

ОБМЕН

М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян

Катодная поляризация при осаждении галлия из алюминатных растворов

Сообщение IV

Изучение катодной поляризации при осаждении галлия непосредственно из алюминатных растворов проводилось нами при температурах до температуры плавления галлия, т. е. $0-20^{\circ}\text{C}$, и при температурах, выше температуры плавления галлия, $30-60^{\circ}\text{C}$, на различных электродах (Pt, W, Ni и Fe—Армко).

Определение типа катодной поляризации процесса при осаждении галлия из алюминатных растворов с отношением $\text{Al}:\text{Ga} = 35:1$ и $\text{Al}:\text{NaOH} \cong 1:3$, при температурах от 0 до 20° производилось нами по методу, описанному ранее [1], предложенному Горбачевым, изучением влияния температуры на скорость электролиза, Катод и электрод сравнения делаются из одного и того же металла и после тщательной обработки, т. е. обезжиривания, травления и электрополировки, покрываются тонким, плотным слоем металлического галлия, помещаются в один и тот же раствор, находятся в одних и тех же температурных условиях и, что самое главное, дают непосредственно величину поляризации катода, что важно, так как в литературе нет данных о катодной поляризации галлия при осаждении непосредственно из алюминатных растворов. Приготовление растворов алюмината описано нами ранее [2].

Нормальный электродный потенциал галлий—галлий-ион в водных растворах при 25° равен $-0,56 \pm 0,005$ в [3], а алюминия— $1,66$ в [4].

Нами было установлено [2], что напряжение разложения раствора $\text{Al}-\text{Ga}$ с отношением $\text{Al}:\text{Ga} = 42:1$ и $\text{Al}:\text{NaOH} \cong 1:3$, с содержанием Ga до $0,705$ г/л равно напряжению разложения чистого раствора галлата натрия и что потенциал выделения металлического галлия из раствора алюмината равен потенциалу выделения из чистого раствора галлата натрия при одних и тех же условиях электролиза на катоде из железа Армко.

На рисунке 1 приведены поляризационные кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока для растворов с отношением $\text{Al}:\text{Ga} = 35:1$ и $\text{Al}:\text{NaOH} \cong 1:3$ при температурах 0 ; 12 ; 15 ; 20° на платине; эти кривые содержат два участка, в каждом из которых выполняется уравнение Тафеля; при этом поляризация уменьшается с повышением температуры. Кривые для никеля и железа Армко имеют аналогичный характер.

Наличие перегиба на кривых указывает на протекание возможных процессов: выделения водорода на металле катода, разряда ионов металла или одновременного протекания обоих процессов.

Первый участок кривых начинается с $i = (2-10) \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$, а второй участок начинается с $i = (2-40) \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$.

В таблице 1 приведены значения „а“, „b“ и α , из которых видно, что величина „а“ с ростом температуры падает.

Величина коэффициента переноса электродного процесса α для первого участка лежит в пределах 0,46—0,80, а для второго участка 0,35—0,45 в зависимости от материала катода и наклона кривых.

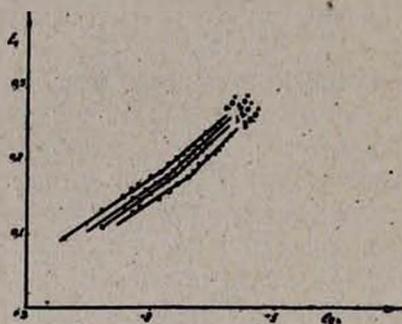


Рис. 1. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока в растворе с отношением $\text{Al}:\text{Ga}=35:1$ $\text{Al}:\text{NaOH} \cong 1:3$ при температуре 0,12; 15; 20°. Катод—платина, анод—платина.

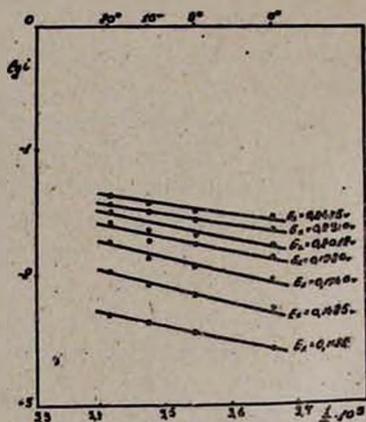


Рис. 2. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе с отношением $\text{Al}:\text{Ga}=35:1$ и $\text{Al}:\text{NaOH}=1:3$ при температуре 0,12; 15; 20°. Катод—платина, анод—платина.

Значения величин коэффициента переноса электродных процессов α аналогичны значениям для чистых галлатных растворов с содержанием 0,01 M Ga и 2,6 н. NaOH при 25° [5].

В координатах $\lg i - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале наблюдается линейная зависимость. Как видно из приведенных кривых рисунка 2, для платины угол наклона меняется в зависимости от поляризации. Кривые имеют аналогичный характер и для других электродов (вольфрама и никеля). Из таблицы 2 видно, что с изменением поляризации от 0,1122 до 0,2475 в в случае платины энергия активации процесса изменяется от 5380 до 3220 кал., в случае вольфрама с изменением поляризации от 0,186 до 0,2805 в энергия активации изменяется от 5520 до 7680 кал., в случае никеля с изменением поляризации от 0,1980 до 0,2970 в энергия активации процесса изменяется от 5520 до 4600 кал.

Таблица 1

Значения a , b и α для растворов $Al:Ga = 35:1$ и $Al:NaOH \cong 1:3$ для температур $0; 9; 15; 20^\circ$

	1-й участок				2-й участок				1-й участок								2-й участок							
	a				a				0°		9°		15°		20°		0°		9°		15°		20°	
	0°	9°	15°	20°	0°	9°	15°	20°	b	α	b	α	b	α	b	α	b	α	b	α	b	α	b	α
платина (проволока)	0,300	0,290	0,284	0,264	0,297	0,307	0,287	0,278	0,119	0,49	0,128	0,46	0,120	0,49	0,114	0,51	0,15	0,39	0,16	0,37	0,159	0,37	0,163	0,36
вольфрам	0,240	0,224	0,220	0,211	0,264	0,284	0,244	0,238	0,107	0,55	0,108	0,54	0,105	0,56	0,106	0,55	0,17	0,35	0,168	0,35	0,169	0,35	0,170	0,35
никель	0,320	0,297	0,264	0,260	0,420	0,396	0,349	0,324	0,148	0,39	0,140	0,42	0,234	0,44	0,14	0,42	0,24	0,246	0,247	0,23	0,230	0,25	0,200	0,20
железо Армко	0,244	0,205	0,188	0,175	0,339	0,356	0,383	0,376	0,09	0,65	0,088	0,67	0,078	0,75	0,083	0,71	0,14	0,420	0,169	0,35	0,199	0,25	0,20	0,25

Таблица 2

Изменение эффективных энергий активации при электроосаждении галлия из алюминатных растворов с отношением $Al:Ga = 35:1$ и отношением $Al:NaOH \cong 1:3$ при температурах от $0-60^\circ$

Материал катода	0 — 20°		30 — 60°	
	перенапряжение в вольтах	энергия активации в ккал	потенциал катода в вольтах	энергия активации в ккал
платина	0,1122—0,2475	5580—3220	0,70—0,85	19136—1035
вольфрам	0,1386—0,9806	5520—3680	0,70—0,87	12650—3864
никель	0,1980—0,2870	5520—4600	—	—
железо Армко	—	—	—	—

Замечается некоторое снижение эффективных энергий активации при температурах от 0 до 20° по сравнению с чистыми растворами галлага нагрив при температурах от 7 до 25° . Наблюдается понижение эффективных энергий активаций на платине в 1,3 раза, на никеле—2,3 раза, а на вольфраме 3,4 раза [5].

Участки кривых, где энергия активации сильнее зависит от поляризации, указывают на то, что имеет место электрохимическая поляризация, участки же кривых, где энергия активации изменяется не так сильно от поляризации, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место больше концентрационная поляризация; при этом, начиная с поляризации $0,23$ в и выше (в зависимости от материала катода) значение концентрационной поляризации остается почти без изменения.

В случае же катода из железа Армко (рис. 3) при тех же условиях электролиза получаются не прямые линии, а кривые, которые проходят через максимум, что свидетельствует об образовании новой фазы при электрокристаллизации [6].

Изгарышев [7] считает, что вообще основную роль в изменении величины поляризации посторонними катионами играет изменение гидратной оболочки иона металла под влиянием гидратации посторонних катионов.

В данном случае при электролизе алюминатно-галлатного раствора роль посторонних катионов выполняют катионы Na^+ , связанные как с алюминатом $NaAlO_2$, так и со свободной $NaOH$, присутствующей в растворе для предупреждения гидролиза алюмината и галлата.

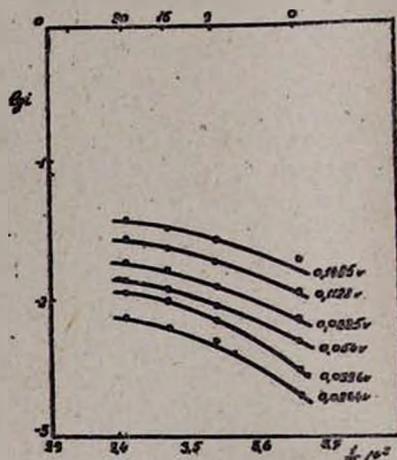


Рис. 3. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе с отношением $Al:Ga=35:1$ и $Al:NaOH=1:3$ при температуре $0,12, 15, 20^\circ$. Катод—железо Армко, анод—платина

По Фрумкину [8, 9] присутствием в электролите посторонних катионов облегчается сдвиг φ_1 потенциала в положительную сторону. При переходе φ_1 потенциала от отрицательных значений к положительным устанавливается возможность проникновения анионов в двойной слой и их восстановление на катоде.

Горбачев и Васенин [10] считают, что уменьшение энергий активации разряда ионов металла может быть вызвано изменением энергетического барьера, производимым посторонними катионами, которые гидратируются, вызывают частичное изменение гидратной оболочки иона осаждаемого металла, и, следовательно, уменьшение (изменение) энергетического барьера, который препятствует протеканию электрохимической реакции.

Интенсивность притяжения посторонних катионов зависит от природы постороннего катиона и она тем больше, чем больше коэффициент электронной поляризации иона; при этом, если изменение энергетического барьера, вызванное притяжением ионов к поверхности электрода, больше, чем изменение энергетического барьера, вызванное изменением гидратной оболочки, то происходит увеличение поляризации даже при небольших добавках.

Согласно представлениям Антропова [11], в электродных процессах огромное значение имеет знак заряда поверхности электрода, который зависит от потенциала нулевого заряда электрода.

Таким образом, механизм влияния посторонних катионов изменяется не только в зависимости от природы посторонней частицы, но и от природы металла электрода и, при исследовании механизма действия посторонних катионов нужно учитывать, наряду с потенциалом выделения, потенциал нулевого заряда.

Надо заметить, что ион алюминия имеет небольшой коэффициент поляризации $\alpha = 0,068 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ и большую энергию гидратации [7] 1092 ккал/моль , и уменьшение энергии активации процесса возможно объяснить механизмом, связанным с изменением энергетического барьера, производимым гидратированными анионами.

Наблюдаемое относительное постоянство эффективной энергии активации диффузионной поляризации выше $0,23 \text{ в}$ можно объяснить тем, что на вытеснение посторонних катионов с поверхности электрода требуется затратить некоторое количество энергии, что повышает энергетический барьер, который необходимо преодолеть иону металла, чтобы попасть к поверхности металла. Это повышает эффективную энергию активации процесса проникновения иона металла к поверхности катода. Насколько возрастает энергия взаимодействия постороннего катиона с поверхностью электрода, настолько же или примерно настолько увеличивается кинетическая энергия ионов металла и таким образом эффективная энергия активации при поляризациях выше $0,23 \text{ в}$ сохраняет постоянное значение.

Измерение катодной поляризации при осаждении галлия из растворов алюминатов при отношении $\text{Al}:\text{Ga} = 25:1; 35:1$ и т. д. при

температурах 30, 40, 50, 60° производилось по методу, описанному ранее, при измерении поляризации чистых галлатных растворов при высоких температурах.

Из поляризационных кривых зависимости потенциала катода от логарифма плотности тока для платины (рис. 4) наблюдается зависимость потенциала от температуры: с повышением температуры потенциал катода уменьшается. Поляризационные кривые состоят в основном из трех прямолинейных участков, аналогичных кривым для чистых галлатных растворов при температурах 30—60°. Кривые для катодов из вольфрама и железа Армо носят аналогичный характер.

Первый участок кривых начинается с плотности тока $i = (2-4) \cdot 10^{-3}$ а/см², второй участок с плотности тока $i = (6-12) \cdot 10^{-2}$ а/см² и, наконец, третий с $i = (18-66) \cdot 10^{-2}$ а/см² в зависимости от материала катода. Значения угловых коэффициентов изменяются для первого участка 0,04—0,08, для второго участка 0,07—0,18, для третьего участка 0,16—0,62, что приводит к величине коэффициента переноса электродного процесса α : для первого участка кривых в случае платины от 0,90 до 0,01; в случае вольфрама от 1,01 до 1,41 и в случае железа от 1,11 до 0,51, при отношении Al:Ga = 35:1, а при отношении 25:1 от 1,04 до 1,51.

Для второго участка кривых α изменяется в случае платины от 0,33 до 0,50; в случае вольфрама 0,40—0,61, а в случае железа при отношении 35:1 от 0,35 до 0,41 и при отношении 25:1 от 0,51 до 0,70.

Для третьего участка кривых α изменяется в случае платины от 0,16 до 0,46; в случае вольфрама от 0,16 до 0,17, а для железа от 0,10 до 0,29 и от 0,22 до 0,30.

Значения коэффициента переноса электродного процесса α для второго участка кривых достаточно хорошо согласуются с данными, полученными при электроосаждении галлия из чистых галлатных растворов 0,01 М Ga и 2,6 н. по NaOH при температурах 25° для второго участка кривых [5].

В координатах $\lg i - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале, наблюдается линейная зависимость в довольно широком интервале потенциалов и как видно из приведенных кривых для платины (рис. 5) угол наклона прямых меняется в зависимости от поляризации. Кривые для вольфрама носят аналогичный характер.

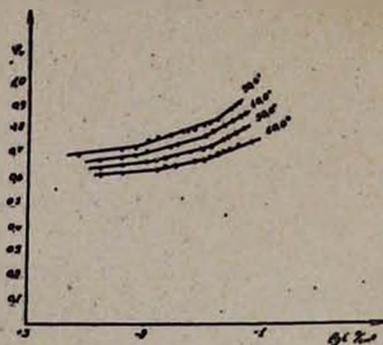


Рис. 4. Зависимость потенциала катода от логарифма плотности тока в растворе с отношением Al:Ga=35:1 и Al:NaOH=1:3 при температуре 30—60°. Катод—платина, анод—платина.

Как видно из таблицы 2, по мере роста поляризации на платине от 0,70 до 0,85 в энергия активации процесса уменьшается с 19136 до 1035 кал., а на вольфраме с повышением поляризации от 0,70 до 0,87 в энергия активации процесса уменьшается с 12650 до 3864 кал., что свидетельствует, по-видимому, об изменении механизма процесса.

На втором участке кривых наблюдается сильная зависимость энергии активации от поляризации, свидетельствующая о том, что в данном интервале имеет место электрохимическая поляризация, где

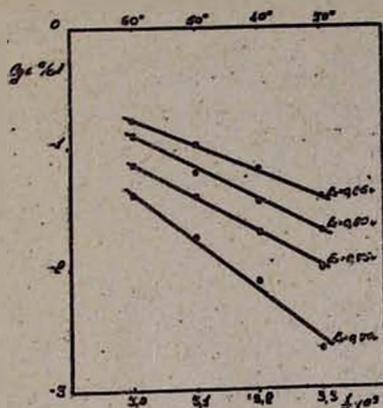


Рис. 5. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры в растворе с отношением $Al:Ga=35:1$ и $Al:NaOH=1:3$ при температурах 30—60°. Катод—платина, анод—платина.

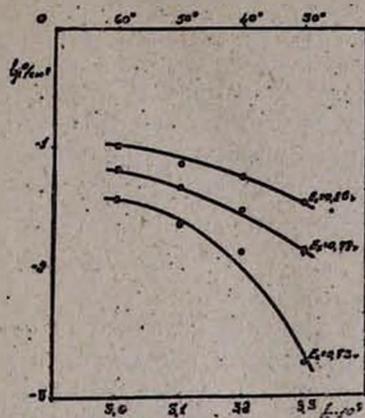


Рис. 6. Зависимость величины логарифма тока от обратной температуры в растворе с отношением $Al:Ga=35:1$ и $Al:NaOH=1:3$ при температурах 30—60°. Катод—железо Армо, анод—платина.

тормозящим процессом электролиза является замедленность разряда ионов, на что требуется дополнительная энергия силового поля электрода.

Затем следуют участки кривых, где энергия активации процесса уже не так сильно меняется с поляризацией, свидетельствующей о том, что в данном интервале имеет место уже концентрационная поляризация, где процесс электролиза тормозится скоростью диффузии ионов.

Таким образом катодный потенциал при осаждении галлия из алюминатных растворов при отношении $Al:Ga=35:1$ и $Al:NaOH=1:3$ при температурах 30—60°, обусловлен как электрохимической так и, отчасти, концентрационной поляризацией, на платине и на вольфраме.

Надо заметить, что величины изменения энергий активации процесса с изменением поляризации, при температурах выше температуры плавления галлия, в два раза больше, чем при температурах ниже температуры плавления галлия, для тех же растворов.

Увеличение эффективных энергий активации процесса при относительно высоких температурах можно объяснить согласно Горбачеву

и Васенину [10], возникновением конвекции, которая доставляет к поверхности электрода достаточное количество реагирующих ионов, и поэтому подвод вещества к поверхности электрода не является лимитирующим процессом и самой медленной стадией является химическая реакция.

Таким образом, высокие температуры способствуют выделению галлия из алюминатных растворов, что хорошо согласуется с нашими данными электролиза и данными Еремина и Гуськова [2, 12].

В случае же катода из железа Армо на графиках $\lg i - \frac{1}{T}$ получаются не прямые линии, а кривые с максимумом, наблюдается фазовая поляризация (рис. 6). Следовательно, природа металла катода играет большую роль и при температурах 30—60° [13].

В ы в о д ы

1. Изучена катодная поляризация при электроосаждении галлия из алюминатных растворов с отношением $Al:Ga=35:1$; $25:1$ и т. д. при отношении $Al:NaOH \cong 1:3$ на твердых электродах (платине, вольфраме, никеле, железе Армо) при температурах 0—20° и 30—60° и установлено, что при температурах 0—20° графики зависимости логарифма плотности тока от перенапряжения состоят из двух участков, отвечающих уравнению Тафеля.

2. Полученные значения коэффициента переноса электродных процессов α для первого участка кривых лежат в пределах от 0,46 до 0,8, а для второго участка от 0,35 до 0,45 в зависимости от материала катода, аналогично чистым растворам галлатов при температурах до 25°.

3. Установлено, что графики зависимости потенциала от логарифма плотности тока при температурах 30, 40, 50, 60° состоят из трех прямолинейных участков; при этом полученные значения коэффициента переноса электродных процессов α лежат: для первого участка кривых в пределах от 1,51 до 0,50, для второго участка от 0,58 до 0,33 и наконец, для третьего участка от 0,46 до 0,11, при этом α для второго участка кривых достаточно хорошо согласуется с коэффициентом α для второго участка кривых при осаждении галлия из чистых галлатных растворов при температуре до 25°.

4. Величины эффективных энергий активации свидетельствуют о том, что при электроосаждении галлия из алюминатных растворов на платине, вольфраме, никеле при температурах от 0 до 60° имеет место как электрохимическая, так и концентрационная поляризация; при этом процесс электролиза обусловлен замедленностью разряда ионов галлия или водорода или одновременно обоих вместе и скоростью диффузии ионов; установлено, что величина изменения энергии активации в зависимости от изменения поляризации при температурах

0—20° уменьшается по сравнению с чистыми растворами галлата натрия при температурах 7—25° на платине, никеле, вольфраме, что возможно объяснить изменением энергетического барьера, производимым гидратированными анионами.

Увеличение же эффективной энергии активации при высоких температурах, 30—60°, можно объяснить возникновением конвекции, которая доставляет к поверхности электрода достаточное количество реагирующих ионов и поэтому самой медленной стадией оказывается химическая реакция.

5. Установлено из зависимости $\lg i - \frac{i}{T}$ при электроосаждении галлия из алюминатных растворов с отношением $Al:Ga=35:1$; $25:1$ и т. д. и $Al:NaOH \cong 1:3$ на катоде из железа Армо при температурах от 0—60° образование новой фазы при электрокристаллизации, где поляризация сдвигается в связь с энергией образования этой фазы.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 20 VIII 1961

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Եգանյան

ԿԱՅՈՒԱՅԻՆ ԲԵՎԵՌՍՑՈՒՄԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՅՆԵՐԻՑ ԳԱԼԼԻՈՂՈՒՄԻ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Հաղորդում IV

Ա մ փ ո փ ո լ ո

Ուսումնասիրված է կաթոդային բևեռացումը գալիումի էլեկտրոնաստեղման ժամանակ $Al:Ga=35:1$, $25:1$ և այլն և $Al:NaOH \cong 1:3$ հարաբերություներում ալյումինատային լուծույթներից պինդ էլեկտրոդների վրա (պլատինե, նիկել, Արմկոնրկաթ), 0—20 և 30—60° ջերմաստիճաններում:

0—20° ջերմաստիճաններում գերլարվածության և հոսանքի խտության լոգարիթմի կորերը կազմված են երկու հատվածից համապատասխան Տաֆելի հավասարման: Ստացված էլեկտրոդային պրոցեսների փոխանցման գործակցի α արժեքները կորերի առաջին հատվածի համար ընկած են 0,46—0,8-ի, իսկ երկրորդի համար՝ 0,35—0,45-ի սահմաններում, կախված կաթոդի տեսակից համանման գալատների մաքուր լուծույթներին մինչև 20° ջերմաստիճանի դեպքում: Հոսանքի խտության լոգարիթմից պոտենցիալի կախվածության կորերը 30, 40, 50, 60° ջերմաստիճաններում կազմված են երեք ուղղաձիգ հատվածներից, ըստ որում էլեկտրոդային պրոցեսների փոխանցման գործակցի համար α -ի արժեքները ընկած են՝ կորերի առաջին հատվածի համար 1,51—0,50-ի սահմաններում, երկրորդի համար՝ 0,58—0,33-ի և երրորդի համար՝ 0,46—0,11-ի և α -ն կորերի երկրորդ հատվածի համար բավականին լավ համաձայնեցվում է 20°-ում մաքուր գալատային լուծույթներից գալիումի նստեցման երկրորդ հատվածի կորերի գործակցի հետ:

էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի մեծութիւնները վկայում են այն մասին, որ ալլումինատային լուծուիթներից դալիումի էլեկտրոնատեցման ժամանակ, պլատինի, վոլֆրամի, նիկելի վրա, $0-60^\circ$ ջերմաստիճաններում տեղի են ունենում ինչպես էլեկտրաքիմիական, նույնպես և կոնցենտրացիոն բեկոացումներ, այդ դեպքում էլեկտրոլիզի պրոցեսը պայմանավորված է գալիումի կամ ջրածնի իոնների լիցքաթափման թուլացմամբ կամ միաժամանակ երկուսը միասին և իոնների դիֆուզիայի արագացմամբ: Որոշված է, որ ակտիվացման էներգիայի փոփոխութիւն մեծութիւնը, կախված բեկոացման փոփոխումից $0-20^\circ$ ջերմաստիճաններում նվազում է նատրիումի դալատի մաքուր լուծուիթի համեմատութեամբ $7-25^\circ$ ջերմաստիճանում, պլատինի, նիկելի, վոլֆրամի վրա, որը կարելի է բացատրել էներգետիկ բարբերի փոփոխմամբ, որը գոյանում է հիդրատացված անիոններից: Էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի մեծացումը բարձր ջերմաստիճաններում $30-60^\circ$ կարելի է բացատրել կոնվեկցիայի գոյացմամբ, որը էլեկտրոլի մակերեսին տալիս է բավականին թույլ ռեակցիոն իոններ և դրա համար էլ ամենազանազան ստադիան հանդիսանում է քիմիական ռեակցիան: Հաստատված է $\lg i - \frac{1}{T}$ հարաբերութիւնից, ալլումինատային լուծուիթներից գալիումի էլեկտրոնատեցման ժամանակ $Al : Ga = 35 : 1$, $25 : 1$ և այլն և $Al : NaOH \approx 1 : 3$ Արմկա երկաթե կաթոդի վրա $0-60^\circ$ ջերմաստիճանում էլեկտրաքիմիական ժամանակ նոր ֆազի գոյացում, որտեղ բեկոացումը կապի մեջ է դրվում այդ ֆազի գոյացման էներգիայի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ 25, 1384 (1951).
2. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 81 (1960).
3. N. H. Saltman, N. N. Nachtrieb, J. Electrochem. Soc. 100, 127 (1953).
4. В. А. Киреев, Курс физической химии. Госхимиздат, Москва, 1956, 573.
5. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 91 (1960).
6. С. В. Гарбачев, ЖФХ 24, 888 (1950).
7. Н. А. Изгарышев; Х. Н. Равикович, ЖРФХО, 62, 255 (1930); Н. А. Изгарышев, А. Майорова, ЖОХ 8, 1208 (1936).
8. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 29, 1822 (1955).
9. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ 17, 285 (1943).
10. С. А. Горбачев, Р. М. Васенин, ЖФХ 28, 2156 (1954).
11. Л. И. Антропов, ЖФХ 25, 1434 (1951).
12. Н. М. Еремин, В. М. Гуськов, ЖПХ 33, 157 (1960).
13. А. Т. Ваграмян, А. Н. Попкова, 8 Менделеевский съезд по общей и неорганической химии. АН СССР, Москва, 87 (1958).