

УДК 546.05

DOI: 10.15372/KhUR2020241

Влияние концентрации гидроксида калия на скорости целевой и побочной катодных реакций при электролизе теллуридных растворов

А. Г. БЕЛОБАБА, А. И. МАСЛИЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: belobaba@ngs.ru*

(Поступила 23.09.19; после доработки 24.12.19)

Аннотация

Методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов и кулонометрии на графитовом электроде, покрытом слоем теллура, изучено влияние концентрации “свободного” гидроксида калия (избытка КОН) на скорости целевой реакции осаждения теллура и побочной реакции его растворения при электролизе теллуридных растворов. Установлено, что в диапазоне концентраций “свободного” КОН 2–4 моль/л, используемом в производстве теллура, концентрация щелочи слабо влияет на скорости целевой и побочной катодных реакций; их изменение составляет 5–10 %. Рассмотрены причины снижения скорости целевой и побочной катодных реакций в области низких концентраций щелочи. Показано, что в диапазонах концентраций КОН 0.5–4 моль/л при осаждении теллура и 0.1–4 моль/л при его растворении, обе катодные реакции подчиняются диффузионной кинетике. Побочная реакция растворения теллура имеет одноэлектронный механизм, на ее долю приходится 20 % от общих затрат электричества при осаждении теллура. Результаты исследования представляют практический интерес с точки зрения ресурсосбережения и повышения экологичности технологического процесса извлечения металлического теллура.

Ключевые слова: теллур, дителлурид-анион, щелочные теллуридные растворы, электролиз, скорость реакций, предельный ток

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность любого технологического процесса во многом зависит от оптимальности режима его проведения, позволяющего значительно повысить энерго- и ресурсосбережение, а также экологичности производства. Это относится и к промышленному получению теллура.

Теллур и его сплавы, например теллуриды кадмия, свинца, меди и пр., широко используются в электронике для производства фотопроводящих слоев, а также пьезо- и термоэлектрических слоев. Известно также применение теллура в черной и цветной металлургии и других отраслях производства [1–8].

Основным промышленным способом получения теллура является электролиз щелочных теллуридных растворов, образующихся в ходе гидрометаллургической переработки анодных шламов при производстве меди [6–8].

При гальваностатическом получении металлического теллура из щелочных теллуридных растворов с использованием нерастворимых анодов в процессе электролиза по мере уменьшения концентрации теллура в растворе происходит постоянное изменение катодного потенциала и концентрации “свободного” гидроксида калия (избытка КОН относительно стехиометрически необходимого количества для растворения TeO_2). С учетом сравнительно небольшой разности рав-

новесных потенциалов протекающих на катоде целевой реакции осаждения Те и побочной реакции его катодного растворения с образованием дителлурида Te_2^{2-} указанные выше изменения условий электролиза могут повлиять на соотношение токов парциальных реакций и привести к снижению выхода по току и ухудшению качества катодного осадка, что важно при получении теллура высокой чистоты.

Ранее нами было изучено соотношение токов указанных целевой и побочной реакций при концентрации (C моль/л) КОН, равной 4 М, и определена область потенциалов преимущественного протекания только целевого процесса [9]. Цель данного исследования – изучение влияния $C_{\text{КОН}}$ в диапазоне 0.1–4 М на скорости целевой и побочной реакций при электролизе теллуритных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования

Исследование проведено на механически обновляемом графитовом электроде [10], на торец которого площадью 0.03 см^2 предварительно наносился слой металлического теллура (15 мкм) из электролита, содержащего 0.5 М TeO_2 и 4 М “свободного” КОН, при фиксированном потенциале (-0.95 В) с контролем толщины осадка по количеству пропущенного электричества. Скорости катодных реакций измеряли методом линейной вольтамперометрии при скорости развертки потенциала 1 мВ/с , используя потенциостат IPC-compact (ИФХиЭ РАН, Россия). Вспомогательный электрод изготовлен из платиновой проволоки с площадью 1 см^2 . Потенциалы катода измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl . Эксперименты проведены на термостатированной трехэлектродной ячейке объемом 50 см^3 при 25°C .

Влияние щелочи на скорость катодной целевой реакции осаждения теллура изучали в растворе, содержащем 0.5 М TeO_2 и 0.5–4 М “свободного” КОН. При приготовлении электролита использовали дистиллированную воду, TeO_2 квалификации “ч.” и КОН квалификации “ч. д. а.”. Растворение проводили при температуре 70°C в течение 2 ч. Влияние концентрации щелочи на скорость побочной реакции катодного растворения металлического теллура исследовали в растворе, содержащем 0.1–4 М КОН при отсутствии теллура.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние концентрации КОН на скорость целевой реакции

Целевая катодная реакция осаждения теллура из щелочных теллуритных растворов имеет вид [1, 2]:



равновесный потенциал относительно нормального водородного электрода составляет

$$E_0 = 0.823 - 0.0886pH, \text{ В}$$

Установлено, что в интервале $C_{\text{КОН}} = 2\text{--}4 \text{ М}$, представляющем практический интерес при получении теллура из щелочных теллуритных электролитов, концентрация щелочи слабо влияет на скорость целевой реакции. Предельный ток ($I_{\text{пр}}$) при этом изменяется на 5–10 %, а соответствующий ему потенциал смещается в отрицательную сторону на 15 мВ (рис. 1, а).

Однако при более низких концентрациях щелочи ($C_{\text{КОН}} < 2 \text{ М}$) скорость целевой реакции начинает падать существенно. Так, при $C_{\text{КОН}} = 0.5 \text{ М}$ величина $I_{\text{пр}}$ осаждения теллура уменьшается на 10 %, его потенциал смещается в отрицательную сторону на 30 мВ (см. рис. 1, б). Скорее всего, это происходит вследствие снижения концентрации теллурит-ионов (TeO_3^{2-}) из-за неполного растворения TeO_2 . Затраты электричества (Q) на осаждение теллура практически не зависят от концентрации щелочи и составляли примерно 1000 мКл (см. рис. 1, б).

Процесс катодного осаждения металлического теллура из щелочных теллуритных растворов контролируется диффузией аниона TeO_3^{2-} к поверхности катода, что подтверждается типичным линейным характером зависимости предельной плотности тока $I_{\text{пр}}$ от скорости развертки катодного потенциала (V , мВ/с), возведенной в степень 0.5 (рис. 2, а). Значения $I_{\text{пр}}$ получены из поляризационных кривых (см. рис. 2, б).

Влияние концентрации КОН на скорость побочной катодной реакции

В щелочных теллуритных растворах наряду с целевой реакцией осаждения металлического теллура протекает побочная реакция растворения этого металла, сопровождаемая образованием дителлурид-аниона Te_2^{2-} [1, 2]:



Равновесный потенциал этой реакции (относительно нормального водородного электрода) составляет $E_0 = -0.71 \text{ В}$.

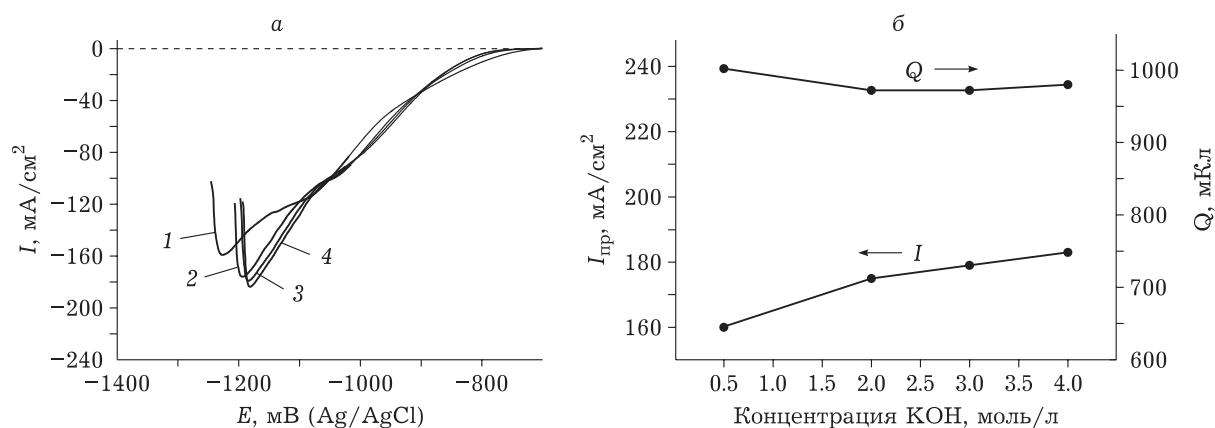


Рис. 1. Влияние концентрации “свободного” КОН на катодные вольтамперограммы (а), предельные токи ($I_{\text{пр}}$) и затраты электричества (Q) при осаждении теллура (б). Электролит: 0.5 М TeO_3 + x М КОН. Концентрация КОН, x , моль/л: 1.5 (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4). Скорость развертки потенциалов 1 мВ/с.

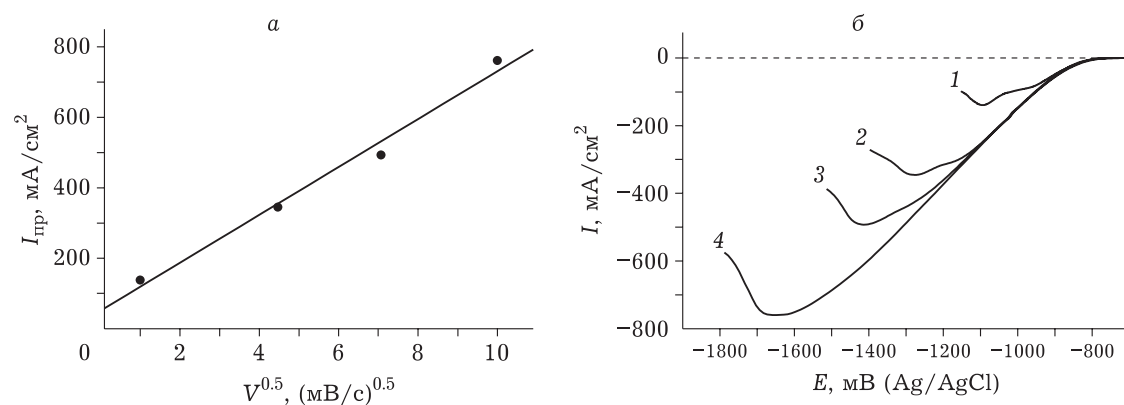


Рис. 2. Влияние скорости развертки катодного потенциала (V) на предельные токи ($I_{\text{пр}}$) (а) и вольтамперограммы (б) при осаждении теллура. Раствор: 0.5 М TeO_2 + 4 М КОН. Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1 (1); 20 (2); 50 (3); 100 (4).

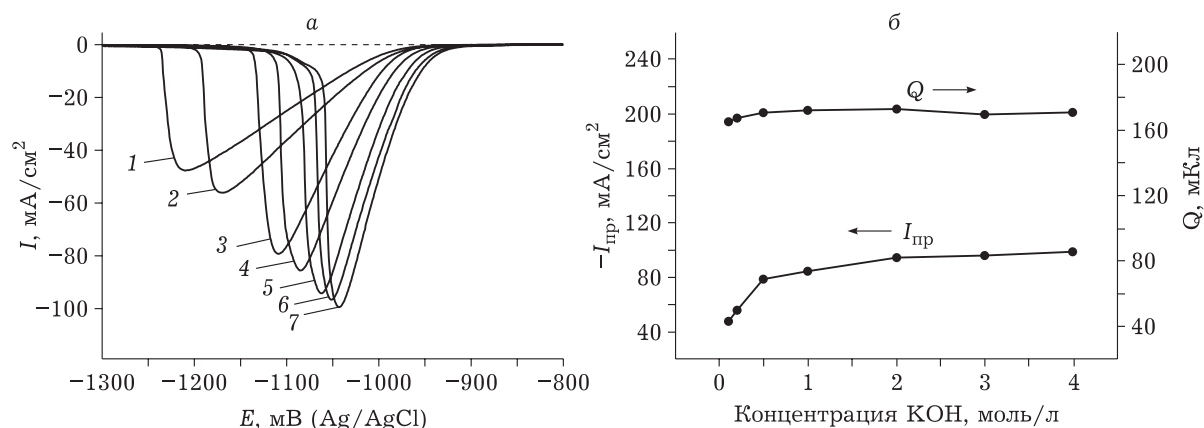


Рис. 3. Влияние концентрации КОН на ход вольтамперограмм (а), затраты электричества (Q) и предельные токи ($I_{\text{пр}}$) (б) при катодном растворении теллура. Концентрация КОН, моль/л: 0.1 (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 1 (4); 2 (5); 3 (6); 4 (7). Скорость развертки потенциалов 1 мВ/с.

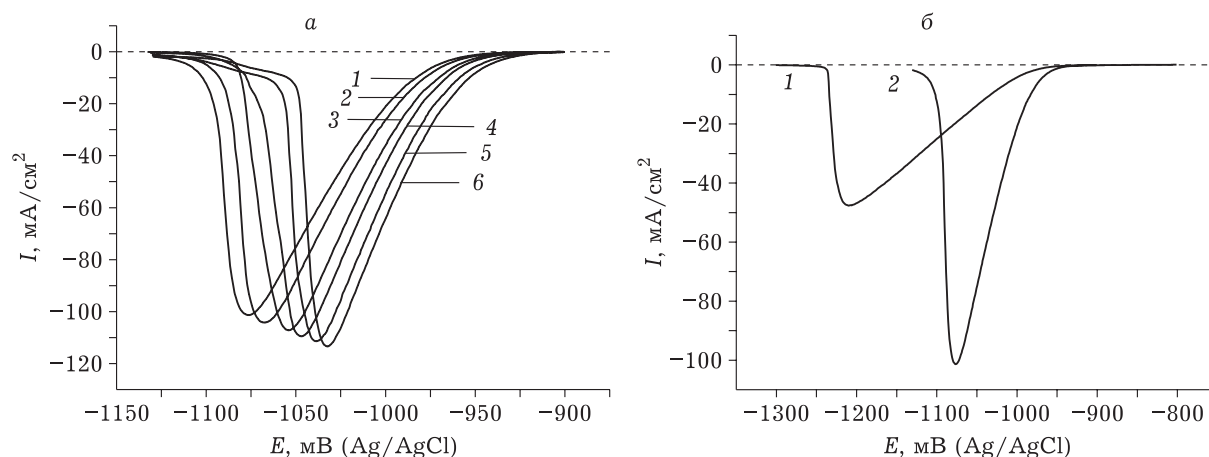


Рис. 4. Влияние фонового электролита (2 М КСl) на катодное растворение теллура в щелочном электролите: а – x М КОН + 2 М КСl; концентрация КОН, x , моль/л: 0.1 (1); 0.5 (2); 1 (3); 2 (4); 3 (5); 4 (6); б – 0.1 М КОН (1); 0.1 М КОН + 2 М КСl (2). Скорость развертки потенциалов 1 мВ/с.

Обе катодные реакции проходят при близких потенциалах, поэтому при неизбежном росте потенциала в процессе электролиза в гальваностатическом режиме одновременно снижается выход по току целевой реакции и ухудшается качество осадка [9].

Исследовано влияние концентрации КОН в диапазоне 0.1–4 М на скорость побочной реакции катодного растворения теллура. Установлено, что в отличие от целевой реакции вид вольтамперограмм побочной реакции существенно зависит от концентрации щелочи (рис. 3, а). Во всех случаях они представляют собой кривые с максимумом, после которого при дальнейшей развертке потенциала ток падает практически до нуля. Снижение концентрации щелочи приводит к монотонному уменьшению высоты пика поляризационной кривой и смещению его положения в область больших катодных потенциалов. При этом количество затраченного электричества Q остается практически постоянным (200 мКл) (см. рис. 3, б) и равным одной четверти заряда, затраченного на нанесение осадка теллура толщиной 15 мкм на графитовый электрод (870 мКл). Таким образом, обсуждаемые поляризационные кривые подтверждают одноэлектронный механизм катодного растворения металлического теллура в соответствии с уравнением (2).

На первый взгляд, из представленных на рис. 3, а данных следует вывод о значительном падении скорости побочной реакции (2) в области низких концентраций КОН ($C_{\text{КОН}} < 0.5$ М). Однако более детальный анализ показывает, что при снижении концентрации КОН существенно уменьшается не только концентрация OH^- , но и

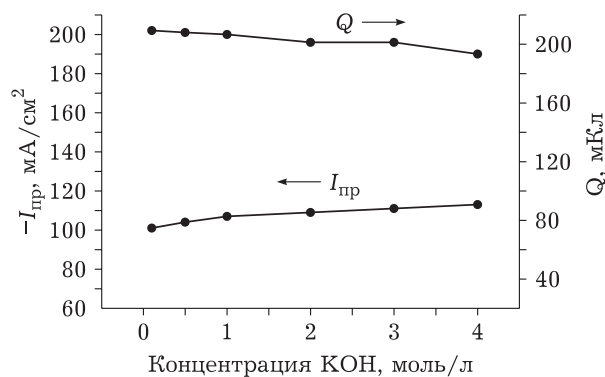


Рис. 5. Влияние концентрации КОН на затраты электричества (Q) и предельные токи ($I_{\text{пр}}$) при катодном растворении теллура в щелочи, содержащей фоновый электролит (2 М КСl).

другая важная для вольтамперометрии величина – электропроводность раствора χ (табл. 1) [11]. Если уменьшение электропроводности раствора компенсировать введением фонового электролита (2 М КСl) с высокой электропроводностью ($\chi = 20.2$ (Ом $\cdot$ м) $^{-1}$), то влияние концентрации КОН на скорость побочной реакции в наиболее значимом для производства теллура диапазоне (2–4 М) практически исчезает (рис. 4, а).

В растворах с низкой концентрацией КОН ($C_{\text{КОН}} < 0.5$ М) в присутствии фонового электро-

ТАБЛИЦА 1

Электропроводность раствора (χ) при разных концентрациях КОН [11]

Концентрация КОН, М	0.1	0.5	1	3	4
χ , (Ом $\cdot$ м) $^{-1}$	2.13	9.85	21	44.8	54.9

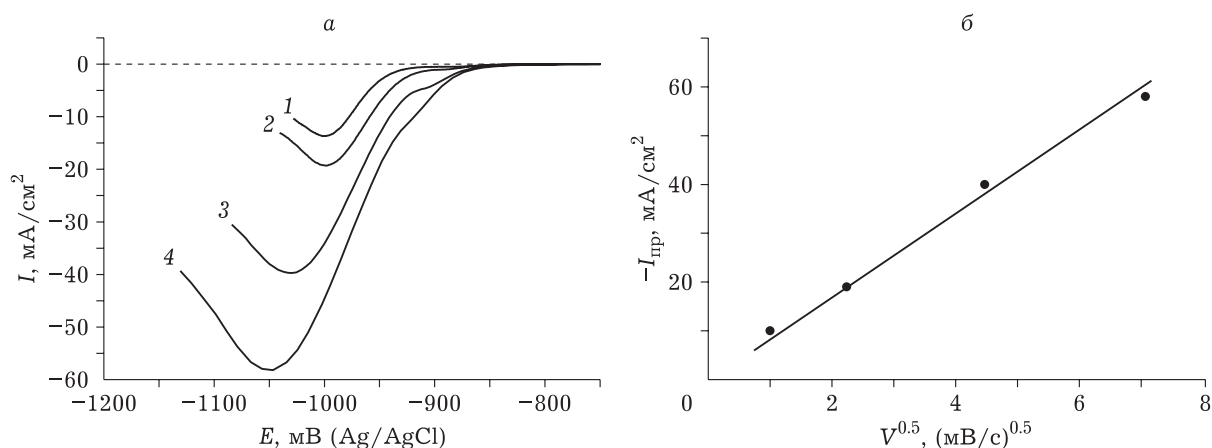


Рис. 6. Вольтамперограммы (а) при различной скорости развертки потенциала (V), $\text{мВ}/\text{с}$: 1 (1); 5 (2); 20 (3); 50 (4) и предельные токи ($I_{\text{пр}}$) катодного растворения теллура в зависимости от $V^{0.5}$ (б) в 4 М КОН.

лита скорость катодной побочной реакции растворения теллура значительно возрастает по сравнению со скоростью в растворе без фона. Например, при $C_{\text{КОН}} = 0.1$ М предельный диффузионный ток составляет $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, а в растворе без фона – $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (см. рис. 4, б). Соответствующий ему потенциал при этом значительно смещается в положительную область на 130 мВ . Тот факт, что при одинаковой концентрации КОН скорость побочной реакции растворения теллура в присутствии фона удваивается, говорит о решающем влиянии на нее электропроводности раствора, а не концентрации ионов OH^- . Это подтверждается также и тем, что в растворах КОН с фоном в отличие от растворов без фона, щелочь практически не влияет как на предельные диффузионные токи растворения Те, так и на затраты электричества (рис. 5).

Исследовано влияние скорости развертки потенциала (V) на катодное растворение металлического теллура в КОН. Поляризационные кривые (рис. 6, а) и полученные из них значения $I_{\text{пр}}$ (см. рис. 6, б) позволили определить лимитирующую стадию побочной катодной реакции. Как видно из представленных данных, увеличение скорости развертки потенциала катода приводит к значительному возрастанию скорости процесса растворения теллура. Зависимость предельных токов $I_{\text{пр}}$ от скорости развертки, возведенной в степень 0.5 ($V^{0.5}$), имеет линейный характер. Это прямо указывает на то, что скорость катодной побочной реакции растворения теллура лимитируется диффузией дителлурид-аниона в объем электролита.

Влияние побочной реакции на осаждение теллура можно оценить из соотношения токов

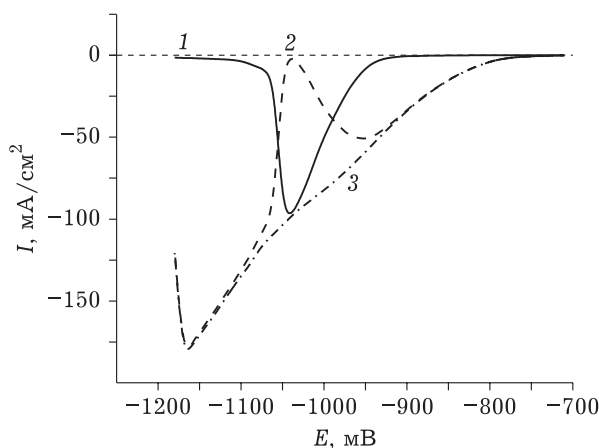


Рис. 7. Соотношение токов парциальных катодных реакций: 1 – парциальная кривая растворения теллура в 4 М КОН; 2 – расчетная парциальная кривая осаждения теллура из раствора $0.5 \text{ M TeO}_2 + 4 \text{ M KOH}$; 3 – экспериментальная кривая осаждения теллура из раствора $0.5 \text{ M TeO}_2 + 4 \text{ M KOH}$.

парциальных катодных реакций, приведенных на рис. 7. Видно, что в диапазоне потенциалов $-900 \dots -1100 \text{ мВ}$ побочная реакция растворения значительно снижает скорость целевой реакции осаждения теллура. Как следует из данных рис. 1, б и рис. 3, б, на долю целевой реакции приходится $\sim 80 \%$, а на долю побочной реакции растворения теллура – $\sim 20 \%$ от общих затрат электричества.

Таким образом, проведенные исследования позволили оценить влияние концентрации КОН на скорости целевой и побочной катодных реакций и определить рабочий диапазон щелочности при извлечении металлического теллура из теллуридных растворов. Это представляет практический интерес с точки зрения ресурсо-

сбережения и повышения экологичности данного технологического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диапазоне концентраций 2–4 М “свободный” гидроксид калия слабо влияет на скорости целевой реакции осаждения теллура и побочной реакции его катодного растворения, где их изменение составляет 5–10 %. Падение скорости целевой реакции при концентрации КОН менее 2 М вызвано снижением концентрации TeO_3^{2-} из-за неполного растворения диоксида теллура. Снижение скорости побочной реакции в диапазоне концентраций КОН 0.1–1 М вызвано низкой электропроводностью раствора.

В исследованной области концентраций КОН целевая реакция осаждения теллура и побочная реакция его растворения носят диффузионный характер. Побочная реакция растворения теллура подчиняется одноэлектронному механизму.

При катодном осаждении теллура на долю целевой реакции приходится 80 %, а на побочную реакцию растворения теллура – 20 % от общих затрат электричества. Результаты исследования позволят оптимизировать рабочий режим электролизного извлечения теллура из щелочных теллуридных растворов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310276-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wu T., Zhang M., Lee K.-H., Lee C.-M., Lee H.-K., Choa Y., Myung N. V. Electrodeposition of compact tellurium thick films from alkaline baths // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164, No. 2. D82–D87.
- 2 Zhong J., Wang G., Fan J., Li Q., Kiani M., Zhang J., Yang H. Optimisation of process on electrodeposition of 4N tellurium from alkaline leaching solution // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176. P. 17–25.
- 3 Lee T., Lee S., Lee E., Sohn S., Lee Y., Lee S., Moon G., Kim D., Kim Y., Myoung J., Wang Z. High-power density piezoelectric energy harvesting using radially strained ultrathin trigonal tellurium nanowire assembly // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25, No. 21. P. 2920–2925.
- 4 LaLonde A. D., Pei Y., Wang H., Snyder H. Lead telluride alloy thermoelectrics // *Materials Today*. 2011. Vol. 14, No. 11. P. 526–532.
- 5 Abad B., Rull-Bravo M., Hodson S. L., Xu X. Thermoelectric properties of electrodeposited tellurium films and the sodium lignosulfonate effect // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 169. P. 37–45.
- 6 Киндяков П. С., Коршунов В. Г., Федоров П. И., Кисляков И. П. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К. А. Большакова. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1976. 320 с.
- 7 Букетов Е. А., Малышев В. П. Извлечение селена и теллура из медноэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука, 1969. 208 с.
- 8 Сошникова Л. А., Купченко М. М. Переработка медноэлектролитных шламов. М.: Металлургия, 1978. 499 с.
- 9 Белобаба А. Г., Маслий А. И. Влияние поверхностно-активных веществ на катодное осаждение теллура из щелочных растворов // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 1. С. 7–12.
- 10 Клетеник Ю. Б., Александрова Т. П. Субмикронная регенерация поверхности индикаторных электродов. Графитовый электрод // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т. 52, № 3. С. 280–284.
- 11 Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.