

М. Г. Манвелян и А. Г. Еганян

ОБМЕН

Катодная поляризация галлия из галлатных растворов при температурах, выше температуры плавления галлия

Сообщение III

Известные в литературе работы по изучению катодной поляризации относятся в основном к осаждению галлия при температурах до температуры его плавления [1, 2]. Имеются работы по электроосаждению галлия с выходом по току до 96%, полученным при относительно высоких температурах (50—70°C) [3—6].

Целью настоящего исследования является изучение катодной поляризации при осаждении галлия из галлатных растворов 0,01 м. Ga и 2,6 н. по NaOH при 30, 40, 50, 60° на твердых электродах (Pt, W и Fe-Армко). Измерения катодной поляризации при осаждении галлия проводились нами прямым компенсационным методом в паре с насыщенным каломельным электродом на установке, описанной ранее [2]. Температура в 30—60° в данном случае поддерживалась с помощью воздушного термостата с автоматически регулируемой температурой. Гебер электролитической ячейки вплотную подходит снизу к катоду, в качестве которого применялись платиновые и железные пластины площадью в 1 см², изолированные сверху стеклом, и вольфрамовый круглый стержень площадью в 1 см² и диаметром в 3 мм. В качестве анода применялась платиновая пластинка площадью в 2,88 см². Катоды перед снятием поляризационных кривых покрывались тонким слоем металлического галлия [2].

На рисунках 1 и 2 приведены поляризационные кривые зависимости потенциала от логарифма плотности тока для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. по NaOH при 30—60° на катоде из платины и железа Армко. Кривые для катода из вольфрама аналогичны. Поляризационные кривые состоят в основном из трех прямолинейных участков и зависят от температуры, с повышением которой потенциал уменьшается.

Мы предпочли использовать значение для потенциала катода, а не для перенапряжения, так как величина равновесного потенциала галлия не может быть определена с достаточной точностью. Наличие перегиба на кривых указывает на протекание различных возможных процессов: $Ga^{+++} + 3e \rightarrow Ga$ или $H^+ + e \rightarrow H$ или одновременно обоих вместе. Первый участок кривых начинается с $i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см², второй с $i \cong (10 - 12) \cdot 10^{-2}$ А/см², а третий с $i = (32 - 64) \cdot 10^{-2}$ А/см². Значе-

ние угловых коэффициентов изменяется для первого участка от 0,03 до 0,08, для второго от 0,13 до 0,55, для третьего от 0,07 до 0,34, что приводит к величине коэффициента переноса электродного процесса α для первого участка кривых 0,76–2,02, для второго 0,22–0,57, для третьего 0,2–1,01 в зависимости от материала катода. Для определения типа катодной поляризации процесса при температуре, выше тем-

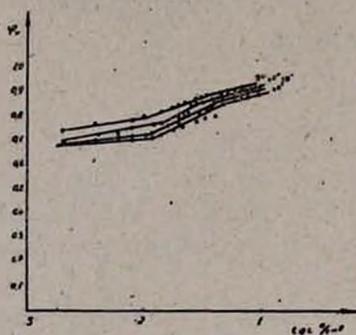


Рис. 1 Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30–60°. Катод—платина, анод—платина.

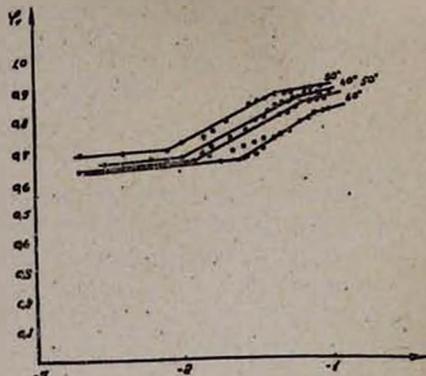


Рис. 2 Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30–60°. Катод—железо Армко, анод—платина.

пературы плавления галлия, т. е. природы медленной стадии, определяющей скорость электродных процессов, мы пользовались методом температурного влияния на скорость электрохимических реакций,

как это описано [2]. Из зависимости $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потен-

циале наблюдается на катоде из платины (рис. 3) явление плавного перехода фазовой, химической и концентрационной поляризации. Аналогичное явление, впервые освещенное Васениным [7], наблюдается и на катоде из вольфрама. Как видно из рисунков, при потенциале 0,77 в. эта зависимость выражается кривой с максимумом. При более высоких потенциалах кривая с максимумом постепенно выравнивается и при потенциале 0,81 и до 0,90 в. в исследуемом интервале температур удовлетворительно укладывается в прямую. Эффективная энергия активации процесса при повышении потенциала от 0,81 до 0,90 в. на платине изменяется от 12236 до 6986 кал., а на вольфраме при повышении потенциала от 0,68 до 0,94 в. изменяется от 6900 до 5750 кал. Физическая картина постепенного перехода фазовой поляризации в концентрационную представляется следующим образом: электродные процессы слагаются из ряда последовательных стадий—подвода ионов к электроду, разряда ионов и вхождения образовавшихся атомов в кристаллическую решетку металла. Каждая из этих стадий протекает с определенной конечной скоростью. В электродных процессах на скорость электрохимической реакции огромное влияние оказывает ка-

тодный потенциал. Непосредственное влияние на процесс электрокристаллизации потенциал электрода иметь не должен, поскольку в процессе кристаллизации участвуют атомы, а не ионы. Если энергия активации разряда ионов невелика, то при небольших потенциалах, при которых изменение концентрации реагирующих ионов в приэлектродном слое по сравнению с концентрацией в объеме раствора невелико

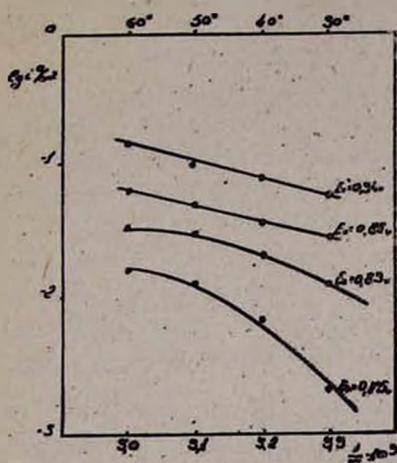


Рис. 3. Зависимость величины логарифма плотности тока от обратной температуры для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30—60°. Катод—вольфрам, анод—платина.

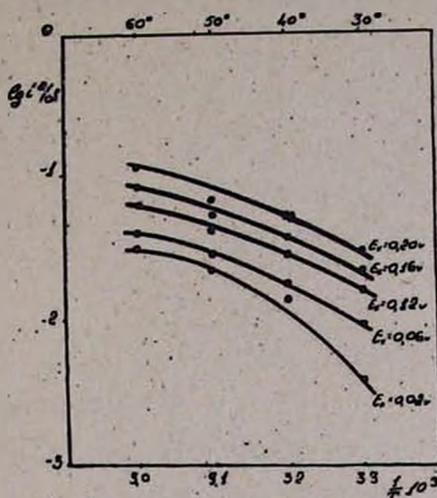


Рис. 4. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры для раствора 0,01 м. Ga и 2,6 н. NaOH при 30—60°. Катод—железо Арько, анод—платина.

и, следовательно, подвод ионов к поверхности электрода и разряд происходят с достаточной скоростью, процесс вхождения атомов в кристаллический зародыш может быть самым медленным процессом. В подобных условиях скорость образования кристаллических зародышей будет определять скорость всего электродного процесса.

При увеличении катодного потенциала эффективная энергия активации процесса снижается, но при возрастании потенциала поляризации сильно возрастают сила тока и скорость электролиза. В результате в приэлектродном слое снижается концентрация реагирующих ионов. Пополнение ионов в слое осуществляется диффузией последних из объема раствора. Скорость поступления ионов с увеличением потенциала постепенно становится самым медленным процессом, поскольку разряд ионов происходит с большой скоростью. Поэтому роль концентрационной поляризации в общей величине поляризации начинает резко возрастать, и фазовая поляризация, лимитирующая скорость электродного процесса, с увеличением потенциала переходит в концентрационную. При потенциалах 0,81—0,94 в. происходит переход фазовой поляризации в химическую. При этих же условиях на катоде из железа Арько наблюдается фазовая поляризация (рис. 4).

В ы в о д ы

1. Исследована катодная поляризация при осаждении галлия из галлатных растворов 0,01 м. по Ga и 2,6 н. по NaOH при температурах, выше температуры плавления галлия (30—60°); при этом получены значения коэффициента переноса электродных процессов α , которые лежат в пределах 0,75—2,02 для первого участка кривых, 0,22—0,57 для второго участка и 0,2—1,01 для третьего в зависимости от материала катода. Установлено, что с повышением температуры поляризация уменьшается.

2. В координатах $\lg I - \frac{1}{T}$ при постоянном потенциале наблюдается явление плавного перехода фазовой, химической и концентрационной поляризации на платине и вольфраме и фазовой поляризации на катоде из железа Армко.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 15 VIII 1962

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Եգանյան

ԳԱԼԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐԻՑ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՏՈԴԱՅԻՆ
ԲԵՎԵՌԱՑՈՒՄԸ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ ԲԱՐՁՐ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Հաղորդում III

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է կատոդային բեռնացումը 0,01 մ. Ga և 2,6 ն. NaOH գալատային լուծույթներից գալիումի նստեցման ժամանակ գալիումի հալման ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում (30—60°): Ստացված են էլեկտրոդային պոլոցեանների փոխադրման գործակցի α արժեքները, որոնք գտնվում են 0,75—2,02 սահմաններում կոթերի առաջին, 0,22—0,57 երկրորդ և 0,2—1,01 երրորդ մասերի համար: Հաստատված է, որ ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց բեռնացումը իջնում է: $\lg I - \frac{1}{T}$ կոորդինատներում հաստատուն պոտենցիալի դեպքում դիտվում է ֆազային, քիմիական և կոնցենտրացիոն բեռնացման սահուն անցում պլատինի և վոլֆրամի, ինչպես նաև ֆազային բեռնացումը Армко երկաթի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. К. Делимарский, О. В. Городисский, Изв. АН УССР 5, 462 (1955).
2. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 91 (1960).
3. La Breteque, These llniversitte d'Aix Marseille Lausanne, Impr. Vandoise 1955, 151.
4. E. Gasttinger, Berg, Huttenman, Monatsh. 99, 13 (1954).
5. М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 81 (1960).
6. Н. И. Еремин, Е. М. Гуськов, ЖПХ 33, 157 (1960).
7. Р. В. Весенин, С. В. Горбачев, ЖФХ 20, 135, 1795, 1922, 1928, 2156 (1954).