

УДК 546.68: 541.135.2: 621.357

Электрохимическая устойчивость оксидов индий-олово (ИТО)

А. Г. БЕЛОБАБА, А. Г. ЗЕЛИНСКИЙ, А. А. ГУСЕВ, А. И. МАСЛИЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: belobaba@ngs.ru*

Аннотация

Исследована электрохимическая устойчивость смешанных оксидов индий-олово (ИТО) при катодной и анодной обработке в различных растворах. Установлено, что в случае катодной поляризации при потенциалах отрицательнее потенциала начала выделения водорода в соответствующих растворах ИТО восстанавливаются до металлов In и Sn с последующим образованием интерметаллидов. Показано, что при анодной обработке на скорость анодного растворения ИТО большое влияние оказывают природа кислоты и плотность тока. В HCl скорость растворения меньше, чем в H₂SO₄, и существенно снижается с ростом концентрации кислоты за счет ускорения побочной реакции выделения Cl₂. Электрохимическая активность ИТО при катодной и анодной обработке в растворах позволяет использовать электролиз для утилизации отработанных мишеней магнетронов или ИТО-скрапов.

Ключевые слова: оксиды индий-олово, ИТО, катодное восстановление, анодное растворение, мишени магнетронов

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные оксиды индия и олова, известные в литературе как Indium-Tin Oxides (ИТО), обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая электронная проводимость, высокая прозрачность в видимой части спектра, высокая отражательная способность в инфракрасном диапазоне. Благодаря этому ИТО незаменимы в производстве прозрачных проводящих пленок для жидкокристаллических дисплеев, солнечных батарей и оптоэлектрических приборов [1–3]. В связи с истощением первичных источников индия и его высокой стоимостью в последние годы все большее внимание уделяется извлечению In из вторичных источников, так называемых ИТО-скрапов. Пленки из ИТО получают в основном магнетронным напылением из керамических мишеней, которые после износа на 60–70 % подлежат регенерации. В настоящее время для регенерации отработанных мишеней и других ИТО-скрапов применяют, как правило, реагентные методы. Ввиду большой ме-

ханической твердости и химической инертности мишеней известные способы включают трудоемкие и длительные стадии дробления и измельчения мишеней, требуют значительного расхода концентрированных сильных кислот и повышенных температур [3]. По этой причине в последнее время ведется поиск альтернативных методов регенерации, например электрохимических, когда изделия, содержащие ИТО, подвергаются катодной или анодной обработке [4, 5]. Реализация этого способа зависит от электрохимической устойчивости ИТО. Цель настоящей работы – исследование поведения ИТО при катодной и анодной поляризации в растворах HCl и H₂SO₄.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования электрохимической устойчивости ИТО при катодной и анодной поляризации использовали методы циклической вольтамперометрии, гравиметрии, атомной абсорбции и рентгенофазовый анализ (РФА).

Фазовый состав исходного образца из отработанных мишеней, содержащих ИТО, и продуктов их электрохимической обработки определяли на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Гравиметрические измерения проводили с использованием электронных весов САУХ 220 (фирма CAS Corporation Ltd., Корея). Циклические вольтамперограммы снимали при комнатной температуре на трехэлектродной ячейке, используя программируемый потенциостат IPC-Micro (разработка Института физической химии РАН, Москва). Рабочий электрод изготовлен в форме квадратного стержня, вырезанного из отработанных ИТО-мишеней. Боковую поверхность стержня изолировали эпоксидной смолой, а торец ($S = 0.06 \text{ см}^2$) обновляли шлифованием перед каждым измерением. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (н.х.-с.э.), в качестве вспомогательного – графитовый стержень с большой поверхностью. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. В статье значения потенциалов, в том числе и стандартных равновесных, приведены относительно н.х.-с.э.

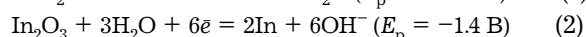
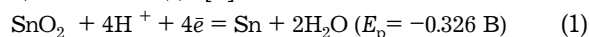
Устойчивость ИТО в процессе длительной катодной или анодной обработки исследовали в гальваностатическом режиме на лабораторном электролизере, в котором испытываемый плоский электрод из ИТО ($S = 0.11\text{--}0.14 \text{ дм}^2$) размещался между двумя вспомогательными

электродами противоположного знака, изготовленными из графита или титана. Скорость катодного восстановления и анодного растворения ИТО измеряли гравиметрическим методом как потерю массы единичной поверхностью электрода за 1 ч электрохимической обработки. Массу восстановленного металла определяли по уменьшению массы катода после анодного растворения осадка в растворе 6 М HCl. Окончание растворения осадка четко фиксируется по резкому скачку потенциала анода от значений, характерных для растворения металлического In, до потенциала выделения хлора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катодная обработка ИТО

При катодной обработке ИТО возможно как прямое электрохимическое восстановление, так и химическое восстановление выделяющимся на катоде водородом [1]. Если реализуется прямое восстановление, то процесс должен протекать при определенных потенциалах катода [6]:



Если же осуществляется химический вариант, то потенциал начала восстановления

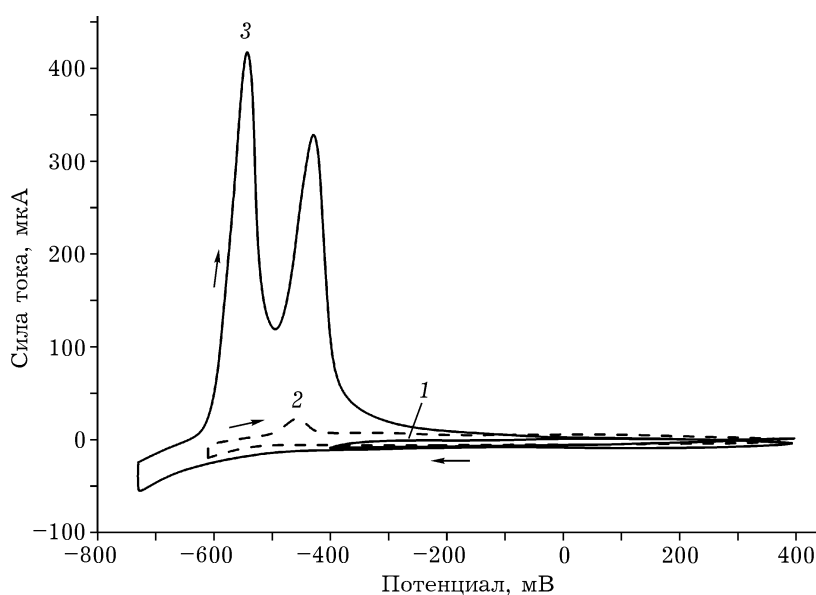


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ИТО при различных конечных потенциалах катода, мВ: -400 (1), -600 (2), -700 (3). Раствор 0.1 М H_2SO_4 , $S = 0.06 \text{ см}^2$.

ИТО, при котором фиксируются продукты этой реакции, будет определяться потенциалом выделения H_2 , который смещается в отрицательную сторону при увеличении рН.

Для определения области потенциалов начала катодного восстановления ИТО и идентификации продуктов восстановления проведены циклические вольтамперные измерения в кислых и щелочных растворах: H_2SO_4 (0.1 и 1 моль/л), HCl (0.1 и 3 моль/л) и KOH (1 моль/л). При этом катодная развертка цикла проводилась от исходного бестокового потенциала $E = 0.3-0.4$ В до различных конечных значений с последующей выдержкой в течение 1 мин и разверткой в обратном (анодном) направлении. Анодная развертка выявляла продукты катодной реакции, так как по факту появления анодного тока и положению его пиков можно судить о количестве и природе продуктов реакции.

Характерные циклические катодные вольтамперограммы (на примере 0.1 М H_2SO_4) представлены на рис. 1, а результаты обработки вольтамперограмм, полученных на ИТО в растворах разного состава, приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что существует достаточная широкая и зависящая от величины рН и природы раствора область катодных потенциалов, в которой ИТО электрохимически инертен. Например, в растворе 0.1 М H_2SO_4 ИТО вполне устойчивы вплоть до потенциалов -0.4 В, увеличения катодного тока в этом диапазоне потенциалов практически нет (см. рис. 1, кривая 1). Однако при потенциалах отрицательнее -0.6 В на катодных вольтамперных кривых наблюдается увеличение силы тока, а при обратной анодной развертке появляются пики

растворения осадка. Отчетливые пики продуктов восстановления ИТО фиксируются при катодных потенциалах, начиная примерно с $E = -0.65$ В. В щелочных растворах продукты катодного восстановления появляются при потенциалах отрицательнее -1.3 В.

Тот факт, что потенциал начала образования катодных продуктов на ИТО зависит от рН и с его ростом смещается в катодную сторону параллельно смещению начала выделения H_2 из раствора, по-видимому, свидетельствует о тесной связи катодного восстановления ИТО с процессом выделения H_2 из раствора. Каких-либо аномалий в области потенциала прямого восстановления In_2O_3 (-1.4 В) не наблюдается.

На анодных ветвях циклических вольтамперограмм в растворах H_2SO_4 или HCl , где оба металла образуют хорошо растворимые соли, имеются два отдельных пика при $E = -0.5 \dots -0.6$ В и $E = -0.4 \dots -0.3$ В (см. рис. 1). Первое значение близко к равновесному потенциалу для системы In/In^{3+} ($E_p = -0.565$ В), а второе – к равновесному потенциалу системы Sn/Sn^{2+} ($E_p = -0.358$ В). Смещение пиков растворения In и Sn в катодном направлении ($\sim 150-200$ мВ) в HCl с ростом ее концентрации от 0.1 до 3 моль/л, по-видимому, обусловлено образованием хлоридных комплексов индия и олова (логарифмы констант нестойкости ~ 1.5 для In^{3+} и 2.25 для Sn^{2+} [6]).

В растворе щелочи на анодной ветви циклограммы наблюдается только один пик растворения при потенциале -1.17 В, что можно объяснить близкими значениями потенциалов процессов растворения In и Sn для системы $Sn/HSnO_2^-$ ($E_p = -1.13$ В) и $In/In(OH)_3$ ($E_p = -1.22$ В) [7].

ТАБЛИЦА 1

Потенциалы начала образования продуктов катодного восстановления ИТО и пиков их анодного растворения в H_2SO_4 и HCl

Растворы	Потенциал начала образования катодного продукта, В	Потенциалы пиков растворения продуктов, В	
		Пик I	Пик II
0.1 М H_2SO_4	-0.61	-0.54	-0.42
1 М H_2SO_4	-0.60	-0.54	-0.43
0.1 М HCl	-0.85	-0.50	-0.35
3 М HCl	-0.75	-0.65	-0.55
1 М KOH	-1.30	-1.17	

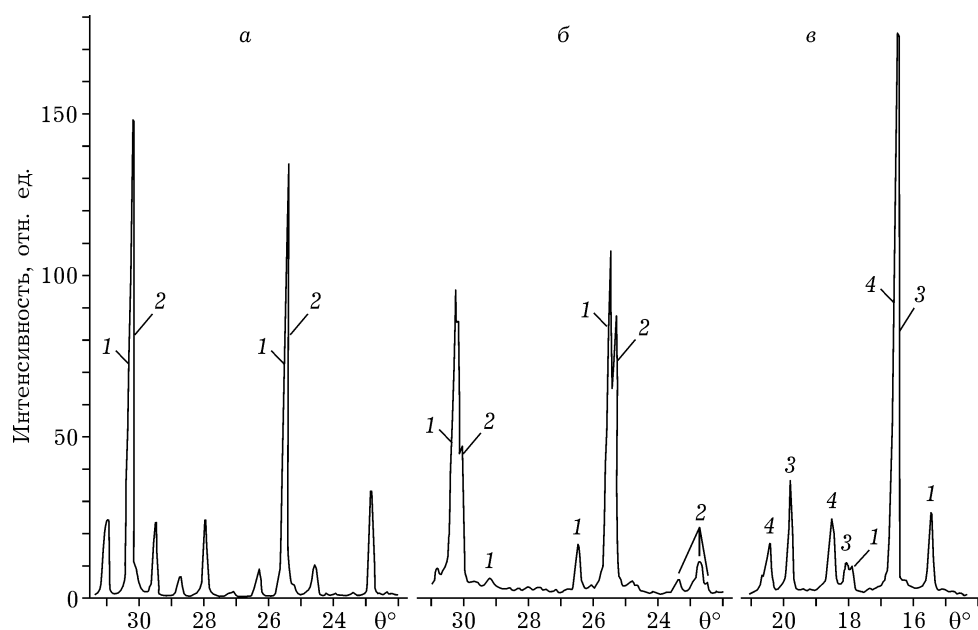


Рис. 2. Дифрактограммы ИТО после разных стадий обработки: а – исходный образец, б – после анодного травления поверхностного слоя ($0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $i = 5 \text{ A/дм}^2$), в – после катодного восстановления (6 M HCl , $i = 4 \text{ A/дм}^2$, $t = 6 \text{ ч}$). Фазы: In_2O_3 (1), $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ (2), In (3), In_3Sn (4).

Таким образом, из данных вольтамперометрии следует, что в результате катодного восстановления ИТО, скорее всего, образуются In и Sn , поскольку положение пиков на кривых анодного растворения продуктов близко к табличным значениям равновесных потенциалов для этих металлов. Этот вывод хорошо согласуется с данными РФА, полученными при исследовании исходного материала, а также продуктов катодного и анодного процессов обработки ИТО.

По данным РФА, в состав поверхностного слоя исходных отработанных магнетронных мишеней ИТО в качестве основной фазы входит оксид In_2O_3 (кубическая структура, номер карточки 6-416, пространственная группа (S.G.) Ia-3 (по 206)) и двойной оксид $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ (структура ромбическая, PDF N88-773, S.G. R-3 (по 148)) (рис. 2, а). Отсутствие фазы SnO_2 логично объяснить вхождением олова в состав двойного оксида $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, который образуется на стадии термического синтеза ИТО. Количественно оценить содержание фаз в исходном материале проблематично, так как все основные рефлексы In_2O_3 и $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ перекрываются. Цифрами 1 и 2 показаны положения основных рефлексов этих фаз соответственно. Если поверхность отработанных мишеней ИТО подвергнуть анод-

ному травлению (см. рис. 2, б), то на дифрактограмме наблюдается хорошее расщепление рефлексов обоих оксидов, что позволяет нам с уверенностью констатировать наличие оксида In_2O_3 и двойного оксида $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ в исходном продукте.

Продукты катодного восстановления ИТО, согласно результатам РФА, в основном состоят из металлического In (тетрагональная структура, номер карточки 5-642, S.G. I 4/*mmm* по (139)), и интерметаллида In_3Sn (тетрагональная структура, PDF N7-345, S.G. P 4/*mmm* по (123)). Небольшое количество оксида индия в виде In_2O_3 (см. рис. 2, в), по-видимому, захвачено с исходного материала при соскабливании с него осадка для анализа.

При длительной катодной обработке образцов из ИТО на катоде выделяется H_2 , а сам образец претерпевает значительные изменения. Из очень твердой и хрупкой керамики сине-фиолетового цвета он превращается в мягкий материал серого цвета с металлическим блеском. При электролизе, особенно в начальный период, под катодом образуется мелкий шлам (до 10 % от прореагировавшего ИТО), состав которого аналогичен составу исходного материала. Образование шлама может быть связано с неравномерностью восстановления, а также с механическими на-

пряжениями между зёрнами оксидов и зёрнами продукта, которые фиксируются вплоть до появления сплошной металлической губки на поверхности катода, тормозящей процесс шламообразования.

Установлено, что более высокая скорость катодного восстановления ИТО характерна для раствора 6 М HCl. На начальном этапе процесс восстановления протекает с максимальной скоростью, далее он заметно тормозится по мере продвижения реакционной границы от поверхности в глубь электрода, особенно в сернокислых растворах (рис. 3). Это может быть связано с постепенным слиянием зёрен катодного продукта и образованием сплошного слоя восстановленного металла в виде губки, которая затрудняет доступ электролита к оксидам.

Таким образом, при катодном воздействии на ИТО при потенциалах отрицательнее начала выделения H_2 смешанные оксиды индия и олова восстанавливаются до соответствующих металлов. Металлические In и Sn легко растворяются химически и анодно, поэтому данный процесс можно использовать для переработки отработанных мишеней и скрапов, содержащих ИТО, а также для получения технологических “окон” в слоях ИТО. Недостаток катодного способа утилизации мишеней – его периодичность, которая связана с тем, что во избежание замедления процесса восстановления необходимо периодически удалять образующееся металлическое покрытие.

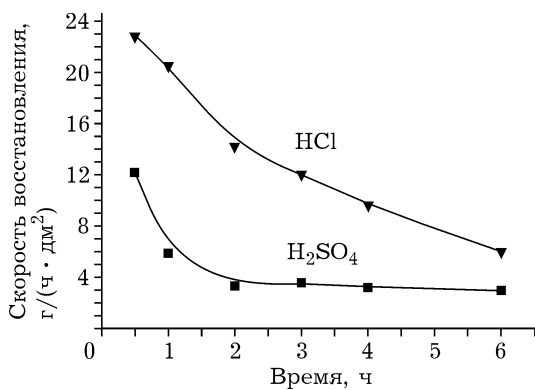


Рис. 3. Динамика катодного восстановления ИТО в растворах 6 М HCl и 1 М H₂SO₄. $i = 8 \text{ А/дм}^2$.

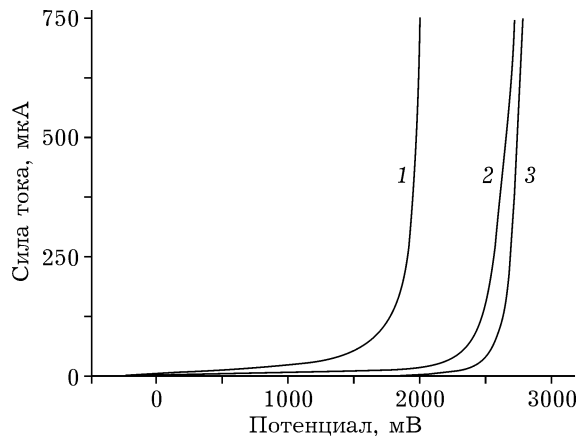


Рис. 4. Анодные вольтамперограммы ИТО в растворах 3 М HCl (1), 1 М HCl (2) и 1 М H₂SO₄ (3).

Анодная обработка ИТО

Анодная устойчивость ИТО исследована в растворах H₂SO₄ и HCl различных концентраций в гальваностатическом режиме электролиза. Полученные анодные вольтамперограммы (рис. 4) свидетельствуют об устойчивости ИТО в довольно широкой области потенциалов (до 2.6 В в H₂SO₄ и до 1.5–2 В в растворах HCl разных концентраций). Увеличение силы анодного тока при более высоких значениях потенциалов сопровождается выделением газообразных продуктов (O_2 и Cl_2 соответственно) и одновременным уменьшением массы анода. По аналогии с химическим растворением ИТО в растворах кислот [8]

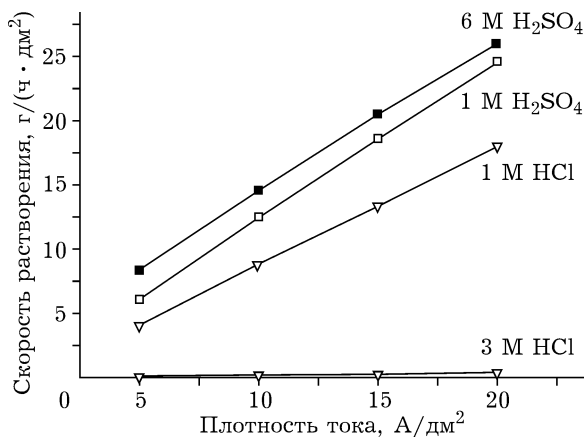


Рис. 5. Зависимость скорости анодного растворения ИТО от плотности тока в растворах HCl и H₂SO₄. Длительность электролиза 1 ч.

анодное растворение ИТО также обусловлено действием образующихся на аноде радикальных частиц и других форм активного кислорода [9]. Не исключено прямое окисление ионов O_2^- , входящих в кристаллическую решетку оксидов ИТО [10]. Освободившиеся катионы In^{3+} и Sn^{4+} в кислой среде дают растворимые соединения и переходят в раствор, за счет чего возрастает концентрация ионов металлов. Это подтверждается результатами анализа раствора методом атомной абсорбции.

В отличие от катодного восстановления, скорость которого со временем падает, процесс анодного растворения ИТО в кислотах оказался практически стабилен. Сильное влияние на анодное растворение ИТО оказывает плотность тока. Так, в диапазоне значений плотности тока 5–10 А/дм² наблюдается линейная зависимость скорости растворения от плотности тока (рис. 5). Кроме того, растворение ИТО зависит от природы и концентрации кислоты. В растворах серной кислоты скорость анодного растворения ИТО выше по сравнению с растворами соляной кислоты и слабо зависит от концентрации кислоты. В растворах соляной кислоты, напротив, наблюдается сильная и аномальная зависимость ее от концентрации: увеличение концентрации HCl с 1 до 3 моль/л резко снижает скорость растворения ИТО (см. рис. 5). Скорее всего, это связано с усилением побочной реакции выделения Cl_2 при высоких концентрациях кислоты. В пользу этого наряду с запахом хлора свидетельствует и смещение начала подъема силы анодного тока в область более низких потенциалов при переходе к концентрированным растворам HCl (см. рис. 4). По-видимому, при концентрации HCl ≥ 1 моль/л практически весь анодный ток расходуется на параллельный процесс выделения Cl_2 . По этой причине нецелесообразно использовать концентрированные серноокислые растворы для целей анодной переработки ИТО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрохимической устойчивости ИТО при катодной и анодной обработке

в растворах HCl и H_2SO_4 показало, что, несмотря на высокую химическую стойкость ИТО, их электрохимическая устойчивость напрямую зависит от условий обработки. В случае катодной обработки при потенциалах отрицательнее потенциалов выделения H_2 оксиды восстанавливаются до металлов In и Sn и их интерметаллидов. Достигаемые при этом скорости восстановления невысокие и со временем заметно снижаются из-за экранирования зоны реакции слоем продуктов и параллельного выделения газообразного водорода.

При анодной обработке ИТО в серноокислых растворах процесс растворения идет с более высокой скоростью. В серноокислых растворах скорость растворения ИТО ниже, чем в серноокислых, и существенно снижается с ростом концентрации кислоты, по-видимому, за счет ускорения побочной реакции выделения хлора.

Высокая электрохимическая активность ИТО при катодной и анодной обработке в растворах HCl и H_2SO_4 позволяет использовать электролиз для утилизации отработанных мишеней магнетронов или ИТО-скрапов.

Авторы благодарят Московское представительство фирмы Samsung за предоставленные образцы отработанных мишеней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Федоров П. И., Акчурин Р. Х. Индий. М.: Наука, МАИР "Наука/Интерпериодика", 2000. 276 с.
- 2 Park J.-C. // Bull. Korean. Chem. Soc. 2008. Vol. 29, No. 1. P. 255–256.
- 3 Yang J., Retegan T., Ekberg C. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 137. P. 68–77.
- 4 Белобаба А. Г., Зелинский А. Г., Маслий А. И., Гусев А. А. // Тез. докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". Ивановская обл., Плес, 1–5 октября 2012 г. С. 52.
- 5 Spada E. R., de Paula F. R., Pla Cid C. C., Candiotta G., Faria R. M., Sartorelli M. L. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 108. P. 520–524.
- 6 Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. Изд. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.
- 7 Справочник по электрохимии. / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- 8 Scholten M., van den Meerakker J. E. A. M. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140, No. 2. P. 471–475.
- 9 Folcher G., Cachet H., Froment M., Bruneaux J. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 301. P. 242–248.
- 10 Kraf A., Hennig H., Herbst A., Heckner K.-H. // J. Electroanal. Chem. 1994. Vol. 365. P. 191–196.