациялық орталықтардың өсуімен қатар жаңа орталықтардың пайда болуы қатар жүреді, осындай механизмді жалғаспалы, яғни progressive механизм деп атайды (Ескерту: «progressive» деген сөзді тікелей прогрессивті деп аударып, оны тура мағынасында қабылдаудан аулақ болу қажет. Мысалы электрохимиялық нуклеация саласының білгірі профессор Юлий Гамбург бұл механизмді орысшаға тікелей «прогрессивный» деп емес «непрерывный» деп аударғанды жөн көрген, бірақ кейбір оқулық, мақалаларда тікелей аударылған сәттері де кездеседі, жетіп артылады. Ал мен бұл диссертациялық жұмысымда «progressive» механизмді баяу нуклеация, немесе жалғаспалы, созылмалы, үздіксіз деп жеткізуге тырыстым.).

Яғни біз кристалдану кезінде нуклеациялық орталықтар тығыздығы баяу нуклеация механизмінде уақытқа тәуелді екенін түсінуіміз қажет. Уақыттың  $t$  мәніндегі нуклеациялық тығыздықтың ( $N_t$ ) бастапқы сәттегі нуклеация тығыздығы  $-N_0$  мен өсу жылдамдығына тәуелді теңдеуі келесідей өрнектеледі:

$$N(t) = \int_0^t A^*(t')N_0[1 - \theta(t')] dt' \quad (22)$$

Мұндағы:  $A^*$ - уақыттың  $t'$  мәніндегі жеке-дара орталықтың өсу жылдамдығы ( $c^{-1}$ ),  $N_0$ -бастапқы нуклеация тығыздығы ( $cm^{-2}$ ),  $\theta(t')$ - уақыттың  $t'$  мәніндегі фракциялық, бөлшек аудан мәні, яғни кристалдық орталықтар шоғырланған аудан, аудан өзгерісі.

Олай болса, 22-ші теңдеуді  $N_0$  және  $A^*$  мәндерін ескере отырып келесі түрде түрлендіруге болады:

$$j(t) = \frac{zFD_{In^{3+}}^{1/2}C_{In^{3+}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\pi k D_{In^{3+}} N_0}{A} (At - 1 + \exp(-At)) \right] \right\} \quad (23)$$

Шарифкер-Мостани моделінің қысқа (аз) уақыт аралығы аймағында  $j - t$  тәуелділігін сипаттау дәлдігі төмен болып табылатындықтан, бұл модельді де толық, жетілдірілген деп айта алмаймыз. Бұл олқылықтың орнын Миркин-Нилов-Хеерман-Таралло моделі толықтырып,  $j - t$  тәуелділігінің келесі өрнегін ұсынған:

$$j(t) = \frac{zFD_{In^{3+}}^{1/2}C_{In^{3+}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta'} [1 - \exp(-\pi k D_{In^{3+}} N_0 \Theta' t)] \quad (24)$$

24-теңдеудегі  $\Theta'$  және  $\Phi$  мәндері келесідей өрнектеледі:

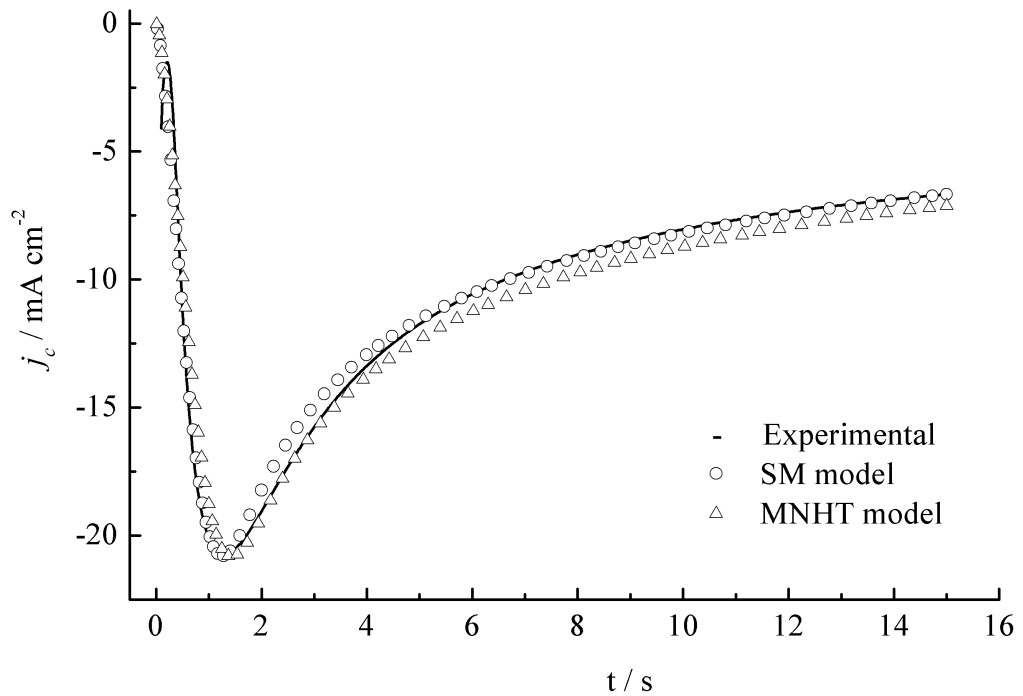
$$\Theta' = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad (25)$$

$$\Phi = 1 - \frac{\exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\lambda^2) d\lambda \quad (26)$$

Миркин-Нилов-Хеерман-Таралло моделі бойынша  $j - t$  тәуелділігі  $N_0$  жоғары мәндерінде және/немесе  $A$ -ның жоғары мәндерінде келесі қарапайым түрді қабылдайды:

$$j(t) = \frac{4}{3} \frac{zFD_{In^{3+}}^{1/2}C_{In^{3+}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} AN \pi k D_{In^{3+}} t^2\right) \right] \quad (27)$$

Жоғарыда талданып, теңдеулері келтірілген SM және MNHT модельдерін қолданып есептелінген теориялық  $j - t$  тәуелділіктерін тәжірибелік хроноамперограммамен салыстыру, келесі суретте көрсетілген және Шарифкер-Мостани және Миркин-Нилов-Хеерман-Таралло модельдері тәжірибелік  $j - t$  тәуелділіктерін толық сипаттай алатынын сеніммен айта аламыз (сурет-46).



Сурет 46 – Келесі шарттарда:  $D_{In^{3+}} = 6,14 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $C_{In^{3+}} = 5 \times 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>,  $\rho_{In} = 7,3 \text{ г/см}^3$ ,  $M_{In} = 114,8 \text{ г/моль}$ ,  $z = 3$  есептелінген теориялық (нүкте мен үшбұрыш) және 35 °С температурада,  $E = -0,80 \text{ В}$  потенциалда өлшенген тәжірибелік (сызық) потенциостатикалық ток транзистенттері. SM моделі үшін  $AN_{\infty} = 5,78 \times 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , MNHT моделі үшін  $AN_{\infty} = 4,36 \times 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Ерітінді: 0,05 М InCl<sub>3</sub> + 2 М NaCl

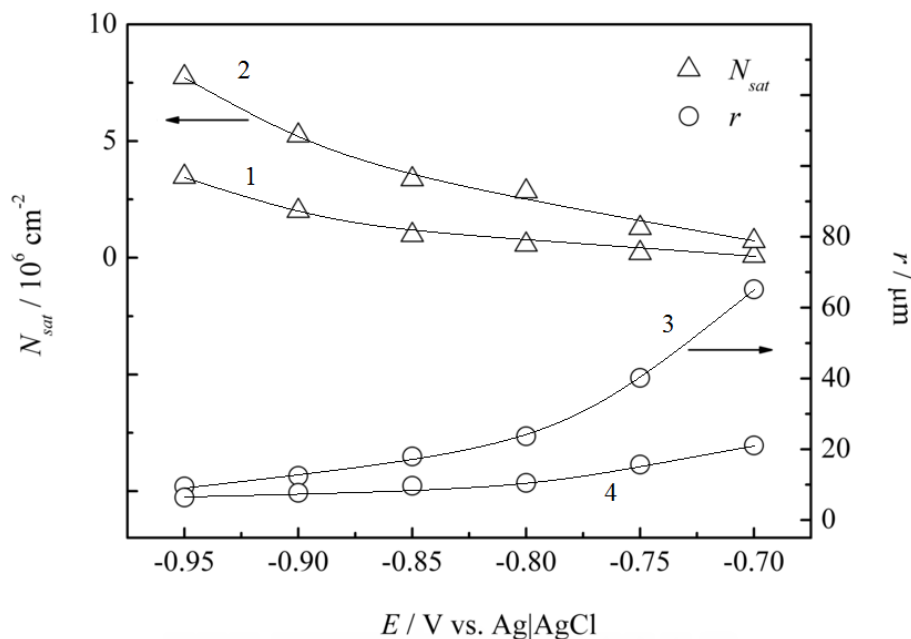
Шарифкер-Мостани және Миркин-Нилов-Хеерман-Таралло модельдерін қолдану арқылы әр түрлі асқынкернеу үшін есептелінген нуклеация жылдамдықтарының мәні жоғарыда 16-ші кестеде келтірілген.

Индийдің электртұнуы кезіндегі фаза түзу сатысының негізгі кинетикалық сипаттамасы нуклеация жылдамдығын анықтау келесі бір маңызды параметр нуклеация тығыздығын есептеуге мүмкіндік жасайды [145]. Аудан 1 см<sup>2</sup> болатын электрод бетінде электртұну нәтижесінде пайда болған индийдің кристалдық, жарты сфералық нуклеациялық орталықтарының санын көрсететін - нуклеациялық орталықтардың қаныққан тығыздығы келесі теңдеумен есептелінеді:

$$N_{sat} = \left( \frac{3AN_{\infty}}{8(8\pi C_{In^{3+}} V_m)^{\frac{1}{2}} D_{In^{3+}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Мұндағы:  $N_{sat}$  - нуклеациялық орталықтардың қаныққан тығыздығы (см<sup>-2</sup>).

16 кестеде келтірілген  $AN_{\infty}$  мәндерін, 28-ші теңдеуді қолданып нуклеация тығыздықтары есептелініп,  $N_{sat}$  мәнінің поляризация мәніне тәуелділігі 47-ші суретте көрсетілген.



Сурет 47 – Нуклеация тығыздығы -  $N_{sat}$  мен нуклеациялық орталықтардың орташа радиусының -  $r$  электрод потенциалына тәуелділігі, негізгі электролит (1, 3) және түрлендірілген электролит үшін сәйкесінше (2, 4).  $N_{sat}$ ,  $r$  мәндері 44 – суретте көрсетілген тәжірибелік хроноамперограммаларды қолданып, SH моделі негізінде есептелінді

16 кестеден және 47-суреттен байқайтынымыздай, индийдің шыны көміртек электродында электрхимиялық тұндыру кезінде поляризацияны арттыру, стационарлық нуклеация жылдамдығы мен нуклеация тығыздығын жоғарылауына алып келеді. Мысалы, негізгі электролиттегі  $-0,7$  В потенциалда SH моделі негізінде есептелінген нуклеация жылдамдығы  $1,25 \times 10^4 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  құраса,  $-0,95$  В потенциалда  $2,76 \times 10^7 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  құрап, әлденеше (шамамен екі мың еседей) артқан. Бұл әсердің тетрабутиламмоний ионы қатысында күшейетінін көреміз. Сонымен, электрод потенциалы  $-0,95$  В үшін ТБАХ қатысында  $AN_{\infty}$  мәні  $2,76 \times 10^7 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ -нен  $1,05 \times 10^8 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ -не дейін артады.

$N_{sat}$  мәндерінен индийді шыны көміртегі бетінде электрхимиялық тұндыру нәтижесінде пайда болатын индий нуклеациялық орталықтарының орташа радиусы ( $r$ ) келесі формула бойынша есептелініп, 47-суретте потенциалға тәуелділігі көрсетілген:

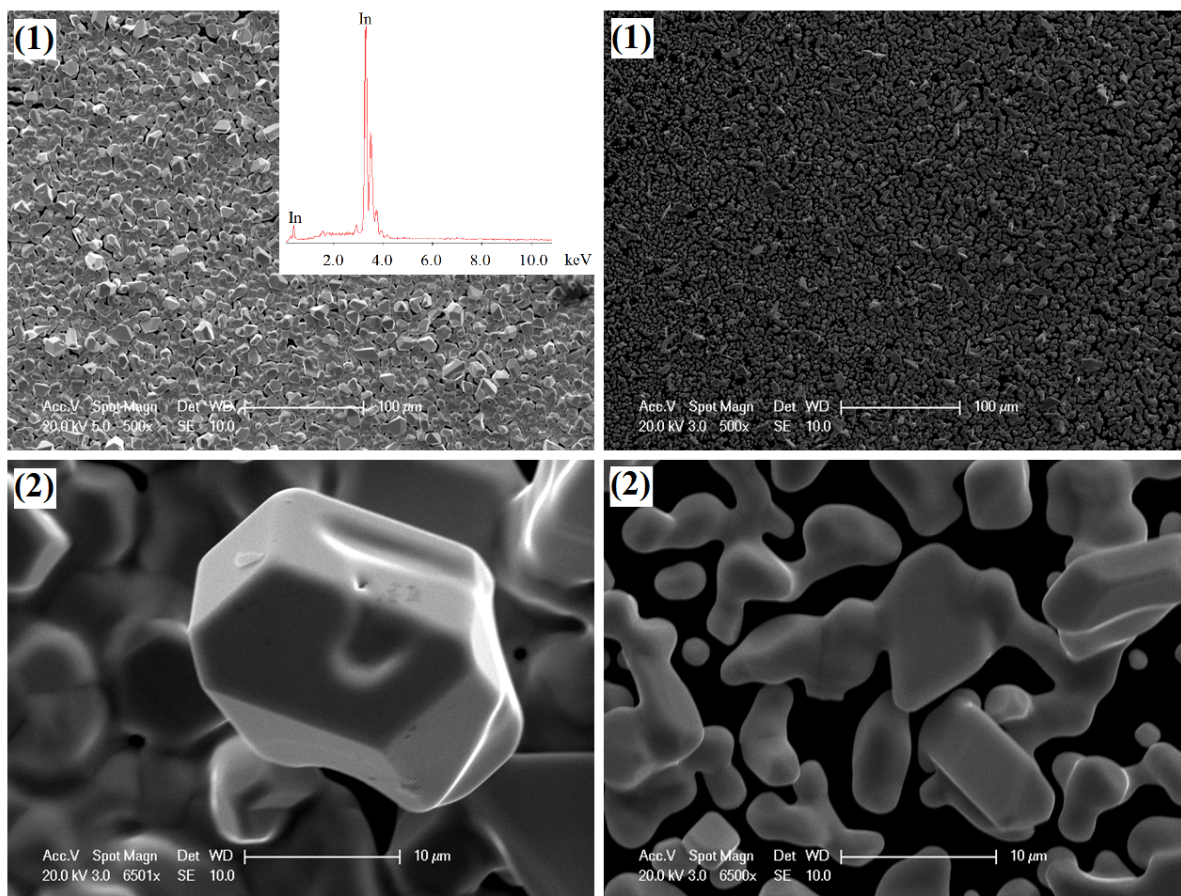
$$r = \left( \frac{N_{sat}}{\pi} \right)^{-1/2} \quad (29)$$

мұндағы:  $r$  - индий нуклеациялық орталықтарының орташа радиусы (см).

Нуклеациялық орталықтарының орташа радиусының поляризацияға тәуелділігінен (сурет-47), негізгі электролиттен индийді электртұндыруда катодтық тұнбадағы индийдің нуклеациялық, кристалдық орталықтарының орташа радиусты поляризацияның артуымен айтарлықтай төмендейтінін көреміз. Поляризация мәнін 60 мВ-тан 310 мВ-қа дейін арттыру орташа радиусты 65,2 мкм-ден 9,5 мкм-ге дейін төмендетеді. Ал, негізгі электролитке тетрабутиламмоний хлоридін қосу тіпті төмен поляризация мәндерінде де индийдің ұсақ кристалдарының түзілуіне мүмкіндік береді. Жоғары поляризация, 310 мВ асқын кернеу мәнінде ТБАХ қатысында индий кристалдарының орташа радиусы 5,7 мкм болатын катодтық тұнба түрінде шөгеді. Негізгі электролитке  $10^{-4}$  М ТБАХ қосу, дендриттікті біршама төмендетеді, бірақ жоғары поляризация аймағында айтарлықтай айырмашылық болмайтынын байқау қиындық тудырмайды.

Индийді хлоридті электролиттерден электрохимиялық тотықсыздандыру кезінде түзілетін катодтық тұнбаның морфологиясына поляризация мен ТБАХ әсерін түсіндіретін 47-ші суреттегі тәуелділіктер мен сәйкес есептеулердің дұрыстығын сынау үшін алынған тұнбаларды сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) мен EDX әдістерімен талдау жүргіздік (48-сурет). Талдау нәтижесінде EDX спектрлері шыны көміртегі бетінде индий металл күйінде тұнатыны расталды.

Катодтық тұнба морфологиясын салыстыра отырып зерттеу тетрабутиламмоний хлориді бар ерітінділерде индий кристалдары, түйірлерінің орташа радиусы ТБАХ жоқ, негізгі электролитпен салыстырғанда едәуір кішкентай, ұсақ болатындығын көрсетеді. Бұл нуклеацияның теориялық модельдерін қолданып есептеген орташа радиус мәндеріне ТБАХ мен поляризация әсерін растайды және индийді электрхимиялық тұндыру электролитіне  $10^{-4}$  М концентрацияда тетрабутиламмоний қосу тығыз, сапалы катодтық индийді алуға мүмкіндік беретінін көрсетеді.



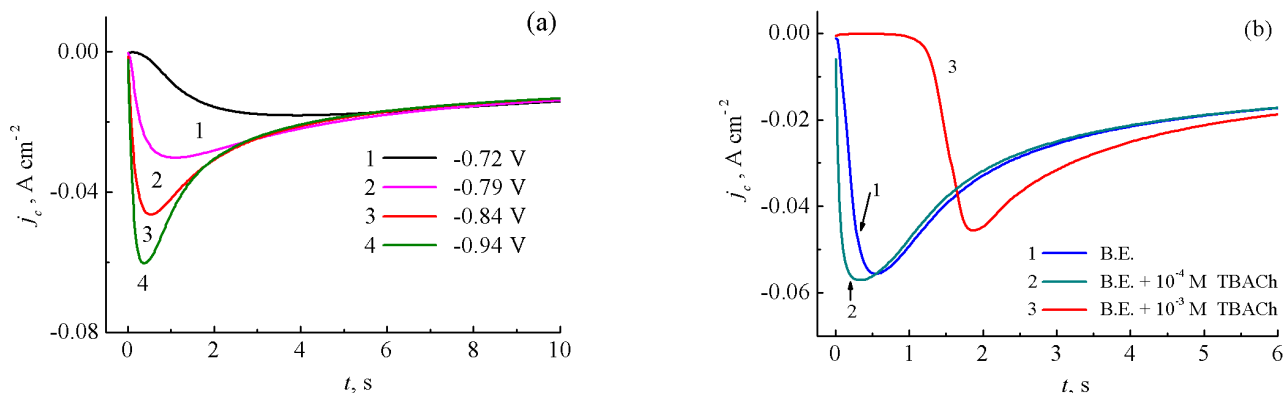
(A)

(B)

Сурет 48 – Индийдің  $E = -0,95$  В потенциалда ( $Ag|AgCl$  қатысты),  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  температурада, негізгі электролиттен (A) және негізгі электролит +  $10^{-4}$  М ТБАХ ерітіндіден тұндырылған катодтық қаптамасының SEM суреттері. Тұндыру уақыты – 15 минут. Өртүрлі ұлғайту өлшемдерінде: (1)  $\times 500$ ; (2)  $\times 6500$ . Бүйірлік тақта: индий қаптамасының EDX анализі

Жоғарыда  $0,05\text{M } InCl_3$  ерітіндісінен индийдің электртұнуы кезінде кристалдану кинетикасына беттік активті зат – тетрабутиламмоний хлориді және оның концентрациясының әсері (хроноамперограмма, сурет – 49) егжей-тегжейлі зерттелініп, талданған болатын. Алайда, индийдің нуклеациясына  $In^{3+}$  иондарының концентрациясы да өз әсерін тигізетіні де мәлім. Олай болса, осы әсердің қаншалықты маңызға ие екендігін, катодты тұнатын индий морфологиясына қаншалықты ықпал ететінін білу үшін  $0,1\text{M } InCl_3 + 2\text{M } NaCl$  электролиттен индийдің электрхимиялық тұндырылуы жүргізілген болатын.

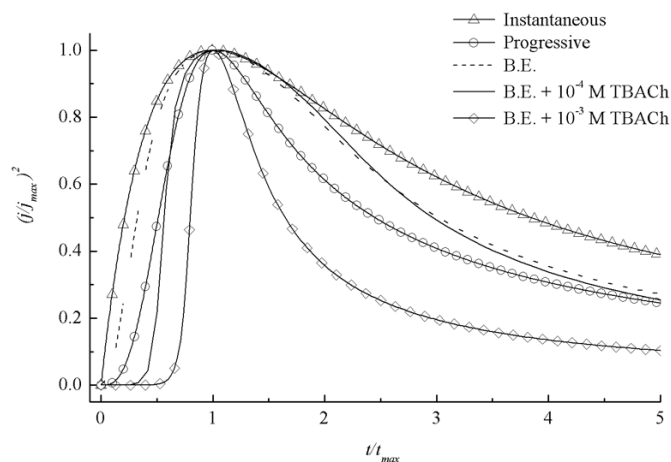




Сурет 49 – (а) Индийдің шыны көміртек электродында 0,1М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  электролиттен, 25 °С температура, әр түрлі потенциалда электртұну хроноамперограммалары; (b)  $-0,94$  В потенциалда (1) 0,1М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$ , (2) 0,1М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  +  $10^{-4}$  М ТБАХ, (3) 0,1М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  +  $10^{-3}$  М ТБАХ электролиттен электртұну хроноамперограммалары

Индийдің 0,1М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  электролиттен шыны көміртек электродында тотықсыздану хроноамперограммасынан (сурет-49 а) бөгде электрод бетінде жаңа фаза түзілу процесін сипаттайтын максимумның бар екендігін,  $j_{max}$  пен  $t_{max}$  мәндерінің жұмысшы электрод потенциалына тәуелді заңды өзгеретінін, 0,05М  $InCl_3$  + 2М  $NaCl$  электролитінен индийдің электртұну хроноамперограммаларындағы катодтық ток максимумына қарағанда  $j_{max}$  мәндері әлде қайда жоғары екендігін аңғарамыз. Ары қарайғы зерттеулер, индийдің 0,1 моль/л  $InCl_3$  ерітінділеріндегі нуклеация механизмі мен оған ТБАХ әсерін анықтаумен байланысты өрбіді. Сәйкесінше, түрлендірілген электролиттердің потенциостатикалық ток транзиенттері өлшенді (сурет-49 b). Берілген,  $-0,94$  В потенциалдағы ток транзиенттерінен ТБАХ концентрациясының хроноамперограммадағы токтың максималды мәніне әсер ететіндігін, аз  $10^{-4}$  моль/л концентрацияда токты  $j_{max}$  арттырып,  $t_{max}$  мәнін аз уақыт аймағына жылжытатын көруге болады. Ал, ТБАХ концентрациясын он есе арттырғанда ( $10^{-3}$  моль/л) ток транзиентінің түрі мүлдем өзгеше кейіпке енетінін, бастапқы бірнеше секундтарда (0-2 секунд) ток мәні өте төмен, нөлге жуық болатынын, кейін күрт артып, экстремум беріп, содан соң қайта кемитінін байқаймыз. Бөгде бетте – шыны көміртеkte индийдің фаза түзуінің бұлай кешігуіне электрод бетінде орын алатын адсорбция, қайта қалыптасу – реорганизация процестерін себеп етсек болады. Беттік активті заттың жоғары концентрациясында, яғни жоғары поляризация мәндерінде ( $-0,94$  В) электрод бетіндегі  $[N(C_4H_9)_4]^+$  ионы концентрациясы көлемдегіден әлдеқайда өзгеше болуымен қатар оның оң зарядталуымен қатар катодта берік адсорбцияланып, бетті бүркемелеу, қаптау дәрежесі артып  $In^{3+}$  иондарының электрод бетіне диффузиялануы мен ары

қарайғы тотықсыздануына тосқауыл жасайды. Бұл құбылыстың табиғатын деполаризатор -  $In^{3+}$  пен  $[N(C_4H_9)_4]^+$  ионы – адсорбант арасындағы тебісу, әрекеттесу энергиясының электрод потенциалына тәуелділігі мен тетрабутиламмоний катионының электрод бетінде орналасу ерекшеліктеріне қатысты түсіндіруге болады. Мысалы, әдебиеттерге сүйенсек, ТБАХ концентрациясына және оның бетті көмкеру, бүркемелеу дәрежесіне тәуелді  $[N(C_4H_9)_4]^+$  ионы бетте екі түрлі орналасуы мүмкін, егер ТБАХ концентрациясы аз, поляризация мәні кіші, сәйкесінше көмкеру дәрежесі төмен болса  $[N(C_4H_9)_4]^+$  ионының алкил бөлігі бетке жабысып орналасады [76]; ал ТБАХ концентрациясы жоғары, поляризация мәні үлкен, сәйкесінше көмкеру дәрежесі жоғары болса  $[N(C_4H_9)_4]^+$  ионының алкил бөлігі ерітінді көлеміне бағытталған күйде, созылықты орналасып [148] бетте пайда болған физикалық бөгет, барьер қалыңдығын арттырып,  $In^{3+}$  диффузиясын қиындатады. Егер, тетрабутиламмоний ионының беттегі концентрациясы мицелла түзудің критикалық концентрациясынан [168] асып кететін болса онда бетте ад-мицеллалар түзілуі ықтимал. Мұндай жағдайда түзілген мицелла мен деполаризатор арасындағы әсерлесу, тебісу күші өзгеше күйге еніп, мицелланың түріне байланысты катод бетінде дендриттен бастап ине тәрізді құрылымның түзілуіне себепші болуы мүмкін [169]. Нуклеация механизмін Шарифкер-Хилл моделіне сәйкес анықтау мақсатында, өлшеніп алынған тәжірибелік ток транзистенттері өлшемсіз координаттарға келтіріліп, өлшемсіз, келтірілген потенциостатикалық ток транзистенттері тұрғызылды (сурет-50).



Сурет 50 – Индийдің шыны көміртек электродында, 35 °С температура, 0,1М  $InCl_3 + 2M NaCl$  (үздік сызық) және құрамында  $1 \times 10^{-4} M$  (сызық),  $1 \times 10^{-3} M$  ТБАХ (сызық пен шаршы) бар электролиттен – 0.84 В потенциалда электртұнуның тәжірибелік және Шарифкер-Хилл моделі негізінде жылдам (сызықты үшбұрыш) және баяу (сызықты дөңгелек) нуклеация механизмдеріне сәйкес есептелініп тұрғызылған теориялық өлшемсіз ток транзистенттері -  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділігі

Жоғарыда келтірілген тәжірибелік өлшемсіз ток транзиенттерін теориялық Шарифкер-Хилл моделі негізінде есептелінген екі түрлі механизмге сәйкес келетін теориялық  $(j/j_{max})^2 - t/t_{max}$  тәуелділіктерімен салыстыратын болсақ,  $10^{-4}$  М ТБАХ қосылған электролит пен ТБАХ қосылмаған электролиттен индийдің нуклеациялану механизмі баяу (progressive) механизмге жақын екендігін аңғаруға болады. Ал ТБАХ концентрациясы жоғары  $10^{-3}$  моль/л құрағанда тәжірибелік өлшемсіз ток транзиенті теориялық модельдің ешбіріне сәйкес келмейтінін көреміз. Жалпы алғанда төмен концентрациялы электролитке қарағанда 0,1 моль/л  $InCl_3$  электролитте модельден ауытқу деңгейінің жоғары екендігі байқалады, бұл аталмыш жұмыста қолданылған нуклеация модельдерінің диффузиялық шектелген электродтық реакциялар үшін ғана әділ, ал реакция аралас режимде немесе таза электрохимиялық шектелген (заряд тасымалдану сатысы баяу) болса бұл модельдер жарамсыз болып қалатынын ескергеніміз жөн [170].

Ары қарайғы зерттеулерде,  $10^{-3}$  моль/л ТБАХ қосылғанда нуклеация механизмін, кинетикалық параметрлерін анықтау бұл жұмыста таңдалып алынған модельдер шеңберінен тысқары болуына байланысты жүргізілмеді. Ал, өзге екі электролитте нуклеация механизмі баяу деп қабылданып, жоғарыда талданып, түсіндірілген теңдеулерді қолданып, нуклеация жылдамдығы, нуклеация тығыздығы мен катод бетінде тұнған индийдің нуклеациялық орталықтарының орташа радиустары есептелінді және төмендегі кестеде көрсетілген (кесте-17).

Кесте 17 – Индийдің нуклеация сатысының негізгі кинетикалық параметрлері: нуклеация жылдамдығы -  $AN_{\infty}$  пен нуклеация тығыздығы -  $N_{sat}$  мәндері және индийдің нуклеациялық орталықтарының орташа радиусының –  $r$  индийдің шыны электроды бетінде 0,1М  $InCl_3$  ерітінділерінен электрохимиялық тотықсыздану хроноамперограммалары негізінде теориялық есептелінген мәндері

Е, V	$AN_{\infty}$ , $10^6 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$N_{sat}$ , $10^5 \text{ см}^{-2}$	$r$ , мкм	$AN_{\infty}$ , $10^6 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$N_{sat}$ , $10^5 \text{ см}^{-2}$	$r$ , мкм
-0,72	0,075	1,46	46,3	0,393	3,34	30,6
-0,79	0,265	2,75	33,8	0,939	5,17	24,6
-0,84	0,515	3,83	28,6	3,282	9,67	18,0
-0,89	2,282	8,06	19,7	13,973	19,95	12,5
-0,94	6,341	13,44	15,3	84,924	49,17	8,0
Электролит	0,1М $InCl_3$ + 2М $NaCl$			0,1М $InCl_3$ + 2М $NaCl$ + $10^{-4}$ М ТБАХ		

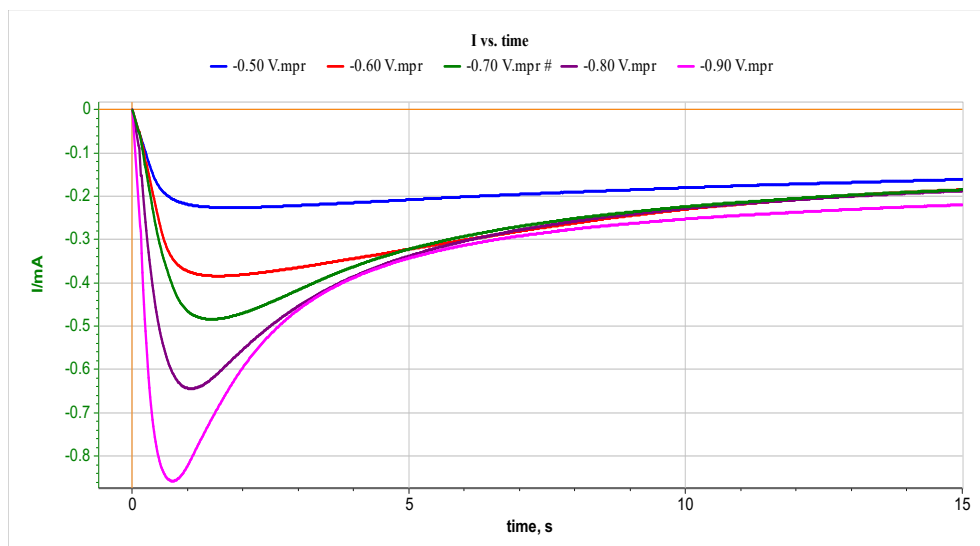
Жоғарыдағы кестеде келтірілген мәліметтер негізінде индийдің шыны көміртегі бетінде электрохимиялық тотықсыздануының кристалдану сатысының жылдамдығына индий ионының концентрациясының әсер ететіндігін,

концентрацияның жоғарылауы жалпы электродтық реакция жылдамдығын арттырғанымен жаңа нуклеациялық орталықтардың пайда болу жылдамдығына кері әсер ететіндігін айта кету керек. Талдап келтіретін болсақ,  $In^{3+}$  концентрациясын екі есе арттырғанда  $AN_{\infty}$  мәні шамамен төрт есеге төмендейді (300-310мВ поляризация мәнінде), ал нуклеациялық орталықтардың қаныққан тығыздығы болса 20-40 еседей төмендейді, сәйкесінше бұның барлығы катод бетінде түзілетін индийдің кристалдық орталықтарының радиусының біршама артуына, әрі ұсақ кристалдық тұнбаның орнына индийдің ірі, тығыз емес қаптама түрінде тұнуына алып келеді. Сонымен қатар аталған сипаттамалардың мәні жұмысшы электрод потенциалы, басқаша айтқанда поляризация мәніне тәуелді де өзгереді. Мысалы, потенциалды  $-0,72$  В -тен  $-0,94$  В-ке дейін төмендеткенде нуклеацияның стационарлық жылдамдығы  $7,5 \times 10^4$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -нен  $6,3 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -ге дейін артады, ал қаныққан нуклеациялық орталықтардың саны, яғни нуклеация тығыздығы болса  $1,5 \times 10^5$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -нен  $13,4 \times 10^5$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -ге жоғарылайды, ал индий кристалдық орталықтарының орташа радиусы болса 46 мкм-ден 15 мкм-ге дейін кемиді. Егер, индийді катодтық тұндыру электролитіне  $10^{-4}$  М ТБАХ қосатын болсақ, онда бұл тәуелділік күшейе түсіп, потенциалды  $-0,72$  В -тен  $-0,94$  В-ке дейін теріс мәнге қарай жылжытқанда нуклеацияның стационарлық жылдамдығы  $39,3 \times 10^4$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -нен  $84,9 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -ге дейін артып, ал қаныққан нуклеациялық орталықтардың саны  $3,34 \times 10^5$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -нен  $49,2 \times 10^5$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -ге жоғарылап, индий кристалдық орталықтарының орташа радиусының 31 мкм-ден 8 мкм-ге дейін кеміп, тығызырақ қаптама түрінде тұнуына мүмкіндік береді.

Салыстыра келгенде, тетрабутиламмоний ионы өзінің өте аз концентрациясында тегістеуші әсер көрсетеді, егер концентрациясы  $10^{-4}$  моль/л-ден жоғары болса керісінше дендриттің, ине тәрізді құрылымның түзілуін тездетіп кері әсер береді. Электролитке  $10^{-4}$  моль/л ТБАХ қосу,  $-0,94$  В потенциалда нуклеация жылдамдығын  $6,3 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -ден  $84,9 \times 10^6$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -ге дейін артуына мүмкіндік бере отырып нуклеациялық орталықтардың санын  $13,4 \times 10^5$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> -тен  $49,2 \times 10^5$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>-ге дейін жоғарылатады, ал бұл өз кезегінде шыны көміртек бетінде катодтық тұнған индийдің жарты шар пішіндес нуклеациялық өсу орталықтарының орташа радиусын 15 мкм-ден 8 мкм-ге дейін кішіреюіне алып келеді.

### 3.2.3 Индийдің [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтығындағы кристалдану кинетикасы

Индийдің [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] иондық сұйықтықтан электртұну барысындағы кристалдану, нуклеация сатысы хроноамперометрия әдісімен зерттелініп, сәйкес хроноамперограммалар алынды.



Сурет 51 – 0,1 моль/л  $[\text{Inbet}_3][\text{Tf}_2\text{N}]_3$  комплексті тұзы бар  $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$  иондық сұйықтықта, әртүрлі потенциал мәнінде түсірілген индийдің электртұну хроноамперограммалары

Электрод потенциалы  $-0,40$  В мәнінде индийдің электртұнуы жүрмейтіні, катодтық ток тіркелмейтіні анықталды. Электрод потенциалын катодтық аймаққа қарай  $100$  мВ-қа жылжытқанда, яғни  $-0,50$  В потенциалда индийдің шыны көміртек бетінде тотықсыздануы орын алып, хроноамперограммада шың, экстремум нүктесі пайда болды ( $j_{max} = -3,20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $t_{max} = 1,75$  с). Мұндай экстремумның пайда болуы электрод бетінде жаға фазаның түзілгенін білдіреді, сонымен қатар электрод бетінде индий қабатының пайда болғанын хроноамперометриялық өлшеуден кейін электрод беті ақ, жылтыр индий қабатымен қапталғанынан көруге болады.

$[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$  иондық сұйықтықтан индийдің электрхимиялық тотықсыздану хроноамперограммаларының  $j_{max}$ ,  $t_{max}$  нүктелерін пайдаланып, нуклеация сатысының кинетикалық сипаттамалары есептелінді және келесі кестеде мәндері келтірілген.

Кесте 18 – Әртүрлі потенциал мәні үшін есептелінген нуклеация жылдамдығы-  $AN$ , нуклеация тығыздығы-  $N$  мен  $r_{av}$  мәндері

$E, \text{ В}$	$j_{max}, \text{ mA cm}^{-2}$	$t_{max}, \text{ с}$	$AN, 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$N_s, 10^5 \text{ cm}^{-2}$	$r_{av}, \mu\text{m}$
-0,5	0,226	1,75	1.02	15.21	12.1
-0,6	0,383	1,54	5.23	38.12	8.5
-0,7	0.482	1,42	18.56	96.52	3.6
-0,8	0.644	1,06	67.41	201.31	1.2
-0,9	0.856	0,71	210.85	482.47	0.3

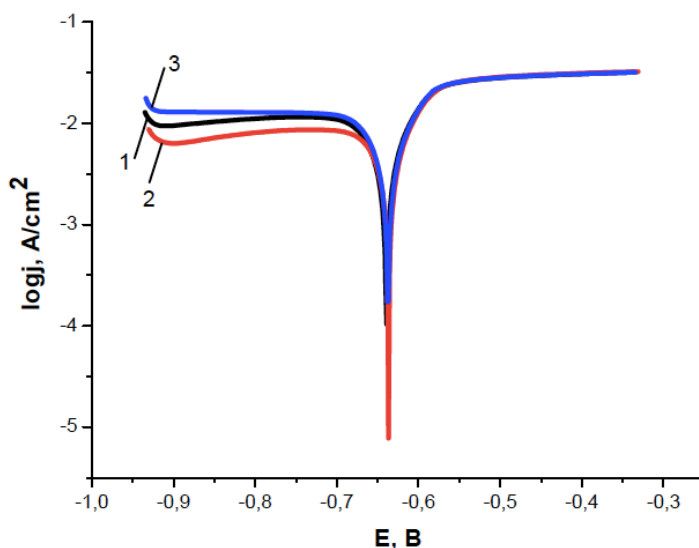
Кестеде көрсетілген нуклеация процесінің кинетикалық сипаттамаларының мәндерінен иондық сұйықтықта тұндырылған индий қабаты морфологиясының сулы электролиттерге қарағанда біршама тығыз екендігін көреміз. Дегенмен, иондық сұйықтықтан индийді электрхимиялық тұндыру жылдамдығы – шекті ток мәні сулы ерітінділермен салыстырғанда біршама төмен болғандықтан бұл өнімділікке кері әсер етеді.

### 3.3 Индийдің анодтық еру жылдамдығына әртүрлі факторларың әсері

#### 3.3.1 Қаралтым индий анодтарының иондану жылдамдығына электролит құрамының әсері

*Электролит құрамы мен рН әсерін зерттеу*

Индийдің анодтық еру жылдамдығы электролит құрамына, яғни анион табиғатынан бастап ерітінді құрамындағы органикалық қоспаларға дейін, ерітінді рН-на тәуелді болатыны белгілі. Индийдің иондану процессіне рН әсері мен галогенид ион әсерінің, соңғының анодтық реакция жылдамдығына әсерін бағалау үшін электролит құрамы мен рН мәнін өзгерте отырып индий электродының поляризациялық қисықтары алынды. Төменде 1 моль/л натрий хлориді фондық электролитіндегі 0,1 моль/л индий перхлораты ерітіндісінің әртүрлі рН-тағы жартылай логарифмдік поляризациялық қисықтары көрсетілген (сурет-52).



1 – рН=1,5; 2 – рН=2,0; 3 – рН=2,5;

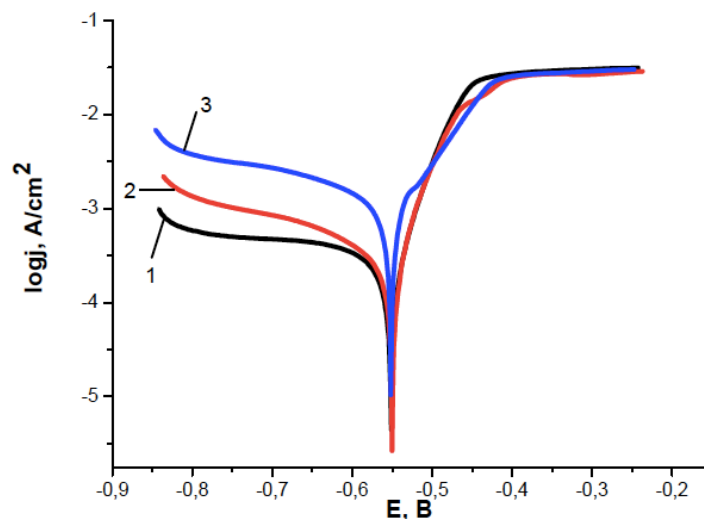
Сурет 52 – Ин-2 маркалы индий электродының перхлоратты хлоридтік электролитте, 25°C температурада, әртүрлі рН мәнінде түсірілген поляризациялық қисығының жартылай логарифмдік түрі,  $\log j - E$  тәуелділігі

Индий электродының жартылай логарифмдік поляризациялық қисығынан ерітіндінің рН мәнінің поляризациялық қисықтың анодтық тармағына қарағанда катодтық тармаққа ерітінді қышқылдығының әсері көбірек екендігін байқаймыз. Бұлай болуының себебі, жалпы катодтық ток индийдің электрохимиялық тотықсыздану тоғынан ғана емес сутектің түзілу, сутек иондарының электронды қосып алып адсорбцияланған сутек атомына айналу тоғының қосындысынан тұратынын көрсетеді. Олай деуімізге шекті катодтық ток пен рН арасында корреляцияның байқалуы себеп бола алады. Ерітінді құрамындағы индий иондарының концентрациясы тұрақты болғандықтан шекті токқа қосатын индий

парциалды тоғының үлесі тұрақты болып табылады, әрі жоғары, ал шекті катодтық токтың азғантай артуы,  $\log j - E$  тәуелділігінде бейнеленгендей, тек сутек иондарының концентрациясының артуымен, яғни рН кемуімен ғана түсіндіріледі [171].

Жоғарыдағы суреттегі  $\log j - E$  тәуелділігінің анодтық тармағының ерітінді рН-на тәуелсіздігі, еш өзгеріссіз қалуы, сутек иондарының анодтық реакцияға тікелей қатыспайтындығының дәлелі десек те болады. Бірақ бұл, электролит қышқылдығының анодтық реакцияға мүлдем әсері жоқ дегенді білдірмейді, егер ерітінді рН-ы үштен жоғары болатын болса анод беті пассивтеніп, индий электроды анодтық поляризациялау кезінде гидроксид не оксидтік қабатпен қапталатыны белгілі. Бұл тәуелділікті негізге ала отырып келесі қорытындыға келуге болады, ерітіндідегі хлорид ионының концентрациясы тұрақты, ерітінді рН-ы анод бетінде пассивті қабаттың түзілуіне жол бермеуге жеткілікті болғандықтан рН мәні 1,5 – 2,5 аймағында перхлоратты хлоридтік электролитте анодтық реакцияның поляризациялық кедергісі тұрақты.

Таза перхлораттық электролитте индийдің разряд-иондану поляризациялық қисығы, перхлоратты хлоридтік ерітіндідегі индий электродының поляризациялық қисығынан азғантай ерекшеленетінін көреміз (сурет-53).



1 – рН=1,5; 2 – рН=2,0; 3 – рН=2,5;

Сурет 53 – Ин-2 маркалы индий электродының перхлораттық электролитте, 25°C температурада, әртүрлі рН мәнінде түсірілген поляризациялық қисығының жартылай логарифмдік түрі,  $\log j - E$  тәуелділігі

Перхлораттық электролитте түсірілген индий электродының поляризациялық қисығынан, катодтық тармақпен қоса анодтық тармақтың да ерітінді рН-на байланысты өзгередінін көреміз. Перхлоратты хлоридтік электролитке қарағанда



таза перхлораттық электролитте катодтық токтың сутек иондарының концентрациясына тәуелділігі айқын көрінеді, рН төмендеген сайын катодтық тармақтағы ток тығыздығының аруын байқаймыз.

Поляризациялық қисықтың анодтық тармағының екі бөлікке бөлінетінін және ол бөліктердегі ток тығыздығының потенциалға тәуелді өзгерісі рН мәніне бағынатынын аңғару қиындық тудырмайды. Анодтық тармақтың бұлай бөлшектелуі перхлораттық электролиттердегі индийдің анодтық еру реакциясының сатылы жүретінін меңзейді. Олай болу себебі, ерітінді құрамына тәуелді электрод бетінде орын алатын анодтық еру процесінің сатылай жүзеге асуы мен күрделілігінде жатыр. Колотыркин Я.М. зерттеулеріне сәйкес метал атомдарының анодтық еру реакциясы күрделі болып табылады, әрі электролит құрамындағы бөлшектердің электродтың беткі қабатындағы металл атомдарымен химиялық немесе адсорбциялық – химиялық әсерлесу орын алуы мүмкін. Бұндай әсерлесулер, электрхимиялық саты, яғни заряд алмасу актісінен кейін немесе дейін, басқаша айтқанда ілгерінді не кейін жүретін химиялық реакция есебінен, анодтық еру нәтижесінде пайда болған металл ионы мен ерітінді компоненті арасында тұрақты комплекстердің, не аралық қосылыстардың түзілуін туындатады. Электрод/электролит шекарасында орын алатын осындай процестер электродтық реакция барысын күрделендіріп, қиындатады. Металл бетінде адсорбцияланған бөлшек, қосылыс анодтық еру жылдамдығын жоғарылата да, кеміте де алады. Бұл электрод бетінде адсорбцияланған бөлшек пен сольватталған металл ионы, не металл атомы арасында пайда болатын байланыс беріктілігіне байланысты анықталады. Таза перхлораттық электролит пен перхлоратты хлоридтік электролитте индийдің анодтық тотығу жылдамдығындағы мұндай айырмашылық, хлор ионының индийдің анодтық еруін ынталандыру, активациялық қабілет көрсетуін, хлор ионының индийдің иондануындағы ролін айқындайды. Перхлоратты электролитте индий (III) иондары гексааквакомплекс түрінде жүрсе, хлоридті электролитте  $\text{Cl}^-$  анион электрод бетіне берік адсорбцияланып, кейін индийдің хлоридтік комплекстерінің түзілуіне алып келеді. Ал таза перхлораттық электролитте перхлорат анионның мұндай комплекс түзу қабілетін көрсетпейтіндіктен, анодтық еру нәтижесінде түзілген индий иондары тек гексааквакомплекс түрінде ғана болады. Анодтық тармақтың екіге бөлініп, толқынның пайда болуы индийдің еруінің сатылы жүретінін, индийдің аралық валентті иондарының бұл электролитте тұрақтырақ болатынын көрсетеді. Ерітінді рН-ын 2,5-тен 1,5-ке төмендеткенде толқынның жойылуын, электродтың беткі аймағында индийдің төмен валентті адсорбцияланған гидроксокомплекстерінің түзілуімен байланыстыруға болады. Индийдің гидроксокомплекстерінің таралу диаграммасынан білетініміздей ерітінді  $\text{pH} > 2,5$  болса  $\text{In}(\text{OH})^{2+}$  не  $\text{InOH}$  пен  $\text{In}(\text{OH})^+$  түзіле бастайды. Бұл аралық қосылыстар ары қарай анодтық тотығып үш валентті

индий ионына не комплекстеріне айналады және гидроксокомплекстердің түзілуі тікелей электродтың беткі қабатындағы электролит қышқылдығына тәуелді.

Электролит құрамы мен ерітінді қышқылдығының индийдің анодтық еру жылдамдығына әсерін бағалау мақсатында поляризациялық кедергі ( $R_p$ ) мен алмасу ток тығыздығының ( $j_0$ ) мәндері есептелініп, келесі кестеде көрсетілген (Кесте-19).

Кесте 19 – Индий электродының хлоридтік, перхлораттық және перхлоратты хлоридтік электролиттерде өлшенген тәжірибелік поляризациялық қисықтарын пайдаланып анықталған алмасу ток тығыздығының -  $j_0$  мәндері

Электролит	$j_0, 10^{-6} \text{ A/cm}^2$		
	pH=1,5	pH=2,0	pH=2,5
0,1M $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$	0,8	1,2	20,0
0,1M $\text{InCl}_3 + 1\text{M NaCl}$	105,7	115,9	164,4
0,1M $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaCl}$	169,7	119,1	183,8

Кестеде келтірілген алмасу ток тығыздықтарының мәнін салыстыратын болсақ, жалпылама алғанда ерітінді pH төмендеуімен алмасу ток тығыздығының артуын көреміз. Сонымен қоса, перхлоратты электролитке қарағанда хлоридті электролитте  $j_0$  мәні едәуір, жүздеген есе, артық болуы жоғарыда айтылған хлорид ионның индийдің анодтық еруін жылдамдатуы жайындағы тұжырымды растайды десек те болады.

Сонымен қатар, ерітінді қышқылдығы мен анион табиғатының индийдің анодтық еруіне әсерін поляризациялық кедергі мәніне қарап та білуге болады. Сәйкес электролиттердегі индийдің электродының поляризациялық кедергісінің мәндері келесі кестеде көрсетілген (кесте-20).

Кесте 20 – Индий электродының хлоридтік, перхлораттық және перхлоратты хлоридтік электролиттерде өлшенген тәжірибелік  $\log j - E$  қисықтары негізінде анықталған поляризациялық кедергі -  $R_p$  мәндері

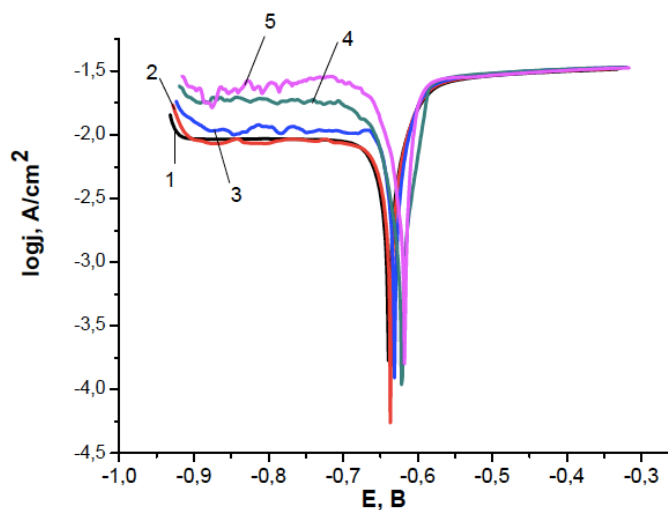
Электролит	$R_p, \text{ Ом см}^2$		
	pH=1,5	pH=2,0	pH=2,5
0,1M $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$	10k $\Omega$ *	7k $\Omega$ *	0,4k $\Omega$ *
0,1M $\text{InCl}_3 + 1\text{M NaCl}$	79,2	72,3	51,0
0,1M $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaCl}$	49,4	70,2	45,6

Әр түлі электролиттердегі поляризациялық кедергі мәнін салыстыратын болсақ, ең жоғарғы кедергі мәні перхлоратты электролитке сай келетін көреміз, бұл перхлоратты электролитте өзге ерітінділерге қарағанда индийдің анодтық еруі

біршама баяу екендігін көрсетеді. Ерітінді рН-ның поляризациялық кедергі мәніне әсері таза хлоридтік және таза перхлораттық электролиттерде айқын байқалса, яғни рН артқан сайын поляризациялық кедергі жоғарыласа, перхлоратты хлоридтік аралас электролитте бұл әсер айқын емес және аталған тәуелділіктің сақталмайтынын көреміз. Перхлоратты хлоридтік электролитте поляризациялық кедергі мен рН мәндерінің арасында ең төменгі және жоғарғы мәндер үшін тәуелділік сақталса, ал ортаңғы мәннің бұл тәуелділіктен тысқары қалып қоянын аңғарамыз.

#### *Температура әсерін зерттеу*

Электродтық процесс жылдамдығына әсер ететін параметрлердің бірі температура болғандықтан, индийдің анодтық еруіне температуралық режимнің тигізетін ықпалын зерттемеу жұмыстың толыққандылығына нұқсан келтіреді деуге де болады. Олай болса, хлоридтік, перхлораттық, перхлоратты хлоридтың электролиттерде индийдің иондану процессіне температураның әсері 30°C - 70°C аралығында индий электродының аталған ерітінділердегі поляризациялық қисықтарын түсіру арқылы зерттелінді (сурет-54, 55 және 56).

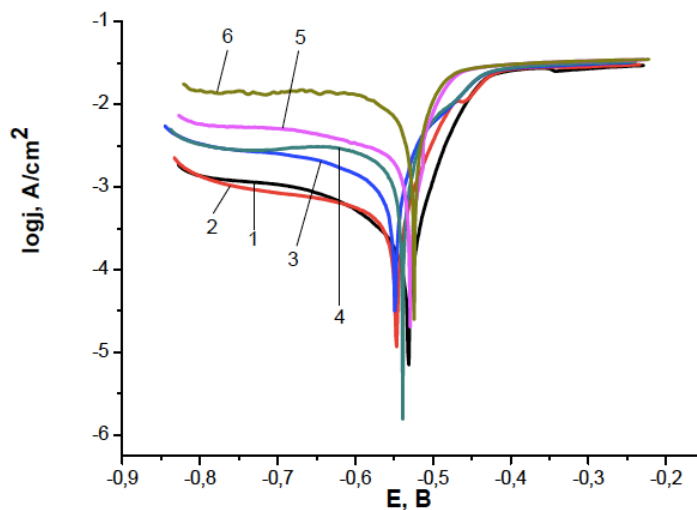


1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C;

Сурет 54 – Индий электродының хлоридтік электролитте, әртүрлі температурада түсірілген поляризациялық қисығының жартылай логарифмдік түрі,  $\log j - E$  тәуелділігі

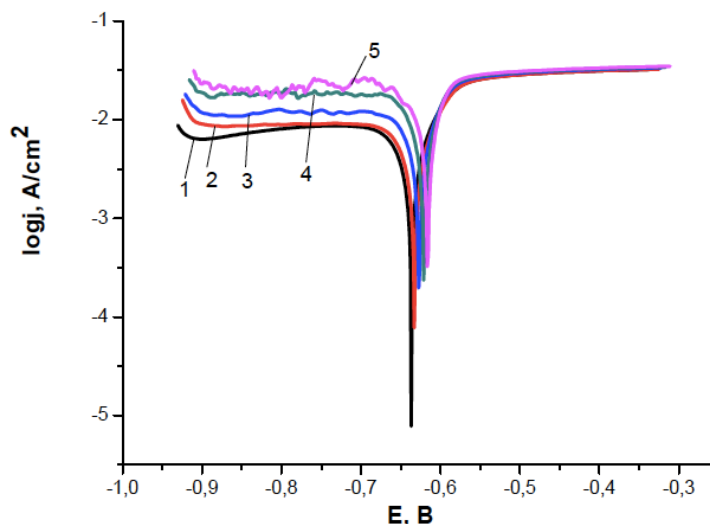
Жоғарыдағы суретте көрсетілген, хлоридті электролиттегі индий электродының поляризациялық қисықтарынан температураның анодтық та, катодтық та реакциялардың жылдамдықтарына әсер ететінін көреміз. Қисықтың катодтық тармағындағы дірілдің, толқынның пайда болуы жоғары температураларда сутек түзілу реакциясының қарқындай түсетінін айқындайды.

Перхлораттық және перхлоратты хлоридтік аралас электролиттердегі индий электродының поляризациялық қисықтарынан, жоғарыда аталған белгілердің байқалатынын және температура анодтық реакцияның жылдамдығына оң әсер етіп, индийдің анодтық еруін жылдамдататынын көруге болады (сурет -55, 56).



1 – 25°C; 2 – 30°C; 3 – 40°C; 4 – 50°C; 5 – 60°C; 6 – 70°C;

Сурет 55 – Индий электродының перхлораттық электролитте, әртүрлі температурада түсірілген поляризациялық қисығының жартылай логарифмдік түрі,  $\log j - E$  тәуелділігі



1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C;

Сурет 56 – Индий электродының перхлоратты хлоридтік аралас электролитте, әртүрлі температурада түсірілген поляризациялық қисығының жартылай логарифмдік түрі,  $\log j - E$  тәуелділігі

Аралас электролит пен хлоридтік электролитке қарағанда таза перхлораттық электролитте электродтық процесс жылдамдығына температураның әсері айқын байқалады. Бұл, өзге екі электролитке қарағанда перхлоратты электролитте электродтық реакцияның лимиттеуші сатысы электрохимиялық саты, яғни заряд алмасу сатысы болуы мүмкін, - деген ой салады. Олай болса, бұл тұжырымның анығына жету үшін, біріншіден поляризациялық кедергі мен алмасу ток тығыздығының мәндері әр температура үшін есептеп анықтау қажет; екіншіден, табылған алмасу тоғы мәндерін қолданып электродтық реакцияның активтену энергиясы мәнін есептеу керек. Алмасу тоғы тығыздығы мен поляризациялық кедергінің мәндері зерттеуге алынған электролиттер: ХЭ, ПЭ және ПХЭ үшін әт үрлі температураларда анықталып келесі кестелерде көрсетілген (кесте-21, 22).

Кесте 21 – Индий электродының хлоридтік, перхлораттық және перхлоратты хлоридтік электролиттерде өлшенген тәжірибелік  $\log j - E$  қисықтары негізінде анықталған поляризациялық кедергі -  $R_p$  мәндері

$T, ^\circ\text{C}$	$R_p, \text{ Ом см}^2$		
	ХЭ	ПЭ	ПХЭ
30	89,8	4kΩ*	70,3
40	68,0	1,4kΩ*	62,0
50	60,7	613,7	37,2
60	48,1	565,1	33,0
70	34,7	60,2	27,4

Кестеде келтірілген, сызықтық вольтамперометриялық зерттеулер негізінде есептелінген поляризациялық кедергі мәндерінің барлық электролиттер үшін температураның артуымен  $R_p$  кемитінін көреміз. Яғни, температураның жоғарылауы индийдің анодтық еруін жылдамдататыны сөзсіз. Сонымен қатар, ең жоғарғы поляризациялық кедергі мәндері перхлораттық электролитке тән екендігін айта кеткен жөн.

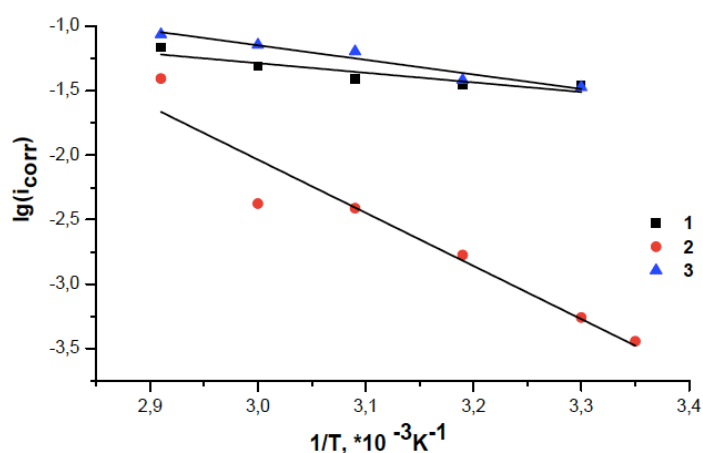
Кесте 22 – Индий электродының хлоридтік, перхлораттық және перхлоратты хлоридтік электролиттерде өлшенген тәжірибелік поляризациялық қисықтарын пайдаланып анықталған алмасу ток тығыздығының -  $j_0$  мәндері

$T, ^\circ\text{C}$	$j_0, 10^{-6} \text{ А/см}^2$		
	ХЭ	ПЭ	ПХЭ
30	93,2	1,9	119,1
40	123,2	5,9	135,2
50	138,1	13,6	224,8

Кесте 22 жалғасы

$T, ^\circ\text{C}$	$j_0, 10^{-6} \text{ A/cm}^2$		
	ХЭ	ПЭ	ПХЭ
60	174,0	14,8	253,8
70	241,4	139,0	305,9

Жоғарыдағы кестеде берілген алмасу ток тығыздықтары мәнін қолдана отырып зерттелген электролиттердегі электродтық реакцияның активтену энергиясы есептелінді. Активтену энергиясының мәнін есептеу үшін қажет  $\log(j_0) - T^{-1}$  тәуелділіктері тұрғызылды және келесі суретте көрсетілген.



1 – ХЭ, 2 – ПЭ, 3 – ПХЭ

Сурет 57 – Хлоридтік, перхлораттық және перхлоратты хлоридтік аралас электролиттерде есептелінген алмасу тоғы тығыздығының логарифмінің температураның кері мәніне тәуелділіктері

Жоғарыдағы суреттен  $\log(j_0) - T^{-1}$  тәуелділігінің сызықты екенін көреміз. Олай болса, келесі теңдеу негізінде, осы сызықты тәуелділіктің бұрыштық коэффициентінің мәнінен, яғни түзу сызықты тәуелділіктің көлбеу бұрышының тангенсінен электродтық реакцияның активтену энергиясы мәнін есептеуге болады [171].

$$\lg(j_0) = B - \frac{E_a}{2,3RT} \quad (30)$$

$\lg(j_0) - T^{-1}$  сызықтық тәуелділігінің көлбеу бұрышының тангенсінен есептелінген активтену энергиясының мәндері хлоридтік электролит үшін 19,6 кДж/моль, перхлоратты хлоридтік электролит үшін 21,8 кДж/моль, ал таза перхлораттық электролит үшін 73,3 кДж/моль құрайтыны анықталды. Активтену энергиясының мәніне қарап электродтық реакцияның лимиттеуші сатысын

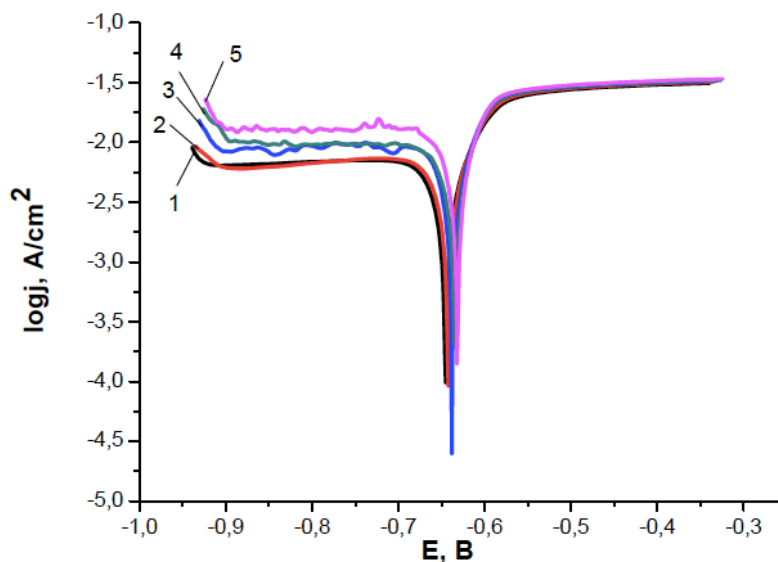
анықтауға болады, егер активтену энергиясының эффективті мәні 8-25 кДж/моль аралығында болса реакция диффузиямен шектелген деп есептелінсе,  $E_a$  мәні 40-120 кДж/моль аралығында болса реакция заряд тасымалданумен шектелген деп есептелінеді. Олай болса, индийдің анодтық еру реакциясының жылдамдығы хлоридтік пен перхлоратты хлоридтік электролиттерде масса тасымалдану жылдамдығымен, ал таза перхлоратты электролиттерде заряд тасымалдану сатысының жылдамдығымен анықталады.

#### *Депрессорлық қоспа әсерін зерттеу*

Индий электродын түрлендірудің басты мақсаты анод құрамындағы қоспа металдарды висмутпен төмен термодинамикалық активтілікке ие қосылыстарға, сәйкесінше анодтық еру кезінде электрхимиялық белсенділігі төмен қосылыстарға айналдыру болып табылады.

Индийді электрхимиялық рафинирлеуде қолданылатын Ин-2 маркалы индий анодының құрамындағы қоспа металдардың мөлшерін азайту мақсатында қаралтым индийге тазалығы жоғары висмут барлық қоспа массасынан бес, жеті жарым және он есе артық етіп қосылып, түрлендірілген индий электроды (In-Bi) дайындалған болатын.

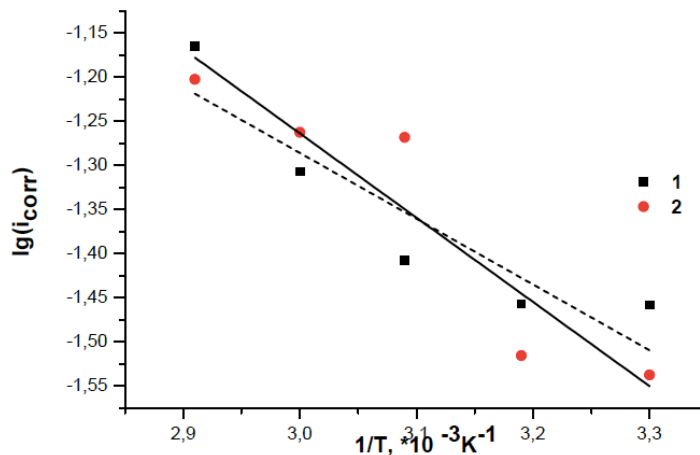
Депрессорлық қоспа – висмуттың индийдің анодтық еруіне әсерін зерттеу мақсатында In-Bi түрлендірілген электродтың ХЭ, ПЭ және ПХЭ электролиттердегі поляризациялық қисықтары түсіріліп (сурет-58), сәйкесінше алмасу токтарының мәні әртүрлі температуралар үшін есептелінді.



1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C;

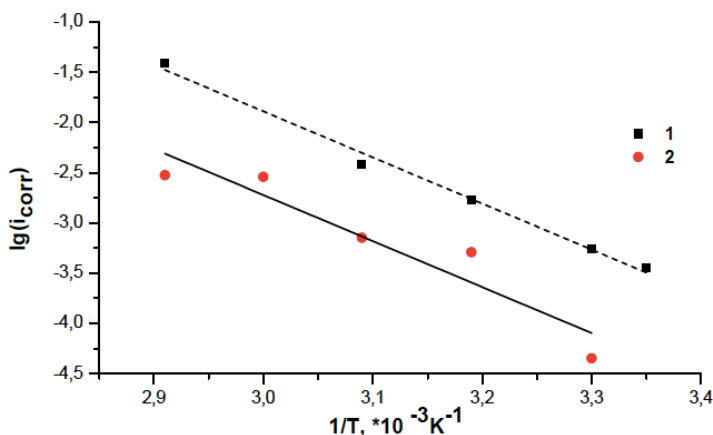
Сурет 58 – Түрлендірілген индий электродының (In-Bi) хлоридтік электролитте, әртүрлі температурада түсірілген жартылай логарифмдік поляризациялық қисығы

Хлоридті электролиттегі түрлендірілген индий электродының, яғни In-Vi электродының поляризациялық қисығынан анодтық және катодтық аймақтағы ток тығыздықтарының Ин-2 маркалы индийден жасалған электродпен салыстырғанда болымсыз жоғары екендігін көреміз. Бұл эффект висмут депрессантының индийдің анодтық еруі жылдамдығының артуына өз әсерін тигізіп, активтену энергиясын төмендетуі мүмкін дегенді білдіреді. Сол себепті, In-Vi электроды үшін  $\lg(j_0) - T^{-1}$  тәуелділіктері тұрғызылып, активтену энергиясы есептелінді (сурет-59, 60 және 61).



1 – In электрод, 2 – In-Vi электрод

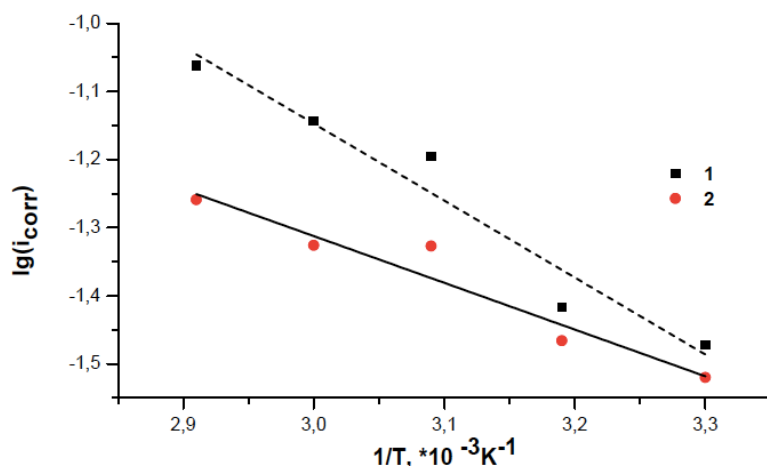
Сурет 59 – Индий және In-Vi электроды үшін хлоридтік электролиттегі алмасу тоғы тығыздығының логарифмінің температураның кері мәніне тәуелділігі



1 – In электрод, 2 – In-Vi электрод

Сурет 60 – Индий және In-Vi электроды үшін перхлораттық электролиттегі алмасу тоғы тығыздығының логарифмінің температураның кері мәніне тәуелділігі





1 – In электрод, 2 – In-Bi электрод

Сурет 61 – Индий және In-Bi электроды үшін перхлоратты хлоридтік электролиттегі алмасу тоғы тығыздығының логарифмінің температураның кері мәніне тәуелділігі

Түрлендірілген In-Bi электродының хлоридтік, перхлораттық және перхлоратты хлоридтік электролиттердегі  $\lg(j_0) - T^{-1}$  тәуелділіктері барлық жағдайда сызықтық табиғатқа ие екендігі көрінеді. Сызықты тәуелділіктің корреляция коэффициентінің жоғары, яғни  $R^2 > 0,95$  болғандықтан (тек хлоридті электролитте In-Bi электроды үшін  $R^2$  мәні 0,95-тен төмен, бірақ сызықтылық сақталады), жоғарыда келтірілген (1) – теңдеу негізінде активтену энергиясы мәнін есептеуге мүмкіндік берді (кесте-23).

Кесте 23 – Индий және In-Bi электроды үшін хлоридтік, перхлоратты хлоридтік және перхлораттық электролиттердегі активтену энергиясының мәндері

Электролит	$E_a$ , кДж/моль	
	Индий электроды	Түрлендірілген In-Bi электроды
ХЭ	19,63	18,38
ПХЭ	21,82	13,23
ПЭ	73,30	88,36

Қорытындылай келе түрлендірілген In-Bi электродында индийдің анодтық еруі жеңілірек жүретінін, реакция жылдамдығы индий электродымен салыстырғанда жоғары екендігін, активтену энергиясының мәндерін салыстыру негізінде айта аламыз. Бірақта, таза перхлоратты электролитте In-Bi электроды

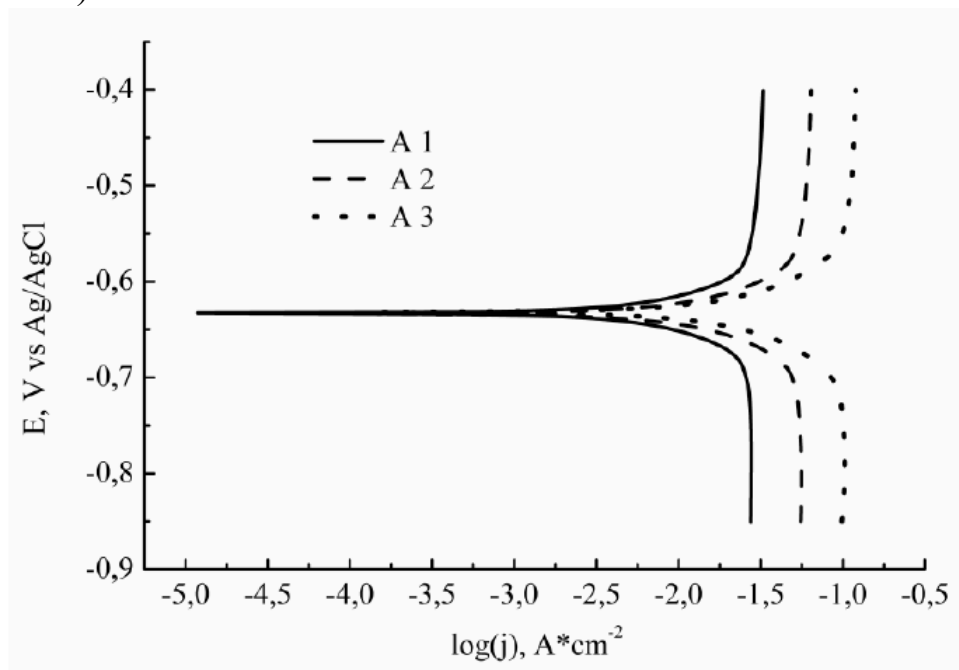
үшін активтену энергиясы мәні шамамен 15 кДж/моль-ге артық екендігін айта кеткендігіміз жөн.

### **3.3.2 Индийдің анодтық еру жылдамдығына депрессорлық қоспа – висмут әсері**

Металдарды электрхимиялық рафинирлеу әдісі өзінің қарапайымдылығы мен арзандығының арқасында әлі күнге дейін адамзат игілігіне пайдаланып келе жатқан гидроэлектрметаллургиялық әдістердің бірегейі. Шығынның мөлшерін анықтайтын негізгі технологиялық көрсеткіштердің біреуі меншікті электр энергиясы шығыны десек, осы энергия шығыны өз кезегінде электролизердің тәжірибелік кернеуіне тура пропорционал. Электролизердегі тәжірибелік кернеу электрхимиялық рафинирлеуде өзге электрхимиялық экстракция, гальваникалық қаптау мен анодтау, органикалық және бейорганикалық заттардың электрхимиялық синтезі сияқты өндірісте қолданылатын электролизерлердегі кернеу мәнінен әлде қайда төмен болады. Көп жағдайда анод пен катод ретінде бір материал қолданылатындықтан электрхимиялық реакциялардың асқын кернеу мәндері тым жоғары емес, одан қарағанда өткізгіш кедергі, электролит кедергісіне кететін кернеу төмендеуі біршама артық болады. Электролит кедергісі, кері түсінікте меншікті өткізгіштігі тікелей ерітінді құрамына тәуелді екені белгілі. Индийді электрхимиялық рафинирлеуде көбінесе, қазіргі таңға дейін сулы электролиттер қолданылып келгендіктен мұндай электролиттердің электр өткізгіштігі органикалық электролиттер немесе иондық сұйықтықтарға (бұл жерде балқыманы ескермегенде, тек органикалық иондық сұйықтықтар айтылып тұр) әлде қайда жоғары екені мәлім. Бұл еңбекте, индийдің электрхимиялық рафинирлеуі сулы хлоридтік электролитте (фондық электролит 2 моль/л натрий хлориді) жүргізілгендіктен электрөткізгіштік жоғары екендігі айтпаса да түсінікті. Сонымен, электролизердің практикалық құраушысының негізгі құраушылары анодтық және катодтық реакциялардың асқын кернеуі екендігін ескерсек, анодтық реакцияның асқын кернеу мәніне, жалпы алғанда индийдің анодтық еру реакциясының жылдамдығына анод құрамының әсерін, нақты висмут депрессорлық қоспасының әсерін зерттеу маңыздылығы осыдан туындайды [172].

Индийдің анодтық еруі перхлораттық немесе сульфаттық электролиттермен салыстырғанда хлоридтік ерітінділерде жеңіл жүретіні белгілі. Бұл хлорид анионның индийдің анодтық реакциясын активтеу, басқаша айтқанда поляризациялық кедергіні төмендету қабілетімен байланысты. Анодтық реакция жылдамдығына еріткіш табиғаты мен электролит құрамындағы компоненттер әсерінен бөлек анод материалының өзі, яғни құрамы да әсер етуі мүмкін. Мысалы материалдардың коррозиясын тежеу үшін легирлеу, аз мөлшерде депрессорлық қоспа қосу амалдары тәжірибеде кең қолданыс тапқан. Кей жағдайда депрессорлық қоспа жоғарыда айтылғаннан өзгеше, тіпті кері әсер көрсетіп анодтық еруді

жылдамдатуы да мүмкін (оған мысал және бұл тұжырым әдеби шолуда келтірілген). Сол себепті, анод құрамына қосылған висмут мөлшері индий құрамындағы қоспа мөлшерінен бес және он есе жоғары, түрлендірілген А2 және А3 анодтарының иондану реакциясын зерттеу мақсатында поляризациялық қисықтар өлшеніп алынды (сурет-62).



Сурет 62 – Ин-2 маркалы индийден жасалынған А1 аноды мен түрлендірілген А2 және А3 анодтарының 0,5М InCl<sub>3</sub> + 2М NaCl ерітіндісіндегі жартылай логарифмдік поляризациялық қисықтары, поляризация жылдамдығы 5 мВ/с, температура 25<sup>0</sup>С

Қаралтым индий анодының құрамындағы қоспаларды электрхимиялық белсенділігі төмен интерметаллидтер күйіне айналдыру үшін қосылған висмут депрессанты мөлшері индийдің анодтық еруіне әсер ететінін жоғарыдағы поляризациялық қисықтан көруге болады. Анодты түрлендіру мақсатында қосылған висмут қаралтым индий құрамындағы ең көп металл мырыш (себебі қаралтым индий мырыш өндірісінің шаңдарынан бөлініп алынады) және қиын тазартылатын таллий сияқты металдармен берік байланыс түзіп Bi-Zn және Bi-Tl интерметаллидтеріне айналатынын Bi-Zn және Bi-Tl жүйелерінің бос Гиббс энергиясы өзгерісі мәндерін Bi-In интерметаллидінің  $\Delta G$  мәнімен салыстыру арқылы көз жеткізуге болады [119].

А1, А2 және А3 анодтарының поляризациялық қисықтарын салыстыру нәтижесінде индий аноды құрамындағы висмут мөлшері артқан сайын индийдің анодтық еру ток тығыздықтарының артатынына көз жеткізуге болады. Бірақ, индий

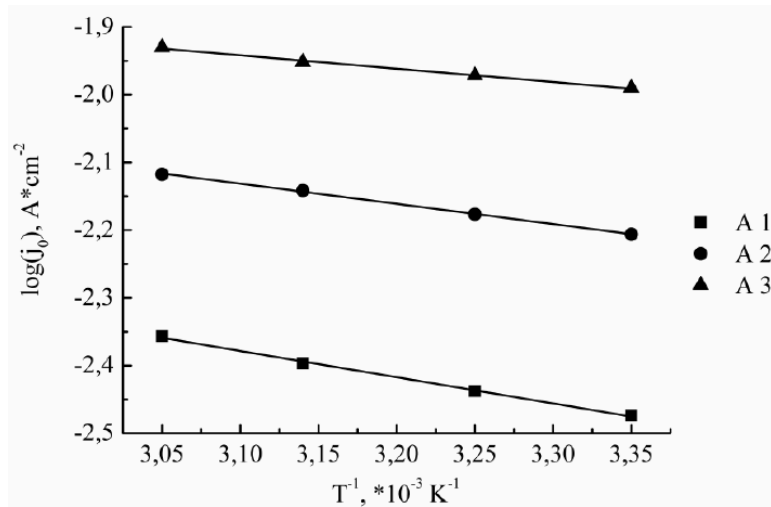
аноды құрамындағы висмут мөлшері тепе-теңдік потенциал мәніне әсер етпейтінін көреміз.

Көрсетілген поляризациялық қисықтардан поляризациялық кедергі, алмасу тоғы тығыздығы мен анодтық реакцияның Тафель тұрақтысы есептелінді және келесі кестеде көрсетілген.

Кесте 24 – Түрлендірілген индий анодтары мен қаралтым индий анодтарының анолтық еру реакциясының параметрлері, алмасу тоғы тығыздығы ( $j_0$ ), поляризациялық кедергі ( $R_p$ ) мен анодтық реакцияның Тафель тұрақтысы ( $b_a$ ) мәндері

Анод	$j_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>	$b_a$ , мВ/дек
A1	19,98	1,84	189
A2	67,86	1,11	231
A3	103,24	0,72	293

Кестеден көріп тұрғанымыздай индий анодымен А1 салыстырғанда түрлендірілген анодтарда А2, А3 алмасу тоғының мәні әлдеқайда жоғары және түрлендірілген анод құрамындағы висмут мөлшеріне тура пропорционал артуда. Сәйкесінше, индий анодына қосылған висмут мөлшері жоғары болған сайын поляризациялық кедергінің мәні кеміп процесс жылдамдайтынын байқаймыз. Кестеде берілген анодтық реакцияның Тафель тұрақтысы мәні Баттлер-Фольмер теңдеуі бойынша заряд тасымалдану коэффициентіне ( $\alpha$ ) тура пропорционал екендігін білеміз. Ал заряд тасымалдану коэффициенті баяу заряд тасымалдану теориясы (БЗТТ) бойынша реакцияның активтену энергиясына тәуелді, Баттлер-Фольмердің БЗТ теориясы бойынша  $\alpha$  мәні активтену энергиясы мен асқынкернеу арасында түзу тәуелділіктің коэффициенті, бірақ бұл тұжырымның тәжірибеде толық орындала бермейтінін академик Александр Наумович Фрумкин 1932 жылы өзінің мақаласында дәлелдеп, Баттлер-Фольмер теңдеуіне адсорбцияның әсерін түсіндіретін өзгерту енгізген болатын. Сонымен, кестеде келтірілген  $b_a$  мәнін негізге ала отырып, анод құрамына висмутты депрессорлық қоспа ретінде қосу индийдің анодтық еруін жеңілдететінін айта аламыз [172]. Бұл тұжырымды нақтылау мақсатында әртүрлі температурада анықталған алмасу тоғы мәндерін қолданып реакцияның активтену энергиясы мәні келесі тәуелділік негізінде есептелген болатын (сурет-63).



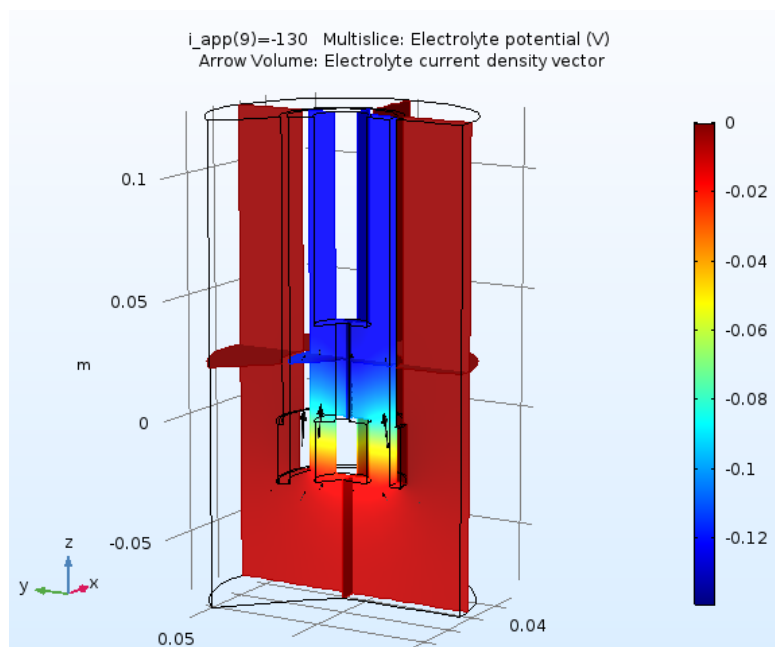
Сурет 63 – Ин-2 маркалы индийден жасалынған А1 аноды мен түрлендірілген А2 және А3 анодтарының 0,5М InCl<sub>3</sub> + 2М NaCl ерітіндісіндегі алмасу тоғы тығыздығы логарифмінің температураның кері мәніне тәуелділігі

Жоғарыдағы алмасу тоғы тығыздығы логарифмінің температураның кері мәніне тәуелділігінен А1, А2 және А3 анодтарына сәйкес индийдің анодтық еру реакциясының активтену энергиясы мәні есептелінді және сәйкесінше, келесі мәндерді 7,3 кДж/моль, 5,6 кДж/моль және 3,7 кДж/моль құрайды.

Анықталған активтену энергиясы мәндерін және анодтық реакцияның Тафель тұрақтысы мәндері негізінде жоғарыда айтылған тұжырымның дұрыстығын, висмут индийдің анодтық еруін жеңілдететінін айта аламыз. Сонымен, поляризациялық зерттеу нәтижесінде индийдің анодтық еру реакциясының асқынкернеу міндері Ин-2 маркалы индийден жасалынған А1 анод пен түрлендірілген А2 және А3 анодтары үшін келесі қатармен сипатталатыны анықталды:  $\eta_{A1} > \eta_{A2} > \eta_{A3}$ .

### 3.4 Электрхимиялық рафинирлеу электролизерінің құрылысын COMSOL Multiphysics-ті қолданып оңтайландыру

Тәжірибелік бөлімде келтірілген индийді электрхимиялық рафинирлеу электролизерінің симуляциялық моделін қолданып, электролизердегі потенциалдың таралуы токтың үшіншілік таралу тендеуін қолданып,  $i_{app}$  – катодқа берілген ток тығыздығы мәні –  $130 \text{ A/cm}^2$  үшін есептелінді (сурет – 64).

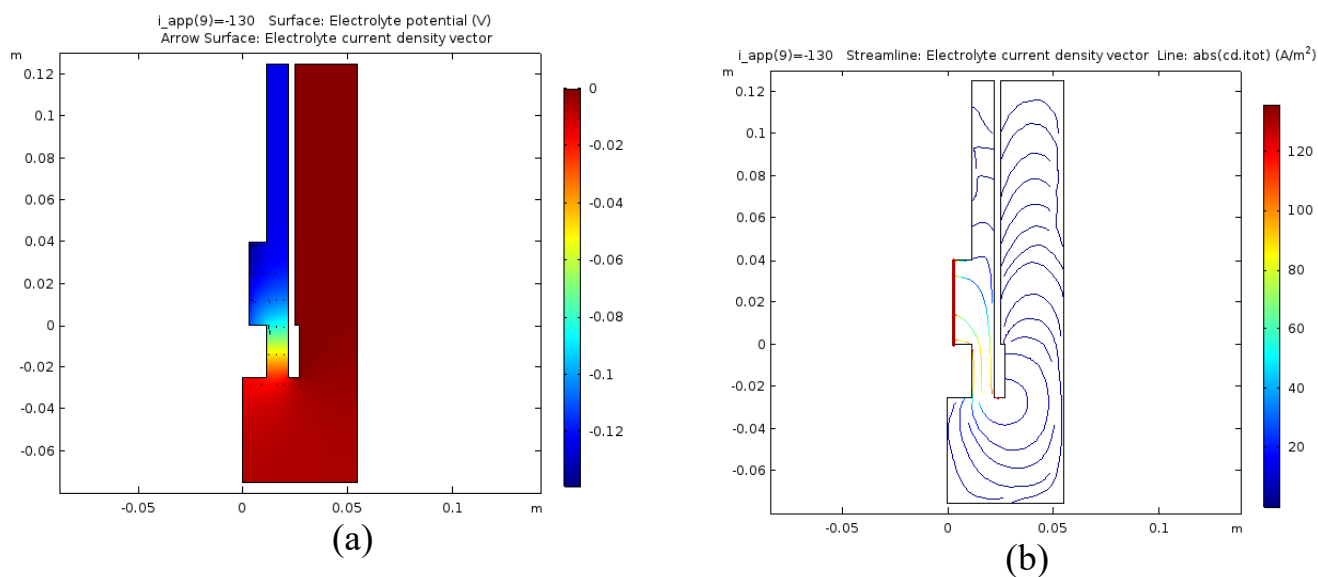


Сурет 64 – Анод пен катод өзара коаксиалды емес орналастырылған электролизердегі потенциалдың таралу кескіні

Суреттен электролит көлемі бойынша потенциалдың таралуы катод беті бойынша біркелкі еместігін, потенциал біркелкі таралмайтыны көреміз. Анод бетіне жақындағын сайын потенциал мәнінің –  $0,14 \text{ мВ}$  тан –  $0,02 \text{ мВ}$ -қа дейін төмендейтінін байқауымызға болады. Катод биіктігі  $4 \text{ см}$  құрайды және катод беті бойынша да потенциалдың біркелкі таралмайтынын, шамамен –  $0,14 \text{ мВ}$  тан –  $0,10 \text{ мВ}$ -қа дейін ауытқитынын аңғарамыз. Катод бетіндегі потенциалдың бұлай таралуы, катодқа беріліп жатқан ток тығыздығының да біркелкі таралмайтынын білдіреді (сурет -65 b). Олай болса уақыт өте келе катод бетіне тұнатын индий қабатының қалыңдығы мен ток бойынша шығым катодтың әр бөлігінде әрқалай болмақ. Бұл жергілікті ток мәніне қарай, ток тығыздығы орташа мәннен әлденеше жоғары бөліктерде қосымша реакциялардың жылдамдығының артуына әкеліп соғуы мүмкін.

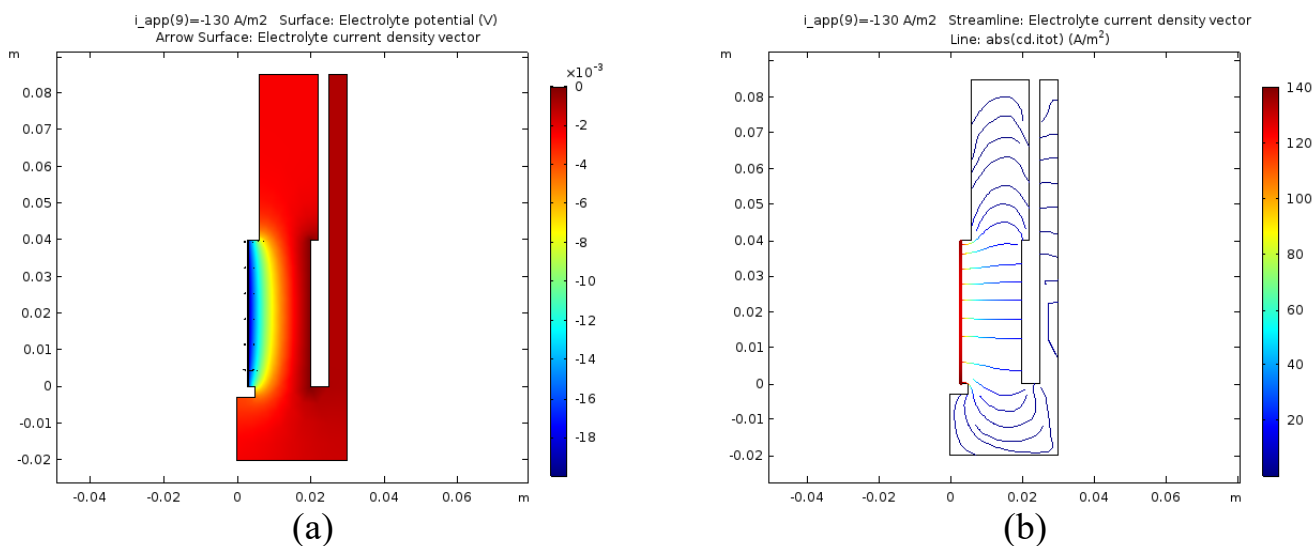
Сол себепті, катод бетінде ток тығыздығының таралуын бірқалыптандыру қажеттілігі туындайды. Бұл мәселені электролизер құрылысын өзгерту арқылы,

катод пен анод арақашықтығын реттеу арқылы шешуге болады. Олай болса, анод пен катодты өзара қарама-қарсы, яғни коаксиалды орналастырылған электролизер құрастырып, оның симуляциялық моделін тұрғызу арқылы потенциал мен ток тығыздығының катод беті бойынша таралуын есептеу қажет.



Сурет 65 – Катод пен анод өзара коаксиалды емес орналастырылған электролизердегі,  $130 \text{ A/cm}^2$  катодтық ток тығыздығында потенциалдың таралу диаграммасы, электролизердің көлденең қимасының кескіні (a); электролизердегі ток тығыздығының таралу күш сызықтары мен, ток тығыздығының таралу диаграммасы (b)

Төмендегі 66 – суреттен катод пен анод өзара коаксиалды орналасқанда ток пен потенциалдың таралуы алдыңғымен салыстырғанда біршама тұрақты, аз ауытқитынын байқаймыз. Катод биіктігінің барлық аймағында ток тығыздығы мәні электродқа берілген ток тығыздығы  $-130 \text{ A/cm}^2$ -қа теңдігін, немесе өте аз мөлшерде ауытқитынын көреміз. Потенциалдың мәні бірінші геометрияда шамамен 140 мВ құраса екінші геометрияда, яғни анод пен катод қарама қарсы орналастырылғанда 19 мВ-қа дейін төмендейтінін көреміз. Яғни бұл екінші геометриядағы электролизердің басымдылығын көрсетеді.

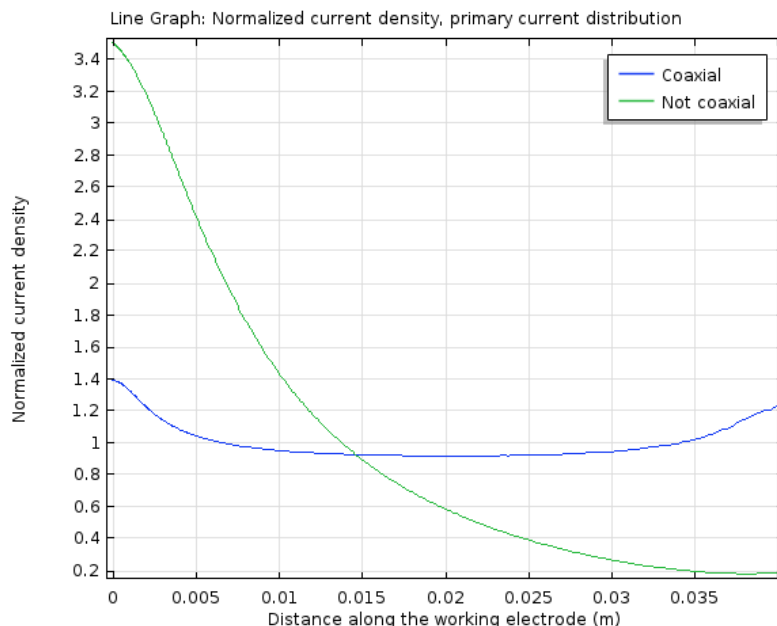


Сурет 66 – Катод пен анод өзара коаксиалды орналастырылған электролизердегі,  $130 \text{ A/cm}^2$  катодтық ток тығыздығында потенциалдың таралу диаграммасы, электролизердің көлденең қимасының кескіні (а); электролизердегі ток тығыздығының таралу күш сызықтары мен, ток тығыздығының таралу диаграммасы (b)

Жоғарыдағы 66 – суреттен катод пен анод өзара коаксиалды орналасқанда ток пен потенциалдың таралуы алдыңғымен салыстырғанда біршама тұрақты, аз ауытқитынын байқаймыз. Катод биіктігінің барлық аймағында ток тығыздығы мәні электродқа берілген ток тығыздығы  $-130 \text{ A/cm}^2$  -қа теңдігін, немесе өте аз мөлшерде ауытқитынын көреміз. Потенциалдың мәні бірінші геометрияда шамамен 140 мВ құраса екінші геометрияда, яғни анод пен катод қарама қарсы орналастырылғанда 19 мВ-қа дейін төмендейтінін көреміз. Яғни бұл екінші геометриядағы электролизердің басымдылығын көрсетеді.

Төменде, аталған екі түрлі геометрияға ие электролизерлердегі келтірілген, нормаланған ток тығыздығының ( $i_{\text{local}}/i_{\text{app}}$  – жергілікті ток тығыздығының электродқа жүктелген ток тығыздығына қатынасы) катод беті (4 см) бойынша таралу қисықтары келтірілген (сурет-67).

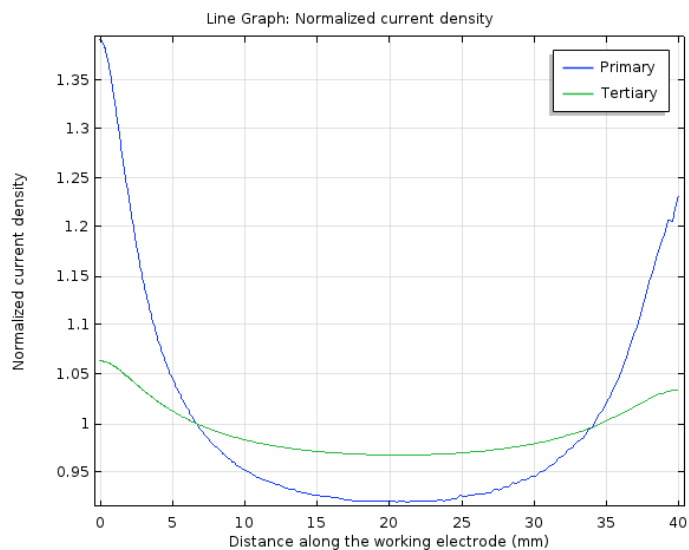




Сурет 67 – Коаксиалды және коаксиалды емес геометриялы электролизер катодының беті бойынша келтірілген ток тығыздығының таралу қисығы

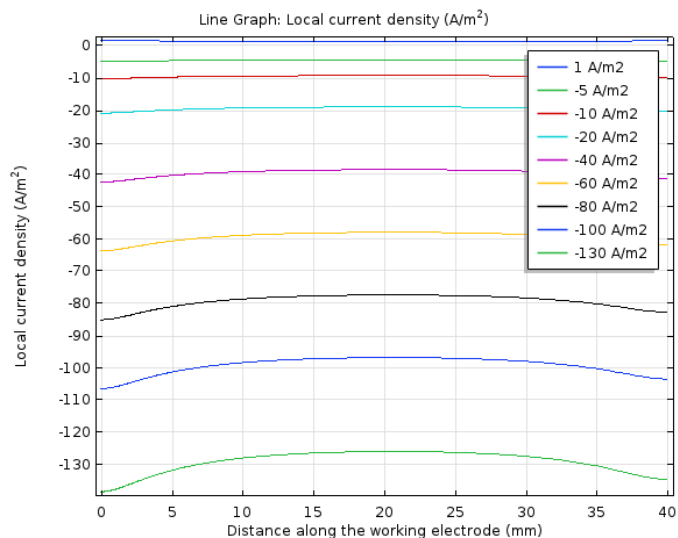
Келтірілген ток тығыздығының таралу қисығынан коаксиалды орналастыруда ток тығыздығы шамамен біркелкі таралатынын, ал коаксиалды емес орналастырғанға катод бетінің анодқа жақын аймағындағы ток орташа ток тығыздығы ( $-130 \text{ A/cm}^2$ ) мәнінен 3.4 есе жоғары ал ең шеткері аймақта, керісінше 5 еседей кем болатынын көреміз.

Келесі суретте симуляциялық модельдеуде токтың бірінші және үшінші ретті таралу теңдеулерін қолданудың айырмашылықтары салыстырып көрсетілген (сурет-68). Нәтиже ретінде келтірілген ток тығыздығының таралуы салыстырылған. Ток пен потенциалдың электролизер көлемінде таралуына ерітінді өткізгіштігінен көрі электродтық реакция асқын кернеуі мәні мен концентрациялық, масса тасымалдану жылдамдығының баяулығымен түсіндірілетін асқын кернеудің қосатын үлесі жоғары екендігін ескерсек, токтың үшіншілік таралу теңдеуі негізінде құрастырылған модель шындыққа жақын нәтиже беруі тиіс. Олай болса, төмендегі сурет соның дәлелі.

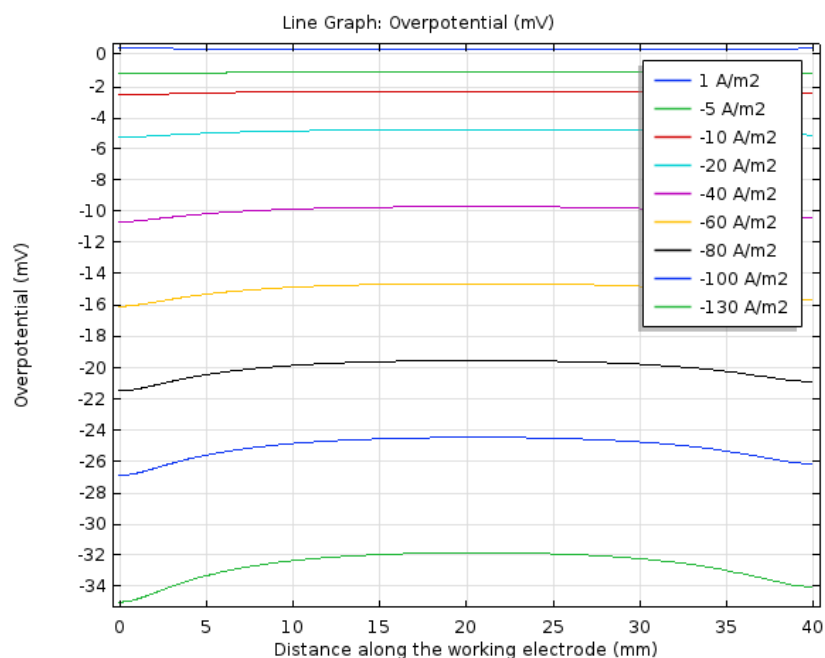


Сурет 68 – Токтың біріншілік және үшіншілік таралу моделі негізінде есептелінген коаксиалды геометриялы электролизер катодының беті бойынша келтірілген ток тығыздығының таралу қисығы

Сонымен электрхимиялық рафинирлеу электролизерінің симуляциялық моделін тұрғызып, ондағы ток пен потенциалдың таралуын есептеу электролизер геометриясын оңтайландыруға, энергия шығыны төмен электрхимиялық реактор жасап шығаруға мүмкіндік беретінін көреміз. Нақтырақ айтқанда электролизер геометриясы мен электролизердің тәжірибелік кернеуі арасындағы байланысты анықтауда маңызы зор.



Сурет 69 – Токтың үшіншілік таралу моделі негізінде есептелінген коаксиалды геометриялы электролизер катодының беті бойынша ток тығыздығының таралу қисығы



Сурет 70 –Токтың үшіншілік таралу моделі негізінде есептелінген коаксиалды геометриялы электролизер катодының беті бойынша асқын кернеудің таралу қисығы

Жоғарыда көрсетілген катод беті бойынша ток тығыздығы мен асқын кернеудің таралу қисықтарынан, анод пен катод өзара коаксиалды орналастырылған электролизердің катодтық ток тығыздығы  $-130 \text{ A/cm}^2$  мәні үшін 120 мВ-қа дейін электролизер кернеуін төмендетуге болатынын, сәйкесінше электр энергия шығынын азайтуға болатынын айта аламыз. Сонымен қатар, катод беті бойынша жергілікті ток тығыздығы мәнінің ауытқуы өте төмен болуы катод бетінде қалыңдығы біркелкі индийдің түзілуіне, қосымша реакциялардың жүрмеуіне немесе жылдамдығының төмендеуіне алып келетінін баса айтқанымыз жөн. Қорыта айтқанда коаксиалды геометриялы айналмалы цилиндрлі Null ұяшығы типтегі электролизер индийдің электрхимиялық рафинирлеуін жүргізуге оңтайлы шешім.

### 3.5 Индийді электрхимиялық рафинирлеу

Электродтық реакция жылдамдығы, шығымы көптеген факторларға: электрод материалы табиғатына, электролит құрамына, электролиз шарттарына (электрод аралық қашықтық, температура, ағын жылдамдығы, тоқ тығыздығы мен кернеу және т.с.с.) тәуелді. Бұл бөлікте қаралтым индий аноды мен түрлендірілген индий анодтарын қолдана отырып индийдің электрхимиялық рафинирлеуі жүргізілді [173,174]. Тәжірибе нәтижелері, яғни электрхимиялық рафинирлеудің кейбір технологиялық көрсеткіштері анықталып, келесі кестеде көрсетілген (Кесте-25).

Кесте 25 – Қаралтым индий және түрлендірілген индий анодтарын қолданып жүргізілген индийді электрхимиялық рафинирлеудің технологиялық көрсеткіштері

Анод	Электролизер кернеуі-U, В	Катодтық ток бойынша шығым, %	Меншікті энергия шығыны, кВт сағ/т
A1	0,62	99,3	430
A2	0,52	98,3	371
A3	0,55	99,9	386

Кестеде келтірілген мәндерге қарап, түрлендірілген анодтарды қолдану электролизердегі кернеу мәнін төмендету арқылы индийді рафинирлеуге кететін электр энергиясы шығынын азайтатынын және катодтық ток бойынша шығымның жоғары екендігін айта аламыз.

Индийді электрхимиялық тазарту нәтижесінде алынған катодтық индийдің құрамы индуктивті байланысқан плазмалы оптикалық эмиссиялық спектроскопия (ICP-OES) және индуктивті байланысқан плазмалы масс спектроскопия әдістерін (ICP-MS) қолданып анықталды (Кесте-26,27).

Кесте 26 – ICP-OES әдісімен анықталған қаралтым индий және A2, A3 түрлендірілген индий анодтарын қолданып электрхимиялық рафинирленген катодтық индийдің құрамы

Элемент	Қаралтым индий құрамы, × 10 <sup>-3</sup> %	Тазартылған катодтық индий құрамы, × 10 <sup>-5</sup> %		
		A1	A2	A3
Cd	1,00	3,23	0,62	1,77
Cu	1,00	7,69	-	-
Fe	1,00	-	-	-
Ni	0,50	4,05	0,91	0,70
Pb	1,00	83,50	0,65	0,97

Кесте 26 жалғасы

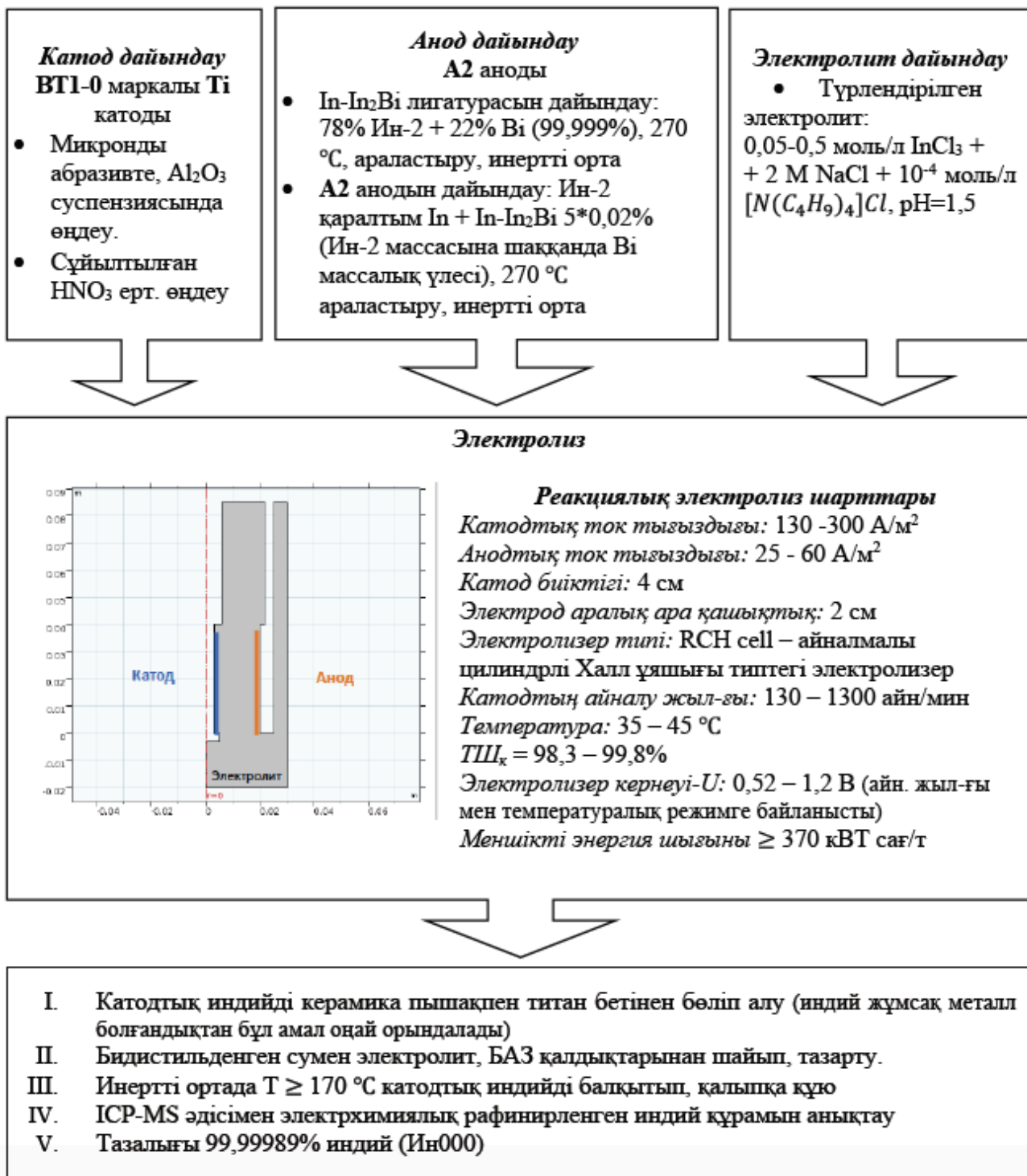
Элемент	Қаралтым индий құрамы, × 10 <sup>-3</sup> %	Тазартылған катодтық индий құрамы, × 10 <sup>-5</sup> %		
		A1	A2	A3
Sn	1,00	-	1,63	-
Tl	1,00	70,50	1,67	6,05
Zn	3,00	2,91	2,19	0,19
In	99,99050	99,99825	99,99989	99,99940

Кесте 27 – ICP-MS әдісімен анықталған қаралтым индий және А2, А3 түрлендірілген индий анодтарын қолданып электрхимиялық рафинирленген катодтық индийдің құрамы

Элемент	Қаралтым индий құрамы, × 10 <sup>-3</sup> %	Тазартылған катодтық индий құрамы, × 10 <sup>-5</sup> %		
		A1	A2	A3
Cd	1,00	1,7	1,4	1,77
Cu	1,00	5,13	3,72	6,05
Fe	1,00	-	-	-
Ni	0,50	3,95	-	2,52
Pb	1,00	87,5	-	32,8
As	1,00	-	1,63	-
Tl	1,00	69,5	1,67	6,05
Zn	3,00	-	0,93	-
In	99,99050	99,99832	99,99990	99,99951

Жоғарыда кестеде келтірілген рафинирлеуден кейінгі катодтық тұнба тазалығы мәндеріне қарап, қаралтым анодты – А1 қолданып рафинирлеуден кейін алынған катодтық тұнба тазалығы сәл артатынын көреміз (99,998%). Бұл жерде қоса айта кететін бір жайт, катодта тұнған индийдің тазалығы, 100%-дан, катодтық индий құрамындағы қоспа элементтердің жиынтық пайыздық үлесін азайту арқылы есептелінді. Яғни, қоспа элементтерді анықтауда, қаралтым индий Ин2 паспортында көрсетілген қоспа элементтерге ғана талдау жасалынды, өзге де болуы мүмкін элементтер анализденген жоқ. Сонымен қатар, реакциялық электролиз әдісін қолдану өз жемісін бергенін, яғни висмутпен түрлендірілген А2 анодын қолдану катодтық тұнба тазалығын үтірден кейін екі тоғызға арттыратынын, тазалығы 99,99989% индий (Ин000) алуға мүмкіндік беретінін айта аламыз.

Қорытындылай келе қаралтым индийді электрхимиялық рафинирлеудің технологиялық принципалдық сызбасын келесідей көрсетуге болады (сурет - 71).



Сурет 71 – Реакциялық электролиз әдісімен Ин000 маркалы индий алудың мағыналық, сатылық сызба нұсқасы

## ҚОРЫТЫНДЫ

$\text{In}^{3+}$  иондарының индий электродында перхлоратты-хлоридтік электролиттен электрохимиялық тотықсыздануының кинетикалық сипаттамалары сызықты, циклдық вольтамперометрия, хроноамперометрия және электрохимиялық импеданстық спектроскопия әдістерін қолданып анықталды. Импеданстық өлшеулер нәтижесі процесстің химиялық-электрохимиялық механизммен жүретінін көрсетті, оны Геришер импедансының – гомогенді химиялық реакция импедансының бар болуы айғақтайды. Фондық электролит катионының заряд тасымалдану кедергісі мен алмасу ток тығыздығына әсер етпейтіндігі анықталды. Бұл өз кезегінде, индийдің электрохимиялық тотықсыздануының катионактивті хлоридтік комплекстері есебінен жүретінін меңзейді.

Индийдің электрохимиялық тотықсыздануының лимиттеуші сатысын анықтау, заряд және масса тасымалдану сатыларының жылдамдық константаларын салыстыру арқылы жүзеге асырылды және диффузиялық асқын кернеудің жоғары болуы лимиттеуші сатының масса тасымалдану екенін түсіндіреді. Масса тасымалданудың эффективті жылдамдық константасы  $1,3 \times 10^{-4}$  см/с құрайтыны анықталды. Заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы импеданстық спектроскопиялық өлшеулер нәтижесінде есептелінді және  $3,06 \times 10^{-3}$  см/с-ке тең, бұл мән вольтамперлік өлшеулер нәтижесінде табылған мәнмен жоғары үйлесімділік көрсетті.

Платина, шыны көміртек, титан электродтарында индийдің тотықсыздануы электрохимиялық әдістермен зерттелініп, заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы мен массатасымалдану константалары анықталды. Потенциал анықтаушы ион концентрациясы 0,1 М жағдайында, титан электродында индийдің электрохимиялық тотықсыздануының заряд тасымалдану сатысының жылдамдық константасы мен масса тасымалдану сатысының жылдамдық константасы мәндері, сәйкесінше:  $1,2 \times 10^{-3}$  см/с және  $4,5 \times 10^{-4}$  см/с-ті құрады. Жоғарыда аталған жылдамдық константаларының мәндері платина және шыны көміртек электродтары үшін біршама төмен, сол себепті де, титан электродын қолдану индийдің электрорифинирлеуін жоғары ток тығыздығында жүзеге асыруға, жоғары ток бойынша шығымды қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Электрохимиялық рафинирлеу кезінде тығыз, біркелкі катодтық тұнба алу мақсатында индий құрамында тетрабутиламмоний бар хлорид электролиттен шыны көміртегі электродында электрохимиялық тұндырылды. Электролитке  $10^{-4}$  М тетрабутиламмоний хлоридін қосқанда, оның тегістеуші әсер беретіні анықталды. Тетрабутиламмоний катионы реакцияның активтену энергиясын 17 кДж/моль-ге арттырып, индийдің катодтық тұнуын баяулатқанымен индийдің нуклеация жылдамдығы мен нуклеация тығыздығын арттыратыны анықталды. Катодтық

поляризация мәні 310 мВ кезінде,  $10^{-4}$  М тетрабутиламмоний хлориді қатысында катодтық тұнбадағы индийдің кристалдық орталықтарының орташа радиусы 12,5 мкм-ден 5,7 мкм-ге дейін төмендеп, катодтық қаптама тығыздығын арттыратыны тәжірибелік анықталды және сканерлеуші микроскопия әдісімен расталды.

Индийдің электрхимиялық тотықсыздану және анодтық тотығу реакцияларының тәжірибелік анықталған кинетикалық сипаттамаларының сандық мәнін қолдана отырып индийді рафинирлеу электролизерінің симуляциялық моделі COMSOL Multiphysics бағдарламасында жасалынып шығарылды. Бұл модель электролизер құрылысын оңтайландыруға, тиімді электролиз шарттарын таңдауға мүмкіндік береді.

Индийді электрхимиялық рафинирлеуде реакциялық электролиз әдісін қолдану тиімділігі анықталды. Нәтижесінде, висмутты депрессорлық қоспа ретінде пайдалану түрлендірілген анодтардағы индийдің анодтық еруін жеңілдетіп, активтену энергиясын 7,3 кДж/моль-ден 3,7 кДж/моль-ге дейін төмендететіні анықталды. Бұл, электролизердегі катодтық тоқ тығыздығы  $300 \text{ A/m}^2$  мәні үшін анодтық еру реакциясының асқын кернеу мәнін шамамен 100мВ-қа төмендетіп, меншікті электр энергия шығынының кемуіне алып келеді. Түрлендірілген индий А2 – анодын қолдану нәтижесінде электрхимиялық рафинирлеу арқылы алынған катодтық индий тазалығы артып, Ин000 маркалы тазалығы өте жоғары (99,99989%) индий алынды. ICP-MS және ICP-OES әдістерімен электрхимиялық рафинирленген индий құрамын талдау нәтижесінде тазартылған индий құрамындағы қоспа металдардың (Zn, Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, As, Sn, Tl) жиынтық концентрациясы 1.1 ppm -ге дейін төмендейтіні анықталды.



## ЖАРИЯЛАНЫМДАР ТІЗІМІ

1. Avchukir, K., Burkitbayeva, B. D., Vacandio, F., Argimbayeva, A. M., & Rakhymbay, G. (2019). Influence of tetrabutylammonium chloride on the electrodeposition of indium from chloride solution on a glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 842, 176-183. (IF – 3.807)
2. Avchukir, K., Burkitbayeva, B. D., Argimbayeva, A. M., Rakhymbay, G. S., Beisenova, G. S., & Nauryzbayev, M. K. (2018). The Kinetics of Indium Electroreduction from Chloride Solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 54(12), 1096-1103. (IF – 1.063)
3. Avchukir, K., Yessaly, N. N., & Burkitbayeva, B. D. (2019). Electrodeposition of Indium on Glassy Carbon from Tetrabutylammonium Chloride Containing Solutions. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 21(2), 157-163.
4. Burkitbayeva, B., Argimbayeva, A., Rakhymbay, G., Avchukir, K., Tassibekov, K., & Nauryzbayev, M. (2017). Refining of Rough Indium by Method of Reactionary Electrolysis. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 96, p. 00005). EDP Sciences.
5. K Avchukir, B Burkitbayeva, A Argimbayeva, G Rakhymbay (2018). Kinetics of electrodeposition of indium on solid electrodes from chloride solutions. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 62 (2), 197-207
6. Burkitbaeva, B., Argimbaeva, A., Rakhymbay, G., Avchukir, K., Beisenova, G., & Vacandio, F. (2016). Анодное поведение In-и In-Bi-электродов в хлоридных и перхлоратных электролитах. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, (1), 58-65.
7. Авчукир Х., Буркитбаева Б. (2018). Кинетика электроосаждения индия на титановом электроде из хлоридных растворов. *ВЕСТНИК КазННТУ*, 130(6), 475-481
8. Avchukir K., Burkitbayeva B., Vacandio F. Electrodeposition of indium from betainium bis- (trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid //7th Baltic Electrochemistry Conference: Finding New Inspiration (BEChem 2018), Tartu, Estonia, November 4-7, – 2018. – P. 20.
9. Авчукир Х., Наурызбаев М.К., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С. Электроосаждение индия на титане из хлоридных растворов //Материалы IV Международной научно-практической конференции "Теория и практика современных электрохимических производств", Россия, г. Санкт-Петербург. – 2016. – С. 13-14.
10. Авчукир Х., Есалы Н., Буркитбаева Б.Д., Наурызбаев М.К. Электроосаждение индия из тетрабутиламмоний хлорид содержащих растворов //Материалы IX Всероссийской научной конференции (с международным

участием) "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Россия, г. Плес. – 2017. – С. 10.

11. Avchukir K., Burkitbayeva B., Tassibekov Kh.S., Nauryzbayev M.K. Electrodeposition of indium using protonated betainium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid // *Materials of the Plaksinsky Reading-2020 conference "Innovative processes of complex treatment of natural and man-made mineral raw materials"*, Russia, Apatity, September 21-26. - 2020 .-P. 274-276.

12. Авчукир Х., Бисенова Г. С. Электроосаждение индия на титановом электроде из перхлоратсодержащих хлоридных растворов //Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016. – 2016. – С. 95-95.

13. Авчукир, Х., Буркитбаева, Б. Д., Аргимбаева, А. М., Рахымбай, Г. С., Бейсенова Г. С., Хроноамперометрическое исследование электровосстановления индия на титановом электроде из хлоридных и хлоридно-бромидных электролитов //Материалы VIII Международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Россия, г. Плес. – 2016. – С.70

14. Авчукир Х., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Наурызбаев М.К. Кинетика электроосаждения индия на твердых электродах из перхлоратсодержащих хлоридных растворов //Материалы IX Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Россия, г. Плес. – 2017. – С. 9.

15. Есалы Н., Авчукир Х., Исследование электровосстановления индия на твердых электродах методом хроноамперометрии //Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции «Фараби Әлемі», Казахстан, г. Алматы, – 2016. – С. 138.

16. Тухметова Д. Б., Авчукир Х., Есалы Н. Электрохимический метод очистки черного индия //Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016. – 2016. – С. 120-120.

## ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Chen J., Cranton W., Fihn M. Handbook of visual display technology. Berlin, Germany: Springer, 2016.
2. Křištofová P., Rudnik E., Miškufová A. HYDROMETALLURGICAL METHODS OF INDIUM RECOVERY FROM OBSOLETE LCD AND LED PANELS // Metall. Foundry Eng. 2016. Vol. 42, № 3. P. 157.
3. Pradhan D., Panda S., Sukla L.B. Recent advances in indium metallurgy: A review // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2018. Vol. 39, № 3. P. 167–180.
4. Swain B. et al. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy // Waste Manag. 2016. Vol. 57. P. 207–214.
5. Zhang L., Xu Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 127. P. 19–36.
6. Tunsu C., Retegan T. Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE // WEEE Recycling. Elsevier, 2016. P. 139–175.
7. Rocchetti L., Amato A., Beolchini F. Recovery of indium from liquid crystal displays // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 116. P. 299–305.
8. Strategic metal report, indium market [Electronic resource].
9. Gunn G. Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 2014.
10. Armitage A. et al. Preliminary Economic Assessment Update—Technical Report for the Malku Khota Project, Department of Potosi, Bolivia // Prep. South Am. Silver Corp. 2011.
11. Hasanov A., Naumov A. Industrial production of gallium and indium: current state and forecasts // Electron. Sci. Technol. Bus. 2018. Vol. 175, № 4. P. 156–162.
12. Indium Market Update – September 2017 [Electronic resource]. URL: <http://strategic-metal.com/indium-market-updateseptember-2017%0A/>.
13. Wang S. et al. Indium tin oxide recycling from waste colour filter glass via thermal decomposition // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 392. P. 122503.
14. Li Y. et al. Leaching of indium from waste LCD screens by oxalic acid in temperature-controlled aciduric stirred reactor // Process Saf. Environ. Prot. 2020. Vol. 133. P. 137–148.
15. Lahtela V. et al. Novel mechanical pre-treatment methods for effective indium recovery from end-of-life liquid-crystal display panels // J. Clean. Prod. 2019. Vol. 230. P. 580–591.
16. Savvilitidou V. et al. Evaluation and comparison of pre-treatment techniques for recovering indium from discarded liquid crystal displays // Waste Manag. 2019. Vol. 87. P. 51–61.
17. Ciacci L. et al. Backlighting the European Indium Recycling Potentials // J. Ind.

- Ecol. 2019. Vol. 23, № 2. P. 426–437.
18. Piercy R., Hampson N.A. The electrochemistry of indium: The metal in relation to other solid metal electrodes // Surf. Technol. 1978. Vol. 6, № 6. P. 437–446.
  19. Piercy R., Hampson N.A. The electrochemistry of indium // J. Appl. Electrochem. 1975. Vol. 5, № 1. P. 1–15.
  20. Piercy R., Hampson N.A. The indium electrode in chloride electrolytes // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1975. Vol. 59, № 3. P. 261–271.
  21. Piercy R., Hampson N.A. The indium electrode in perchlorate electrolytes // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1974. Vol. 57, № 3. P. 297–308.
  22. Piercy R., Hampson N.A. A study of the differential capacitance of indium in some aqueous solutions // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1974. Vol. 53, № 2. P. 271–282.
  23. Piercy R., Hampson N.A. Effects of surface treatment on typical electrochemical properties of an indium microelectrode // Electrodepos. Surf. Treat. 1974. Vol. 2, № 6. P. 501–504.
  24. Piercy R., Stokes P.D., Hampson N.A. Anodic Behaviour of Indium in Alkali // Br. Corros. J. 1973. Vol. 8, № 6. P. 275–278.
  25. Hampson N.A., Piercy R. Note of oscillation of potential observed during the reduction of the nitrate ion at solid indium // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1973. Vol. 45, № 2. P. 326–329.
  26. Лосев В.В., Молодов А.И. Влияние анионов на анодное растворение амальгамы индия // Доклады Академии наук. – Российская академия наук. 1960. Vol. 130, № 1. P. 111–114.
  27. Лосев В.В., Молодов А.И. Механизм анодного растворения амальгамы индия в кислых растворах // Доклады Академии наук. – Российская академия наук, 1960. – Т. 135. – №. 6. – С. 1432–1435. // Доклады Академии наук. – Российская академия наук. 1960. Vol. 135, № 6. P. 1432–1435.
  28. Лосев В.В., Молодов А.И. Влияние ионов фтора на анодное растворение амальгамы индия и некоторые закономерности электродных процессов с участием комплексов // Доклады Академии наук. – Российская академия наук. 1963. Vol. 148, № 5. P. 1114–1117.
  29. Лосев В.В., Пчельников А.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИНДИЯ. IV. ТОК ОБМЕНА В ПЕРХЛОРАТНОМ РАСТВОРЕ // Электрохимия. 1970. Vol. 6. P. 41.
  30. Лосев В.В., Молодов А.И. Кинетика и механизм процессов разряда-ионизации индия // В. сб. Итоги науки и техники. 1972. Vol. 8. P. 25–84.
  31. Пчельников А.П., Лосев В.В. Коррозия стадийно растворяющихся металлов; механизм коррозии индия в кислых растворах // Защита металлов. 1972. Vol. 8, № 6. P. 673.
  32. Молодов А.И., Маркосян Н., Лосев В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ

- ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ИНДИЯ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА // Электрохимия. 1973. Vol. 9. P. 1368.
33. Красипская Л.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ИНДИЯ I. КАТОДНЫЙ ПРОЦЕСС // Электрохимия. 1973. Vol. 9. P. 52.
  34. Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. Кинетика и механизм электрохимического окисления ионов  $\text{In}^+$  при анодном растворении индия // Электрохимия. 1984. Vol. 20, № 9. P. 1159–1164.
  35. Pao T. et al. In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Electrodeposition of Indium on a Copper Thin Film Electrode Predeposited on Pt(111) Electrode // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 50. P. 26659–26666.
  36. Chung Y., Lee C.-W. Nucleation Process of Indium on a Copper Electrode // J. Electrochem. Sci. Technol. 2013. Vol. 4, № 3. P. 93–101.
  37. Muñoz A.G., Saidman S.B., Bessone J.B. Electrodeposition of Indium onto Vitreous Carbon from Acid Chloride Solutions // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, № 6. P. 2123–2130.
  38. Saidman S.B., Garcia S.G., Bessone J.B. Electrochemical behaviour of Al-In alloys in chloride solutions // J. Appl. Electrochem. 1995. Vol. 25, № 3.
  39. Breslin C.B., Carroll W.M. The activation of aluminium by indium ions in chloride, bromide and iodide solutions // Corros. Sci. 1993. Vol. 34, № 2. P. 327–341.
  40. Saidman S.B., Bessone J.B. Activation of aluminium by indium ions in chloride solutions // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42, № 3. P. 413–420.
  41. Rakhymbay G. et al. Electrochemical deposition of indium: nucleation mode and diffusional limitation // Russ. J. Electrochem. 2016. Vol. 52, № 2. P. 99–105.
  42. Burkitbayeva B.D. et al. A study of the electrochemical behavior of indium on a titanium electrode by cyclic voltammetry method // Khim. Zh. Kazakhstana. 2015. Vol. 51, № 3. P. 34.
  43. Kozin V.F., Sheka I.A., Belinskii V.N. Studies of acidity of near-electrode layers at indium electrodeposition // Ukr. Khim. Zh. 1983. Vol. 49, № 2. P. 148.
  44. Damaskin B.B., Petrii O.A., Tsirlina G.A. Elektrokhimiya (Electrochemistry). 2nd ed. Moscow: Khimiya, KolosS, 2006. 670 p.
  45. Tanaka N., Takeuchi T., Tamamushi R. The Reduction of Indium(III) in Thiocyanate Solutions at the Dropping Mercury Electrode // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. Vol. 37, № 10. P. 1435–1439.
  46. Nosal-Wiercinska A., Dalmata G. Studies of the Effect of Thiourea on the Electroreduction of In(III) Ions in Perchloric Acid // Electroanalysis. 2002. Vol. 14, № 18. P. 1275–1280.
  47. Kariuki S. et al. Current oscillations of indium(III) at a dropping mercury electrode

- // J. Electroanal. Chem. 2000. Vol. 486, № 2. P. 175–180.
48. Muñoz A., Bessone J. Cathodic behavior of In in aqueous sodium chloride solutions // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 43, № 14–15. P. 2033–2040.
  49. Walsh F.C., Gabe D.R. Electrode reactions during the electrodeposition of indium from acid sulphate solutions // *Surf. Technol.* 1978. Vol. 6, № 6. P. 425–436.
  50. Chung Y.-H., Lee C.-W. Electrochemical behaviors of Indium // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2012. Vol. 3, № 1. P. 1–13.
  51. Avchukir K. et al. Kinetics of electrodeposition of indium on solid electrodes from chloride solutions // *Chem. J. Kazakhstan*. 2018. Vol. 62, № 2. P. 197–207.
  52. Huang Q. et al. Electrodeposition of Indium on Copper for CIS and CIGS Solar Cell Applications // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 2. P. D57.
  53. Liu J.S.-Y. Electrochemical Study of the Properties of Indium in Room Temperature Chloroaluminate Molten Salts // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 1. P. 140.
  54. Valderrama R.C. et al. Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53, № 10. P. 3714–3721.
  55. Yang M.-H., Sun I.-W. Electrochemical Study of Indium in a Water-Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride/Tetrafluoroborate Room Temperature Ionic Liquid // *J. Chinese Chem. Soc.* 2004. Vol. 51, № 2. P. 253–260.
  56. Chung Y.H., Lee C.W. Electrochemical behaviors of Indium // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2012. Vol. 3, № 1. P. 1–13.
  57. Piercy R., Hampson N.A. The electrochemistry of indium // *J. Appl. Electrochem.* 1975. Vol. 5, № 1. P. 1–15.
  58. Estager J. et al. Electrochemical synthesis of indium(0) nanoparticles in haloindate(III) ionic liquids // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5, № 1. P. 117–124.
  59. Traore Y. et al. New insight into indium electrochemistry in a Tf<sub>2</sub>N-based room-temperature ionic liquid // *Electrochim. Acta*. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 58, № 1. P. 532–540.
  60. Hsieh Y.T., Chen Y.C., Sun I.W. Electrodeposition of Stoichiometric Indium Antimonide from Room-Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Dicyanamide // *ChemElectroChem*. 2016. Vol. 3, № 4. P. 638–643.
  61. Hsiu S.I., Tai C.C., Sun I.W. Electrodeposition of palladium-indium from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51, № 13. P. 2607–2613.
  62. Zein El Abedin S. et al. Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52, № 8 SPEC. ISS. P. 2746–2754.
  63. Kozin, L.F.; Nagibin S.N., Chabanenko E.I. Electrochemical refining of indium in aqueous solutions with solid electrodes // *Vysok. Veshchestva*. 1996. Vol. 29, № 2. P. 30–46.

64. Muñoz A.G., Saidman S.B., Bessone J.B. Electrodeposition of Indium onto Vitreous Carbon from Acid Chloride Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146, № 6. P. 2123.
65. Gunawardena G., Pletcher D., Razaq A. The electrodeposition of indium onto vitreous carbon from acidic chloride media // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1984. Vol. 164, № 2. P. 363–367.
66. Pettit C.M. et al. Electrodeposition of indium on molybdenum studied with optical second harmonic generation and electrochemical impedance spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 202, № 1–2. P. 33–46.
67. Matsumiya M. et al. Recovery of indium based on the combined methods of ionic liquid extraction and electrodeposition // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 201. P. 25–29.
68. Liu Y.C. et al. Anomalous Voltammetric Behavior Observed for Electrodeposition of Indium in the 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid. A Result of the Ionic Liquid Cation Adsorption // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, № 16. P. 8907–8913.
69. Alcanfor A.A.C. et al. Electrodeposition of indium on copper from deep eutectic solvents based on choline chloride and ethylene glycol // *Electrochim. Acta.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 235. P. 553–560.
70. Li L. et al. Fabrication and characterization of copper-indium-diselenide (CuInSe<sub>2</sub>, CIS) thin film using one-step electro-deposition process // *J. Alloys Compd.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 658. P. 774–779.
71. Li L.B. et al. Preparation of Copper Indium Sulfide Film by Electro-Deposition Method // *Rare Met. Mater. Eng.* 2015. Vol. 44, № 6. P. 1374–1378.
72. Avchukir K. et al. The Kinetics of Indium Electroreduction from Chloride Solutions // *Russ. J. Electrochem.* 2018. Vol. 54, № 12. P. 892–899.
73. Avchukir K., Burkitbayeva B. Indium electrodeposition kinetics on a titanium electrode from chloride solutions // *Vestn. Kazn.* 2018. Vol. 130, № 6. P. 475–481.
74. Mele C. et al. Silver electrodeposition from water-acetonitrile mixed solvents and mixed electrolytes in the presence of tetrabutylammonium perchlorate. Part I- electrochemical nucleation on glassy carbon electrode // *J. Solid State Electrochem.* 2009. Vol. 13, № 10. P. 1577–1584.
75. Wen Y. et al. Lead ion and tetrabutylammonium bromide as inhibitors of the growth of spongy zinc in single flow zinc/nickel batteries // *Electrochim. Acta.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 59. P. 64–68.
76. Zhang Q. et al. The effect of quaternary ammonium-based ionic liquids on copper electrodeposition from acidic sulfate electrolyte // *J. Appl. Electrochem.* 2015. Vol. 45, № 1. P. 79–86.
77. Wang J.M. et al. Effects of bismuth ion and tetrabutylammonium bromide on the dendritic growth of zinc in alkaline zincate solutions // *J. Power Sources.* 2001. Vol.

- 102, № 1–2. P. 139–143.
78. Mele C., Bozzini B. Silver electrodeposition from water-acetonitrile mixed solvents in the presence of tetrabutylammonium perchlorate: PPart II-A SERS study of acetonitrile reactivity and tetrabutylammonium adsorption // *J. Solid State Electrochem.* 2009. Vol. 13, № 10. P. 1553–1559.
  79. Leung P.K. et al. Zinc deposition and dissolution in methanesulfonic acid onto a carbon composite electrode as the negative electrode reactions in a hybrid redox flow battery // *Electrochim. Acta.* Elsevier Ltd, 2011. Vol. 56, № 18. P. 6536–6546.
  80. Ortiz-Aparicio J.L. et al. Electrodeposition of zinc in the presence of quaternary ammonium compounds from alkaline chloride bath // *J. Appl. Electrochem.* 2015. Vol. 45, № 1. P. 67–78.
  81. Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1990. Vol. 283, № 1–2. P. 35–51.
  82. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1984. Vol. 177, № 1–2. P. 13–23.
  83. Milchev A., Heerman L. Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: Some theoretical and experimental aspects // *Electrochim. Acta.* 2003. Vol. 48, № 20–22. P. 2903–2913.
  84. Heerman L., Tarallo A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 470, № 1. P. 70–76.
  85. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* 1983. Vol. 28, № 7. P. 879–889.
  86. Traore Y. et al. New insight into indium electrochemistry in a Tf2N-based room-temperature ionic liquid // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 58. P. 532–540.
  87. Zein El Abedin S. et al. Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52, № 8. P. 2746–2754.
  88. Volia M.F. et al. Indium and thallium extraction into betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid from aqueous hydrochloric acid media // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44, № 6. P. 2527–2537.
  89. Vander Hoogerstraete T., Onghena B., Binnemans K. Homogeneous Liquid–Liquid Extraction of Metal Ions with a Functionalized Ionic Liquid // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 10. P. 1659–1663.
  90. Schaadt A., Bart H.-J. Coalescence Extraction - A Benign Extraction Tool // *Chem. Eng. Technol.* 2003. Vol. 26, № 4. P. 469–472.
  91. Ullmann A., Ludmer Z., Shinnar R. Phase transition extraction using solvent mixtures with critical point of miscibility // *AIChE J.* 1995. Vol. 41, № 3. P. 488–



- 500.
92. Hosseini M.H., Alizadeh N. Coalescence Extraction System for Rapid Efficient and Selective Separation of Zirconium and Hafnium // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, № 15. P. 7068–7073.
  93. Alizadeh N., Ashtari K. Coalescence extraction of silver(I) using the temperature-induced phase separation (TIPS) process // *Sep. Purif. Technol.* 2005. Vol. 44, № 1. P. 79–84.
  94. Xu J., Rajapakse N., Finston H.L. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Uranium from Fission Products // *Radiochim. Acta.* 1990. Vol. 49, № 3.
  95. Jagadeeswara Rao C. et al. Thermochemical properties of some bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based room temperature ionic liquids // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 97, № 3. P. 937–943.
  96. Nockemann P. et al. Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 42. P. 20978–20992.
  97. LI S. et al. Microstructure and properties of indium tin oxide thin films deposited by RF-magnetron sputtering // *Rare Met.* 2006. Vol. 25, № 4. P. 359–364.
  98. Bandara J., Wansapura P.T., Jayathilaka S.P.B. Indium tin oxide coated conducting glass electrode for electrochemical destruction of textile colorants // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52, № 12. P. 4161–4166.
  99. Araki N. et al. Redox and photochemical behaviour of a porphyrin monolayer on an indium-tin oxide electrode // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 51, № 4. P. 677–683.
  100. Keyvani A. et al. Influence of Casting Temperature on Electrochemical Behavior of Al-Zn-In Sacrificial Anodes // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2005. Vol. 24, № 3. P. 1–8.
  101. Paramasivam M., Jayachandran M., Iyer S. V. Influence of alloying additives on the performance of commercial grade aluminium as galvanic anode in alkaline zincate solution for use in primary alkaline batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2003. Vol. 33, № 3. P. 303–309.
  102. El Abedin S.Z., Saleh A.O. Characterization of some aluminium alloys for application as anodes in alkaline batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2004. Vol. 34, № 3. P. 331–335.
  103. Perez M.G. et al. Chemical and morphological analyses of zinc powders for alkaline batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2007. Vol. 37, № 2. P. 225–231.
  104. Zhou H. et al. Anodic behavior of indium in KOH solution // *J. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 39, № 10. P. 1739–1744.
  105. Morachevskii A.G. Kazanbaev, L.A., Kozlov, P.A., Kubasov, V.L., and Travkin, V.F., Indii. Tekhnologiya polucheniya (Indium: Manufacture Technology) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. Vol. 79, № 3. P. 516–516.
  106. Kazanbaev L.A., Kozlov P.A., Kubasov V.L. Indium Production technology. Moscow: Ore and Metals, 2004.

107. Lee M.-S., Sohn K.-Y. Comparison of indium purification between vacuum refining and electrowinning // *J. Mater. Sci.* 2003. Vol. 38, № 24. P. 4843–4848.
108. Park J.-C. The Recovery of Indium Metal from ITO-scrap using Hydrothermal Reaction in Alkaline Solution // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011. Vol. 32, № 10. P. 3796–3798.
109. Zhou Z.-H., Ruan J.-M., Mo H.-B. Preparation of 6N high-purity indium by method of physical-chemical purification and electrorefining // *J. Mater. Sci.* 2005. Vol. 40, № 24. P. 6529–6533.
110. Козин Л.Ф., Нагибин С.Н., Чабаненко Е.И. Метод получения высокочистого индия реакционным электролизом [Текст] / Л. Ф. Козин, С. Н. Нагибин, Е. И. Чабаненко // 10-я конф. по химии высокочистых веществ : тезисы докладов. – Н. Новгород, 1995. – С. 41-42. // 10-я конф. по химии высокочистых веществ : тезисы докладов. Новгород, 1995. P. 41–42.
111. КОЗИН Л. et al. ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ: pat. SU 947227 A1 USA. СССР, 1982.
112. БЕЛИКОВ А.Г. et al. СПОСОБ АМАЛЬГАМНОГО РАФИНИРОВАНИЯ ИНДИЯ В МНОГОСЕКЦИОННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ: pat. SU 231832 A1 USA. СССР, 1968.
113. Madore C., Matlosz M., Landolt D. Experimental investigation of the primary and secondary current distribution in a rotating cylinder Hull cell // *J. Appl. Electrochem.* 1992. Vol. 22, № 12. P. 1155–1160.
114. Low C.T.J., Roberts E.P.L., Walsh F.C. Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell // *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 52, № 11. P. 3831–3840.
115. Low C.T.J., Ponce de Leon C., Walsh F.C. The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals // *Aust. J. Chem.* 2005. Vol. 58, № 4. P. 246.
116. Tangirala R.C. et al. Copper deposition at segmented, reticulated vitreous carbon cathode in Hull cell // *Trans. IMF.* 2010. Vol. 88, № 2. P. 84–92.
117. Wu Y.-F. Indium Recovery in an Electrochemical Flow Reactor. Simulation and Experiment // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 3516–3536.
118. Laes K. et al. Adsorption kinetics of tetrabutylammonium cations on Bi(011) plane // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 569, № 2. P. 241–256.
119. Yatsenko S.P. Indium Properties and Applications. Moscow: Nauka, 1987.
120. González-Buch C. et al. Synthesis and characterization of Au-modified macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, № 2. P. 764–772.
121. Xu C. et al. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen evolution // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, № 31. P. 13341–13349.

122. Zhang J. et al. Flower-like nickel–cobalt binary hydroxides with high specific capacitance: Tuning the composition and asymmetric capacitor application // *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 743. P. 38–45.
123. Pettit C.M. et al. Electrodeposition of indium on molybdenum studied with optical second harmonic generation and electrochemical impedance spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 202, № 1–2. P. 33–46.
124. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. New York, NY: Wiley-VCH, 2001. 833 p.
125. Авчукир Х. et al. Кинетика электровосстановления индия из хлоридных растворов // *Электрохимия*. 2018. Vol. 54, № 16. P. 13–22.
126. Damaskin B.B., Petrii O.A. *Vvedenie v Elektrokhmicheskuyu Kinetiku (Introduction to electrochemical kinetics)*. Moscow: Vysshaya Shkola, 1975.
127. Kravtsov V.I. Kinetics and mechanism of electrode reactions of metal complexes in aqueous solutions of electrolytes // *Usp. Khim.* 1976. Vol. 45. P. 284.
128. Avchukir K. et al. The Kinetics of Indium Electroreduction from Chloride Solutions // *Russ. J. Electrochem.* 2018. Vol. 54, № 12. P. 1096–1103.
129. Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in aqueous methanesulfonate solutions // *J. Electroanal. Chem.* 2011. Vol. 661, № 1. P. 213–218.
130. Kityk A.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in methanesulfonate and sulfate solutions: Temperature dependences // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 689, № 1. P. 269–275.
131. Kozin V.F., Omel'chuk A.A. Kinetics and mechanism of the formation of monovalent indium ions in the system  $\text{In}^0\text{--In}_2(\text{SO}_4)_3\text{--In}_2\text{SO}_4$  // *Izv. Vyss. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Met.* 2006. Vol. 2, № 2. P. 45.
132. Kozin V.F. Formation of monovalent indium ions in concentrated solutions of the system  $\text{In}^0\text{--InCl}_3\text{--CaCl}_2$  // *Ukr. Khim. Zh.* 1995. Vol. 61, № 9. P. 3.
133. Nazmutdinov R.R., Shapnik M.S., Malyucheva O.I. Reduction pathways of indium ions—multistep discharge or disproportionation // *Russ. J. Electrochem.* 1993. Vol. 29. P. 428.
134. Miomandre F. et al. *L'Electrochimie (translated into Russian)*. Dunod, 2005.
135. Galus Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. New York, NY: Harwood, 1976.
136. Delahay P. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75. P. 1190.
137. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. Москва: Химия, 2008.
138. Lide D.R. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. CRC press, 2004.
139. Авчукир Х. et al. Электроосаждение индия на титане из хлоридных растворов // *Материалы IV Международной научно-практической конференции “Теория*

- и практика современных электрохимических производств.” Санкт-Петербург, 2016. P. 13–14.
140. Avchukir K. et al. Kinetics of electrodeposition of indium on solid electrodes from chloride solutions // *Chem. J. Kazakhstan*. 2018. № 2. P. 197–207.
  141. Avchukir K., Yessaly N.N., Burkitbayeva B.D. Electrodeposition of Indium on Glassy Carbon from Tetrabutylammonium Chloride Containing Solutions // *Eurasian Chem. J.* 2019. Vol. 21, № 2. P. 157.
  142. Авчукир Х. et al. Хроноамперометрическое исследование электровосстановления индия на титановом электроде из хлоридных и хлоридно-бромидных электролитов // *Материалы VIII Международной научной конференции “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии”*, г. Плес, Россия, 2016. P. 7.
  143. Damaskin B., Petriy O.A., Tsirlina Z.. *Electrochemistry*. 2nd ed. Moscow: Khimiya, KolosS, 2006. 672 p.
  144. Wilcox G.D., Mitchell P.J. Electrolyte additives for zinc-anoded secondary cells. I. Brighteners, levellers and complexants // *J. Power Sources*. 1989. Vol. 28. P. 345–359.
  145. Avchukir K. et al. Influence of tetrabutylammonium chloride on the electrodeposition of indium from chloride solution on a glassy carbon electrode // *J. Electroanal. Chem.* 2019. Vol. 842. P. 176–183.
  146. Gamburg Y.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer, 2011. 375 p.
  147. Korotkov A.P., Damaskin B.B. Tetrabutylammonium ion adsorption on indium electrodes // *Sov. Electrochem.* 1986. Vol. 22, № 2. P. 257–259.
  148. Afanas'ev B.N. Influence of ions of surface active substance on the kinetics of electrochemical reduction of ions and neutral molecules // *Sov. Electrochem.* 1986. Vol. 22, № 2. P. 170.
  149. Krylov V.S., Damaskin B.B., Kir'yanov V.A. The Present State and Problems of the Theory of the Kinetics of Electrode Reactions Accompanied by the Adsorption of Inactive Substances and Reagents // *Russ. Chem. Rev.* 1986. Vol. 55, № 8. P. 706–720.
  150. Lindqvist-Reis P. Structure of solvated metal ions: Solution and crystal structure of gallium, indium, scandium, yttrium, lanthanum and calcium ions with water and non-aqueous oxygen donor solvents // *Doctoral dissertation*. Royal Institute of Technology, 2000. 49 p.
  151. Lindqvist-Reis P. et al. The Structure of the Hydrated Gallium(III), Indium(III), and Chromium(III) Ions in Aqueous Solution. A Large Angle X-ray Scattering and EXAFS Study // *Inorg Chem.* 1998. Vol. 37, № 26. P. 6675–6683.
  152. Persson I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? // *Pure Appl. Chem.* 2010. Vol. 82, № 10. P. 1901–1917.

153. Kestin J., Khalifa E.H., Correia R.J. Tables of the Dynamic and Kinematic Viscosity of Aqueous KCl Solutions // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1981. Vol. 10, № 1. P. 57–70.
154. Kityk A.A. et al. Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction // *Electrochim. Acta*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 245. P. 133–145.
155. Abbott A.P. et al. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11, № 21. P. 4269.
156. Avchukir K. et al. Electrodeposition of indium using protonated betainium bis-(trifluoromethyl-sulfonyl)imide ionic liquid // *Materials of the Plaksinsky Reading-2020 conference “Innovative processes of complex treatment of natural and man-made mineral raw materials.”* Apatity, Russia, 2020. P. 274–276.
157. Avchukir K., Burkitbayeva B., Vacandio F. Electrodeposition of indium from betainium bis-(trifluoromethyl-sulfonyl)imide ionic liquid // *7th Baltic Electrochemistry Conference: Finding New Inspiration (BEChem 2018)*. Tartu, Estonia: University of Tartu, 2018. P. 20.
158. Gamburg Y.D., Zangari G. Structure and Microstructure of Electrodeposited Metals and Alloys // *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York, NY: Springer New York, 2011. P. 317–333.
159. Гамбург Ю.Д., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
160. Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. New York, NY: Springer Science & Business Media, 2011.
161. Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta*. 1983. Vol. 28, № 7. P. 879–889.
162. Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1984. Vol. 177, № 1–2. P. 13–23.
163. Авчукир Х. et al. Электроосаждение индия на титане из хлоридных растворов // *Материалы IV Международной научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств.”* г. Санкт-Петербург, Россия, 2016. P. 13–14.
164. Matsushima J.T. et al. Electrodeposition of Cu Nanoparticles on BDD Electrodes: Reactions and Nucleation Mechanism // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, № 4. P. D246–D252.
165. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: учеб. пособие для вузов. 2nd-е изд. и ed. Москва: Химия, Колос, 2006.
166. Авчукир Х., Буркитбаева Б. Кинетика электроосаждения индия на титановом электроде из хлоридных растворов // *ВЕСТНИК КазНУТУ*. 2018. Vol. 130, №

6. P. 475–481.
167. Matsushima J.T. et al. Electrodeposition of Cu Nanoparticles on BDD Electrodes: Reactions and Nucleation Mechanism // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, № 4. P. D246.
168. Benrraou M., Bales B.L., Zana R. Effect of the Nature of the Counterion on the Properties of Anionic Surfactants. 1. Cmc, Ionization Degree at the Cmc and Aggregation Number of Micelles of Sodium, Cesium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, and Tetrabutylammonium // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, № 48. P. 13432–13440.
169. Fuchs-Godec R. The adsorption, CMC determination and corrosion inhibition of some N-alkyl quaternary ammonium salts on carbon steel surface in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2006. Vol. 280, № 1–3. P. 130–139.
170. Авчукир Х. et al. Электроосаждение индия из тетрабутил-аммоний хлорид содержащих растворов // *Материалы IX Всероссийской научной конференции (с международным участием) “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии.”* г. Плес, Россия, 2017. P. 10.
171. Burkitbaeva B. et al. Anodic behavior of In- and In- Bi-electrode in chloride and perchlorate electrolytes // *Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ.* 2016. № 1. P. 58–65.
172. Burkitbayeva B. et al. Refining of Rough Indium by Method of Reactionary Electrolysis // *MATEC Web Conf.* 2017. Vol. 96. P. 00005.
173. Авчукир Х., Тухметова Д. Электрохимический метод очистки черного индия // *Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016.* г. Новосибирск, Россия, 2016. P. 120.
174. Авчукир Х., Бисенова Г.С. Электроосаждение индия на титановом электроде из перхло-ратсодержащих хлоридных растворов // *Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016.* г. Новосибирск, Россия, 2016. P. 95.