

电解质和阳极中杂质元素含量对电解精炼铟产品纯度影响的研究

张琮¹, 宰伟^{2*}, 吕英威², 王双平², 张照阳³

1. 西安石油大学, 陕西 西安 710000

2. 西安秦创高纯新材料科技有限公司, 陕西 西安 710000

3. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710000

DOI:10.61369/ME.202510003

摘要 本研究通过向电解液和阳极板中引入杂质元素, 来探究电解精炼工艺的除杂能力。根据各种元素在电解过程中的不同行为, 杂质元素大致可分为三类: 活性元素、中性元素和惰性元素。活性元素主要包括镁、铝、锌、铁、钴和镍(按活性递减的顺序排列)^[1]。在电解精炼过程中, 活性元素倾向于在电解液中积聚, 随着其化学活性的降低, 仅能在阴极产品中检测到微量。在本研究中, 镉被确认为中性元素^[2]。中性元素在电解液中会表现出积累现象, 并且与铟在钛阴极板上存在明显的电化学共沉积现象。为了进一步分析电解过程中杂质元素的化学行为, 对电解液中的金属元素镁、铝、锌、铁、钴、镍、镉、铟、锡、铅、锑、铜、银和铋进行了开路电位和极化曲线测试。

关键词 电解精炼; 提纯; 阴极产品纯度

Research on The Influence of Impurity Element Content in Electrolytes and Anodes on The Purity of Indium Products in Electrolytic Refining

Zhang Cong¹, Zai Wei^{2*}, Lv Yingwei², Wang Shuangping², Zhang Zhaoyang³

1. Xi 'an Shiyou University, Xi 'an, Shaanxi 710000

2. Xi 'an Qinchuang High-Purity New Materials Technology Co., LTD., Xi 'an, Shaanxi 710000

3. Xi 'an Rare Metal Materials Research Institute Co., LTD., Xi 'an, Shaanxi 710000

Abstract This study explores the impurity removal capacity of the electrolytic refining process by introducing impurity elements into the electrolyte and anode plates. According to the different behaviors of various elements during the electrolysis process, impurity elements can be roughly divided into three categories: active elements, neutral elements and inert elements. The active elements mainly include magnesium, aluminum, zinc, iron, cobalt and nickel (in descending order of activity)^[1]. During the electrolytic refining process, active elements tend to accumulate in the electrolyte. As their chemical activity decreases, only trace amounts can be detected in the cathode product. In this study, cadmium was identified as a neutral element^[2]. Neutral elements exhibit an accumulation phenomenon in the electrolyte, and there is a significant electrochemical co-deposition phenomenon with indium on the titanium cathode plate. To further analyze the chemical behavior of impurity elements during the electrolysis process, open-circuit potential and polarization curve tests were conducted on metal elements such as magnesium, aluminum, zinc, iron, cobalt, nickel, cadmium, indium, tin, lead, antimony, copper, silver and bismuth in the electrolyte.

Keywords electrolytic refining; purification; purity of cathode products

引言

随着电子行业的快速发展, 对高纯度铟材料的需求一直在稳步增长。目前, 电解精炼是生产高纯度铟的主要方法之一, 具有设备简单、能耗低以及能够实现高纯度分离等优点。

在本研究中, 研究人员特意将一些典型的杂质元素引入电解液和阳极材料中, 并对每种元素的行为特征及其对产品纯度的影响进行了系统分析^[3]。

该研究得到了中国陕西省秦创原项目 (QCYRCXM-2022-292)、陕西省重点研发计划项目 (2025CY-YBXM 596) 以及陕西省创新能力支持计划 (2025RC-YJRC-044、2025RC-YJRC-046) 的资助。

作者简介: 张琮 (1997.11—), 男, 河北秦皇岛人, 研究生, 实习生, 研究方向: 电解精炼。

一、试验部分

(一) 材料和准备工作

本研究中所使用的主要原材料包括：6N 级高纯度铜（西安秦创高纯新材料科技有限公司）、 H_2SO_4 (COMS 级, 国药化学试剂有限公司)、明胶 (CP 级, 国药化学试剂有限公司)、 $NaCl$ (优级纯, 国药化学试剂有限公司)、 $MgCl_2$ (99%, Innochem)、 $AlCl_3$ (AR 99%, Aladdin)、 $ZnCl_2$ (98%, Innochem)、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich)、 $CoSO_4 \cdot H_2O$ (98%, Aladdin)、 $NiCl_2$ (99%, Macklin)、 $CdCl_2$ (AR 99%, Aladdin)、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich)、 $PbSO_4$ (AR 98%, Aladdin)、 $BiCl_3$ (AR, Innochem)、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich)、 $SbCl_3$ (AR 99%, 阿拉丁)。

(二) 铜电解精炼

电解精炼实验是在恒定电流条件下进行的, 如图 1 所示。钛板作为阴极材料, 而铜板作为阳极材料。电解温度保持在 20 – 25°C, 电流密度约为 60 – 70 A/m², 电解持续时间为 24 小时。实验设计分为两组: 一组在电解液中添加杂质元素 (图 1(b1) 和 (b2)), 另一组将杂质引入阳极 (图 1(c1) 和 (c2)), 以比较杂质来源对阴极产物纯度的影响。

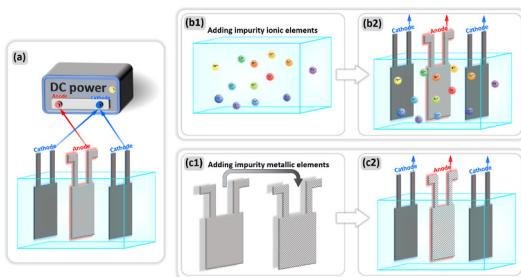


图1 (a) 电解设备示意图, (b1) 和 (b2) 向电解液中添加杂质的电解精炼示意图, (c1) 和 (c2) 向阳极板中添加杂质的电解精炼示意图

表1 电解液中杂质元素含量和阴极产品纯度

Element	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Cd	Sn	Pb	Sb	Cu	Ag	Bi
1ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.8	3	12	16	20	31
3ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	1.8	7	21	32	51	80
10ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.05	6.8	33	55	65	160	130
30ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	0.22	15	75	170	150	280	410
												330

表2 阳极板中杂质元素含量和阴极产品纯度

Element	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Cd	Sn	Pb	Sb	Cu	Ag	Bi
1ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.3	0.2	0.1	0.09	0.001	0.001	0.001
3ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.8	0.3	0.2	0.13	0.005	0.001	0.001
10ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	6	0.83	0.37	0.16	0.01	0.003	0.001
30ppm	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	25	1.8	0.8	0.25	0.03	0.005	0.005

为研究阳极板中杂质元素对铜电解精炼的阴极产物的影响, 我们通过在阳极板中不同含量 (1ppm、3ppm、10ppm 和 30ppm) 的杂质金属元素 (Mg、Al、Zn、Fe、Co、Ni、Cd、In、Sn、Pb、

(三) 电化学测试

为了研究杂质元素在电解精炼过程中的电化学行为, 在铜电解液中, 对它们的元素单质进行了开路电位和极化曲线测试。通过比较不同元素之间的电位差, 可以确定每个元素在电解精炼过程中的电化学行为和电化学活性^[4]。

二、实验结果

为研究电解液中杂质元素对铜电解精炼的阴极产物的影响, 我们通过添加金属盐的形式在电解液中引入了不同含量 (1ppm、3ppm、10ppm 和 30ppm) 的杂质元素 (Mg、Al、Zn、Fe、Co、Ni、Cd、In、Sn、Pb、Sb、Cu、Ag、Bi), 经过24h 电解后, 对阴极产物进行熔炼和浇铸后进行 GDMS 测试, 测试结果示于图 2 和表 1。

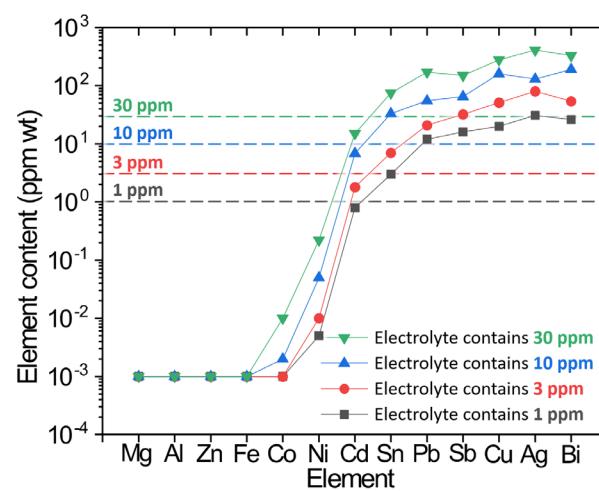


图2 电解液中杂质元素含量和阴极产品纯度关系图

Sb、Cu、Ag、Bi), 经过24h 电解后, 对阴极产物进行熔炼和浇铸后进行 GDMS 成分测试, 测试结果示于图 3 和表 2。

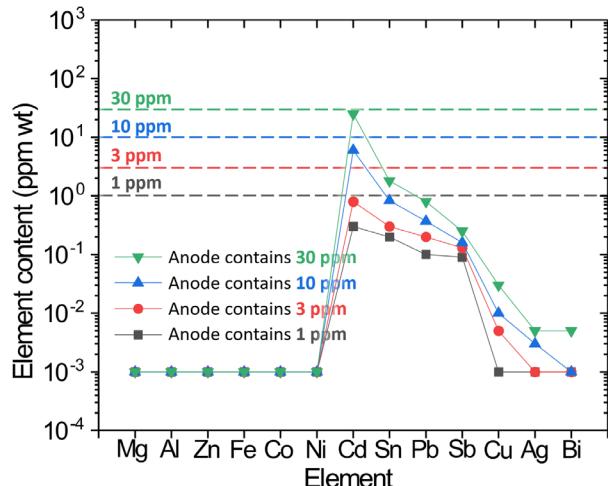


图3 阳极板中杂质元素含量和阴极产品纯度关系图

为了进一步分析不同元素在钢电解液中的电化学行为，分别制备了不同金属单质的测试电极，在钢电解液中进行了开路电位测试^[5]。

为了进一步分析钢电解液中不同元素的电化学行为，进行了动电位极化曲线测试。测量结果如图4所示。图4(a) 综合展示了所有极化曲线。图4(b) 展示了活性元素 Mg、Al、Zn 和 In 的极化曲线，其中 Mg、Al 和 Zn 的腐蚀电位明显低于 In。图4(c) 显示了活性元素 Fe、Co、Ni 和 In 的极化曲线；Fe、Co 和 Ni 的自腐蚀电位依次升高，表明它们的化学惰性依次增加。此外，Fe 极化曲线的阴极区域呈现出与 In 相似的趋势，这表明在电化学测试过程中，In 在 Fe 表面上有显著的沉积。

图4(d) 展示了中性元素 Cd、惰性元素 Pb 和 Sn 以及铟的极化曲线。在 Pb 和 Sn 的阴极区域，这些曲线与铟的曲线具有相似的特征，这可能是由于在测试过程中，In 在阴极电流作用下沉积在 Pb 和 Sn 的表面。图4(e) 展示了惰性元素 Sb、Bi、Ag、Cu 和 In 的极化曲线，从中可以明显看出，Sb、Bi、Ag 和 Cu 的自腐蚀电位高于铟，但自腐蚀电流密度小于铟，表现为明显的电化学惰性。

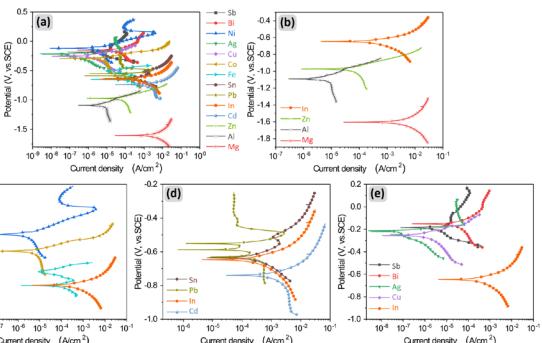


图4 不同金属元素单质在电解液中极化曲线

三、电解液中杂质含量对阴极纯度的影响

如图2所示，当向电解液中添加不同浓度的杂质元素时，阴极产品的纯度发生了显著变化。活性较强的元素如镁、铝和锌在电解过程中容易形成离子并积聚在电解液中，只有少量离子迁移到阴极，因此它们对阴极纯度的影响很小^[6]。

四、结论

本研究通过向电解液和阳极板中引入杂质元素，来探究电解精炼过程中的杂质去除能力。根据各种元素在电解过程中的不同表现，这些杂质元素大致可分为三类：活性元素、中性元素和惰性元素。

1. 活性元素主要包括 Mg、Al、Zn、Fe、Co 和 Ni。在电解精炼过程中，阳极板中的活性元素会在电解液中积聚，化学活性较低的元素如 Co 和 Ni，仅能在阴极产物中检测到微量的这些元素。

2. Cd 被认定为仅有的中性元素。电解精炼过程中，阳极板中的中性元素在电解液中会表现出积累现象，并且与电解液中的铟离子在阴极板上表现为明显的电化学共沉积现象。

3. 惰性元素主要包括 Sn、Pb、Sb、Cu、Ag 和 Bi。在电解过程中，这些元素表现出显著的电化学惰性，其中大部分元素不参与精炼反应。

参考文献

- [1] Hu, Cejun, et al. “Advanced catalyst design strategies and in-situ characterization techniques for enhancing electrocatalytic activity and stability of oxygen evolution reaction.” *Electrochemical Energy Reviews* 7.1 (2024): 19.
- [2] Randall, Jennifer. “‘Color - neutral’ is not a thing: Redefining construct definition and representation through a justice - oriented critical antiracist lens.” *Educational Measurement: Issues and Practice* 40.4 (2021): 82–90.
- [3] Becker, Hans, et al. “Impact of impurities on water electrolysis: a review.” *Sustainable Energy & Fuels* 7.7 (2023): 1565–1603.
- [4] Newman, John, and Nitash P. Balsara. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2021.
- [5] Liu, Zhen, et al. “Electrodeposition of indium from an ionic liquid investigated by in situ electrochemical XPS.” *Metals* 12.1 (2021): 59.
- [6] Henderson C M B, Charnock J M, Plant D A. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(7): 076214.