

М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян

## Катодная поляризация при осаждении галлия из галлатных растворов

С о о б щ е н и е II

Целью настоящего исследования является изучение характера катодной поляризации при осаждении галлия из щелочных галлатных растворов на различных электродах.

Как показывают многие авторы [1,2], при выделении ртути на ртутном катоде и галлия на жидком галлиевом электроде возникает только концентрационная поляризация, в то время как при выделении металлов на других электродах возникает также электрохимическая поляризация. На основании этого можно допустить, что электрохимическая поляризация в основном присуща только твердым электродам.

Делимарским и Городиским [2] перенапряжение при осаждении галлия изучалось при температуре 25°C в растворе  $\text{GaCl}_3$  на твердом галлиевом электроде, а характер катодной поляризации устанавливался только по внешнему виду поляризационных кривых и по наличию точек перегиба. В литературе не имеется систематического изучения вопроса электроосаждения галлия на различных электродах.

Для выяснения типа катодной поляризации при осаждении галлия из галлатных щелочных растворов нами выбран метод температурного влияния на скорость электролиза, предложенный Горбачевым и Измайловым [3].

### Экспериментальная часть

Влияние температуры на скорость электролиза определялось прямым методом, снятием поляризационных кривых. Для исследования служила установка, представленная на рисунке 1. Электролитическая ячейка имеет дополнительное колено для электрода сравнения. Диаметр трубки дополнительного колена равнялся 15 мм, а диаметр соединительного капилляра с коленом 3 мм. Анодное пространство отделяется от катодного стеклянным фильтром.

Измерение производилось под постоянным током азота, который проходил через нагретую до 350—400°C печь с медными стружками, затем над  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а потом через промывалку с изучаемым раствором, после чего подавался в ячейку снизу, через шоттовский фильтр. Объем электролита, подвергавшегося исследованию, равнялся 100 мл. В качестве катода и электрода сравнения применялись проволока из вольфрама, платины, никеля, железа Армко (диаметром

0,45—1,00 мм) и платиновая пластина. Рабочая поверхность электродов (площадью от 0,5 до 1 см<sup>2</sup>) предварительно подвергалась обезжириванию, травлению, затем электрополировке [4] в серной кислоте уд. в. 1,6 (за исключением железного катода). Затем на промытую

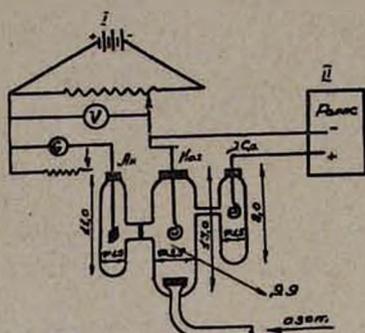


Рис. 1. Схема установки.

высушенную поверхность наносился по возможности ровный слой осадка галлия (из щелочного галлатного раствора содержанием Ga—0,651 г/л и концентрацией NaOH—2,6 н. при силе тока 200 мА для вольфрама и 400 мА при других электродах). Время покрытия во всех случаях бралось одно и то же. Электроды применялись в виде спиралей (платина, никель, железо). Вольфрамовые электроды применялись в виде стержня (их нельзя было согнуть ввиду хрупкости).

Такая предварительная обработка электродов давала возможность иметь одинаковую структуру металлического галлия как на катодной поверхности, так и на электроде сравнения, что должно было привести к одинаковому потенциалу равновесия этих электродов в одном и том же растворе.

Во избежание попадания линии тока в пространство, в котором находился электрод сравнения, катод помещался на 2—3 мм ниже капилляра, ведущего к электроду сравнения. Токоподводящая часть электродов помещалась в стеклянные трубки. В качестве анода применялась платиновая пластина размером 1,4 см<sup>2</sup>.

Измерение потенциала поляризованного катода проводилось по галлиевому электроду сравнения, сразу же после покрытия помещенному в тот же самый раствор, в дополнительное колено. Электрод сравнения находился в тех же температурных условиях, что и катод. Данный электрод сравнения при всех температурах давал непосредственно величину поляризации, что важно, так как в литературе нет достаточных данных о том, как изменяется поляризация катодов с температурой в изучаемых нами растворах.

Простейшим критерием обратимости галлиевых электродов сравнения мы приняли постоянство во времени и воспроизводимость его потенциалов, которые проверялись нами по насыщенному каломельному электроду при постоянной температуре. Результаты были вполне удовлетворительные.

Сатман и Нахтриб [5] нашли, что расплавленный галлиевый электрод необратим, но при гальваническом покрытии твердого электрода получают удовлетворительные результаты. В случае расплавленных жидких электродов наблюдались значительные скачки пассивности, но поведение твердых гальванически покрытых электродов было

таким, какого можно было ожидать от обратимых электродов. Электроды, изготовленные электроосаждением, дают воспроизводимые результаты.

Принимая во внимание низкую температуру плавления галлия и его растворимость в растворах щелочей [6], поляризационные кривые снимались в растворе 0,01 м. Ga концентрацией 2,6 н. по NaOH при температурах 7, 12, 18, 25° по вышеописанной методике.

Для создания разных температур исследованная система, т. е. поляризационная ячейка, помещалась в водяной термостат, снабженный электрической лампочкой и холодильником, а также контактным термометром (магнитным) и автоматическим реле. Температура в термостате могла изменяться от 5 до 60° и поддерживаться с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

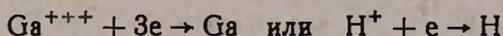
Поляризующее напряжение накладывалось на электроды при помощи движкового реостата. Измерение катодного потенциала проводилось компенсационным методом при помощи потенциометра Рапса. Момент компенсации отмечался по стрелочному нуль-гальванометру чувствительностью  $0,5 \cdot 10^{-6}$  А. Замеры проводились по достижении стационарного состояния, которое устанавливалось от 30 секунд до 1 минуты. Весь электролиз длился 15 минут.

Измерение силы тока проводилось по миллиамперметру.

### Результаты измерений

На рисунках 2–3 приведены поляризационные кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока для платиновой проволоки и платиновой пластины при различных температурах. Характер этих кривых для вольфрама, никеля и железа Армко аналогичен кривым для платины.

Наличие перегиба на кривых указывает на протекание различных возможных процессов: процесса отдачи металлом электронов катионам, которые адсорбируются на катоде или находятся на таком близком расстоянии, с которого может состояться передача электрона, или процесса включения электронов в невозбужденные орбиты катионов. Эти процессы соответствуют уравнениям:



Возможно также протекание одновременно обоих процессов [7]. Графики показывают, что зависимость содержит в основном два участка, в каждом из которых выполняется уравнение Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i,$$

где  $i$  — плотность тока;  $a$  и  $b$  — постоянные; при  $i \cong 1 \text{ А/см}^2$   $\eta = a$ . Первый участок начинается при  $i \cong 1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ , а второй — при  $i \cong 1 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ .

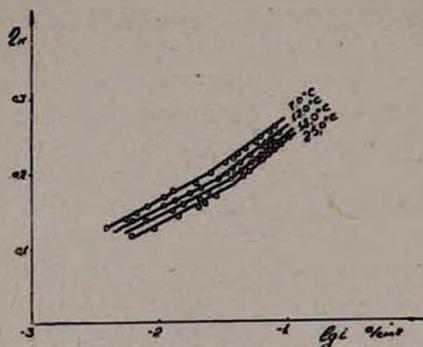


Рис. 2. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в растворе 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при температурах 7, 12, 18 и 25,0°C. Катод—платиновая проволока, анод—платина.

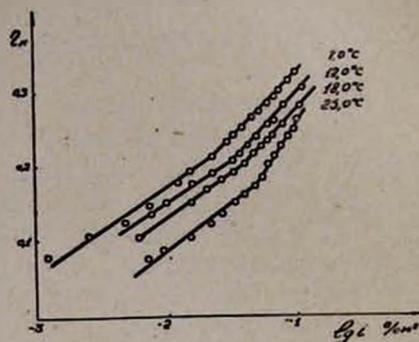


Рис. 3. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в растворе 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при температурах 7, 12, 18 и 25°C. Катод—платиновая пластина, анод—платина.

В таблице 1 даются значения  $\alpha$ , из которых видно, что  $\alpha$  с ростом температуры падает. Однако проверенных методов подсчета значений  $\alpha$  для разных температур в настоящее время нет [6].

В таблице 2 приведены значения  $b = \left( \frac{d\eta}{d \lg j} \right)_T$ , а также  $\alpha = \frac{2,303 \cdot RT}{bF}$ .

Из таблицы видно, что величина коэффициента переноса электродного процесса  $\alpha$  для первого участка лежит в пределах от 0,5 до 0,8 в зависимости от материала катода, а для второго участка—от 0,4—0,55, где наклон кривых больше, что достаточно хорошо согласуется с данными Делимарского и Городиского [8], полученными при электроосаждении металлов на твердых электродах, на основании теории замедленного разряда, с учетом концентрационной и электрохимической поляризации.

Для определения типа поляризации, т. е. природы медленной стадии, определяющей скорость электродного процесса, мы пользовались методом температурного влияния на скорость электрохимических реакций. Зависимость плотности тока можно выразить следующим уравнением [9]:

$$\lg J = \text{const} - \frac{A}{2,3RT},$$

где  $J$ —плотность тока,  $A$ —эффективная энергия активации данной электрохимической реакции,  $R$ —газовая постоянная,  $T$ —абсолютная температура.

Таблица 1

Постоянная  $\alpha$ , первый участок

Электроды	7°	12°	18°	25°
	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
вольфрам	0,300	0,290	0,280	0,270
платина (пластина)	0,420	0,393	0,380	0,350
платина (проволока)	0,350	0,330	0,320	0,310
никель	0,360	0,343	0,330	0,320
железо Армо	0,360	0,330	0,320	0,310

Постоянная  $\alpha$ , второй участок

Электроды	7°	12°	18°	25°
	вольфрам	0,410	0,390	0,380
платина (пластина)	0,500	0,480	0,460	0,530
платина (проволока)	0,400	0,393	0,387	0,380
никель	0,410	0,400	0,383	0,370
железо Армо	0,473	0,453	0,443	0,430

Таблица 2

Постоянная  $\beta$  и  $\alpha$ , первый участок для 0,01 м по Ga и 2,6 н. по NaOH

Электроды	7°		12°		18°		25°	
	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$
вольфрам	0,073	0,77	0,075	0,76	0,073	0,77	0,08	0,75
платина (пластина)	0,117	0,47	0,114	0,50	0,120	0,49	0,136	0,44
платина (проволока)	0,090	0,62	0,082	0,69	0,084	0,69	0,090	0,66
никель	0,090	0,62	0,110	0,51	0,090	0,64	0,086	0,69
железо Армо	0,070	0,80	0,070	0,81	0,079	0,74	0,08	0,74

Постоянная  $\beta$  и  $\alpha$ , второй участок

Электроды	7°		12°		18°		25°	
	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$
вольфрам	0,146	0,38	0,146	0,39	0,150	0,39	0,150	0,397
платина (пластина)	0,170	0,33	0,170	0,33	0,180	0,32	0,280	0,21
платина (проволока)	0,120	0,47	0,128	0,44	0,130	0,45	0,150	0,40
никель	0,130	0,43	0,123	0,46	0,104	0,55	0,190	0,31
железо Армо	0,140	0,4	0,150	0,38	0,159	0,36	0,180	0,33

Эффективная энергия активации может быть определена графически. Если откладывать по оси ординат  $\lg J$ , а по оси абсцисс  $\frac{1}{T}$ , то наклон дает  $\frac{A}{2,3R}$ . Так как наличие электрического поля поляризованного электрода сказывается на энергии активации, необходимо проследить влияние температуры на скорость электрохимического процесса при условии равенства поляризации.

В координатах  $\lg J - \frac{1}{T}$ , при постоянном потенциале, наблюдается определенная линейная зависимость в довольно широком интервале потенциалов, за исключением случая с железным катодом при электролитическом осаждении Ga из растворов 0,01 м. Ga концентрацией 2,6 н. NaOH.

Как видно из приведенной кривой (рис. 4), для вольфрама угол наклона прямых меняется и зависит от поляризации. Кривые имеют аналогичный характер и для других электродов, т. е. платины и никеля.

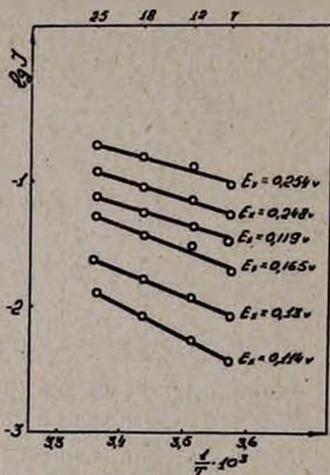


Рис. 4. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH. Катод—вольфрам, анод—платина.

В случае вольфрама с изменением поляризации от 0,114 до 0,254 в. энергия активации понижается с 11316 до 5060 кал., в случае платиновой пластины с изменением поляризации от 0,1056 до 0,227 в. она меняется в пределах от 12420 до 5560 кал., в случае платиновой проволоки от 0,122 до 0,240 в. энергия активации снижается от 6440 до 2630 кал. и, наконец, в случае никеля при изменении поляризации от 0,1452 до 0,254 в. она уменьшается от 6440 до 4278 кал.

По мере роста поляризации энергия активации в основном уменьшается, но в различной мере для различных электродов, что свидетельствует об изменении механизма электродного процесса. Переход одного механизма электролиза к другому совершается постепенно, без резкой границы между ними. Участки кривых, где наблюдается сильная зависимость энергии активации от поляризации, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место электрохимическая поляризация, где тормозящим процессом электролиза является замедленность разряда ионов, на что требуется дополнительная энергия силового поля электрода.

Участки кривых, где энергия активации изменяется не так сильно с поляризацией, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет

место больше концентрационная поляризация, где тормозящим процессом электролиза является скорость диффузии ионов. Следовательно, катодная поляризация при электроосаждении галлия на твердых электродах в растворе 0,01 м. Ga концентрацией по NaOH 2,6 н. обусловлена как химической, так и концентрационной поляризацией, что согласуется с мнением ряда авторов [2, 10, 11].

Иную картину мы наблюдаем в случае электролиза с железным катодом в том же растворе (см. рис. 5).

На графиках, выражающих зависимость логарифма силы тока от обратной температуры  $\lg J - \frac{1}{T}$ , получаются не

прямые линии, а кривые с максимумом, что можно объяснить, согласно литературным данным [12], возникновением новой фазы при электрокристаллизации; при этом поляризация ставится в связь с энергией образования этой фазы.

Следовательно, природа электродов играет большую роль при электроосаждении металлов, что согласуется с данными Ваграмяна и Попкова [13].

### В ы в о ы

1. Исследовано перенапряжение при электроосаждении галлия из щелочных галлатных растворов на вольфраме, платине, никеле, железе Армко при температурах 7, 12, 18 и 25°.

2. Полученные графики зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в основном содержат два участка, отвечающих уравнению Тафеля, с различными  $a$  и  $b$ , где предполагается замедленность разряда  $Ga^{+++} + 3e \rightarrow Ga$  или  $H^+ + e \rightarrow H$  или скорость протекания одновременно обоих процессов вместе.

3. Получены значения коэффициента переноса электродного процесса  $\alpha$  при электроосаждении металлического галлия на твердых электродах по методу влияния температуры на скорость электролиза, которые лежат в пределах 0,5—0,8 для первого участка и от 0,40—0,55 для второго участка.

4. Эффективные энергии активации, вычисленные по установленной линейной зависимости между логарифмом плотности тока и обратной температурой, свидетельствуют о том, что при электроосаждении из галлатных щелочных растворов на твердых электродах (вольфраме, платине, никеле) имеет место как концентрационная, так и электрохимическая поляризация.

Известия XIII, 2-3—7

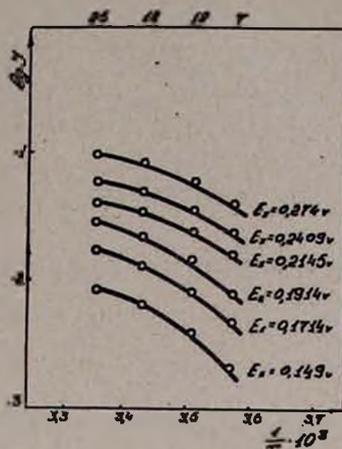


Рис. 5. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе 0,1 м. Ga и 2,6 н. NaOH. Катод—железо Армко, анод—платина.

5. При электроосаждении галлия на железном катоде предполагается, из графика зависимости  $\lg J - \frac{1}{T}$ , образование новой фазы, где поляризация ставится в связь с энергией образования этой фазы.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 8 IV 1960

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Եգանյան

## ԿԱԹՈՂԱՅԻՆ ԲԵՎԵՆԱՑՈՒՄԸ ԳԱԼԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻՑ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ՆՍԵՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Հ ա դ ո ղ ու մ II

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիմնալին լուծույթներից գալիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ժամանակ կաթոդալին բևեռացման բնույթը 0,01 M Ga-ի լուծույթում (որի հիմնալուծույունը ըստ NaOH-ի 2,6 ն. է): Ուլֆրամե, պլատինե, նիկելե, «Սրմլո» երկաթե էլեկտրոդների վրա, 7, 12, 18 և 25°C շերմաստիճաններում, Գորբաչովի առաջարկած՝ էլեկտրոլիզի արագության վրա շերմաստիճանի ազդեցության մեթոդով:

էլեկտրոլիզի արագության շերմաստիճանի ազդեցությունը որոշվել է ուղղակի մեթոդով՝ բևեռացման կորերը հանելով Ռապսի պոտենցիոմետրի օգնությամբ:

Բևեռացման կաթոդի պոտենցիալի չափումը կատարվել է գալիումի համեմատական էլեկտրոդի միջոցով, որն ընկղմված է հղել միևնույն լուծույթի մեջ, նույն շերմաստիճանի պայմաններում ինչ որ կաթոդը (մաքուր և չոր ազոտի միջավայրում) և որը տալիս է բոլոր շերմաստիճաններում բևեռացման ուղղակի մեծությունը:

Կաթոդը և համեմատական էլեկտրոդը (ուլֆրամից, պլատինից, նիկելից) նախօրոք լուղազրկվել են, դաղվել, ենթարկվել էլեկտրահղման 1,6 տ. կշ. ունեցող ծծմբական թթվի մեջ, որից հետո էլեկտրոլիտիկ եղանակով պատվել են մետաղական գալիումով:

Որպես գալիումական համեմատական էլեկտրոդի դարձելության ստացման պարզ ապացույց (պարզ չափանիշ) մենք ընդունել ենք նրա պոտենցիալի մեծության կալուսությունը ժամանակի ընթացքում և պոտենցիալի վերարտադրելությունը, որն ստացվել է հազեցած համեմատական կալումելալին էլեկտրոդի միջոցով:

Հոսանքի խտության լոգարիթմից գերլարման կախվածության ստացված կորերը հիմնականում պարունակում են երկու հատված, որոնք համապատասխանում են Տաֆելի հավասարմանը՝  $\eta = a + b \lg i$ , տարբեր  $a$  և  $b$ -ով, որտեղ ենթադրվում է  $\text{Ga}^{+++} + 3e \rightarrow \text{Ga}$  կամ  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$  ցքաթափման դանդաղեցում, կամ ալդ երկու պրոցեսների միաժամանակյա ընթացքը:

Ստացվել են էլեկտրոդալին պրոցեսի փոխանցման գործակից  $\alpha$ -ի արժեքները պինդ էլեկտրոդների վրա մետաղական գալիումի էլեկտրոլիտիկ

նստեցման ժամանակ, էլեկտրոլիզի արագութիւնը վրա ջերմաստիճանի ազդեցութիւնը մեթոդով, որը գտնվում է 0,5—0,8 սահմաններում՝ առաջին հատվածի համար և 0,40—0,55 սահմաններում՝ երկրորդ հատվածի համար:

էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիաները, որոնք հաշվված են հոսանքի խտութիւնը և հակադարձ ջերմաստիճանի միջև հաստատված գծային կախման հիման վրա, վկայում են այն մասին, որ հիմնային գալատային լուծութիւններից պինդ էլեկտրոդների (ոլֆրամ, պլատին, նիկել) վրա գալիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ժամանակ տեղի են ունենում ինչպես կոնցենտրացիոն, նույնպես և էլեկտրաքիմիական բևեռացումներ:

Երկաթի կաթոդի վրա գալիումի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ժամանակ  $\lg J - \frac{1}{T}$  դրաֆտիկից ենթադրվում է նոր ֆազի առաջացում, որտեղ բևեռացումը կապի մեջ է դրվում այդ ֆազի առաջացման էներգիայի հետ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Самарцев, Труды II конференции корр. мет. АН СССР, М.-Л., 1940, 133; А. М. Левин, ЖФХ 15, 948 (1941); М. Фольмер, ЖФХ 5, 319 (1924); М. Le Blanc, Z. phys. Chem. 8, 299 (1891); О. А. Есин, А. М. Левин, ЖОХ 6, 1539 (1936); О. А. Есин, М. А. Лошкарёв, ЖФХ 13, 186 (1936).
2. Ю. К. Делимарский, О. В. Городиский, ДАН УССР 5, 462 (1955).
3. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ 25, 1384 (1951).
4. Справочник машиностроителя, Б. Машгиз, Москва, 1956, 634.
5. W. H. Sattman, N. H. Nachtrieb, Electr. Soc. 100, 127 (1953).
6. С. В. Геворкян, Диссертация „О поведении окиси галлия в водных растворах едкого натра и в серной кислоте“. Москва, 1958.
7. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии. Госхимиздат, М.—Л., 1951, 335; О. Stelling, Z. für Electrochem. und angew. phys. Chemie 41, 712 (1935).
8. Ю. К. Делимарский, О. В. Городиский, ЖФХ 32, 1348 (1958).
9. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии. Госхимиздат, М.—Л., 1951, 317.
10. В. А. Ройтер, Б. С. Полуян, В. А. Юза, ЖФХ 13, 805 (1939).
11. В. А. Юза, А. Д. Копыл, ЖФХ 14, 1074 (1940).
12. С. В. Горбачев, ЖФХ 24, 888 (1950).
13. А. Т. Ваграмян, А. П. Попков, Реферат доклада на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. АН СССР, 13, 87 (1958).