

УДК. 544.653.2

А.О. Омельчук, Н.М. Ускова, А.В. Близнюк, В.М. Мніх

ФОРМУВАННЯ РЕАКЦІЙНОГО ШАРУ ПРИ АНОДНІЙ ПОЛЯРИЗАЦІЇ Ga-, Sb-, GaSb-ЕЛЕКТРОДІВ У РОЗЧИНІ ГІДРОКСИДУ НАТРІЮ

Наведено результати вольт-амперометричних досліджень Ga-, Sb-, GaSb-електродів у розчині гідроксиду натрію. Показано, що на поверхні досліджених електродів з продуктів йонізації металів формується перехідний гідроксо-оксидний шар, який гальмує швидкість розчинення металів. Інтерметалідний сплав GaSb при анодній поляризації проявляє функції сурм'яного електроду, але значно швидше переходить у пасивний стан. Проведено аналіз можливих взаємодій у реакційному шарі.

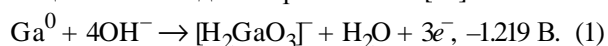
Напівпровідникові інтерметалідні сполуки типу $A^{III}B^V$ на основі галію (GaSb) широко використовують у напівпровідниковій техніці, зокрема в сенсорних перемикачах, що працюють в інфрачервоному діапазоні випромінювання. При виготовленні такої техніки понад 80 % високочистого сплаву потрапляє у відходи. В зв'язку з цим розробка та пошук ефективних методів утилізації такої сировини є актуальною задачею. Привабливим є, на перший погляд, електрохімічний метод, оскільки не потребує дорогого обладнання та спеціальних реагентів. Виконані дослідження показали, що при анодній поляризації в електролітах різного складу галій та сплави на його основі, зокрема з сурмою, в переважній більшості випадків пасивуються [1—15] і розчинення не спостерігається. В залежності від складу розчину на поверхні галію та сплавів на його основі утворюються, головним чином, оксидні сполуки компонентів сплаву. Так, наприклад, продуктом окиснення галієвого аноду в лужних електролітах є гідроксокомплекс тривалентного галію [1—4]. На думку авторів [5—7] анодна пасивуюча плівка в основному складається з гідроксиду $GaO(OH)$. В роботах [8—11] стверджується, що на галієвому аноді утворюються плівки складу Ga_2O_3 та частково гідратована плівка $GaO(OH)$. Такі висновки зроблені на підставі експериментальних даних, отриманих у різних середовищах на твердому та рідкому галієвому електроді, а також на обертовому дисковому галієвому електроді. В роботі [3] зазначається, що в карбонатних буферних розчинах на поверхні галієвих анодів утворюється полімерний шар продуктів гідролізу сполук галію з певною орієнтацією, а власне розчинення галію є проміжним між активним та пасивним розчиненням.

Сурма в залежності від рН та складу розчину, а також густини струму при анодній поляризації утворює оксидні композиції змінного складу [12, 13]. Показано, що в лужному електроліті при анодній поляризації сурми відбувається пасивація електроду з утворенням оксидів сурми. В залежності від концентрації гідроксиду натрію та густини струму ідентифіковані наступні оксиди: Sb_2O_3 , Sb_2O_2 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 . Слід зазначити, що всі попередні дослідження мали за мету виявити закономірності формування стабільної однорідної плівки, а не її руйнування.

У даній роботі наведено результати досліджень кінетики анодного розчинення галію, сурми та сплаву GaSb (50 % ат. Sb) у лужному електроліті методом циклічної вольтамперометрії. Дослідження мали за мету виявити можливість електрохімічного розкладу інтерметалідного сплаву галію з сурмою на компоненти.

Вольтамперограми знімали в трьохелектродній комірі з платиновим катодом та хлорсрібним електродом порівняння при швидкостях поляризації електродів 2, 20 та 200 мВ/с і температурі 22 °С.

На рис. 1 представлено типові анодні поляризаційні криві, зняті в лужному електроліті з різною концентрацією гідроксиду натрію (0.05—2.5 М) на $Ga_{ТВ}$, Sb- та GaSb-електродах. Вольтамперограми кожного електроду мають шпилеподібну форму, характеризуються спадом струму в міру зростання поляризації електроду і наявністю ділянок пасивації. Йонізація як сурм'яного, так і GaSb-електроду розпочинається приблизно в одному і тому ж інтервалі потенціалів, що знаходиться в області потенціалів набагато більш позитивних, ніж потенціал йонізації галію згідно з рівнянням [16]:



© А.О. Омельчук, Н.М. Ускова, А.В. Близнюк, В.М. Мніх, 2007

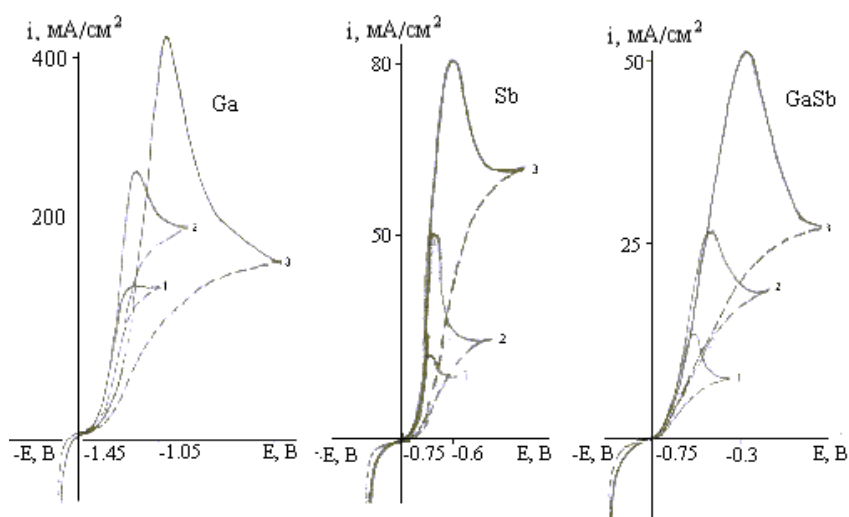


Рис. 1. Анодні вольтамперограми електродів Ga, Sb та GaSb в 0.25 М розчині NaOH при швидкостях розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 200.

Відмічено, що із зростанням швидкості поляризації потенціал, який відповідає максимальним значенням струмів на вольтамперограмах, зміщується в область більш позитивних значень. Максимальні значення струмів на анодних вольтамперограмах залежать не лише від швидкості розгортки потенціалу, але й від концентрації гідроксиду натрію в розчині, причому характер залежності для різних електродів різний (рис. 2). Для галієвого електроду спостерігається лінійна залежність в широкому інтервалі концентрацій гідроксиду натрію (рис. 2), в той час як для електродів із Sb та GaSb лінійна залежність спостерігається лише в інтервалі концентрацій 0.05—0.5 М NaOH. Подальше збільшення концентрації гідроксиду натрію помітно знижує струм анодного розчинення Sb та GaSb електродів у точках максимуму на вольтамперограмах (рис. 2).

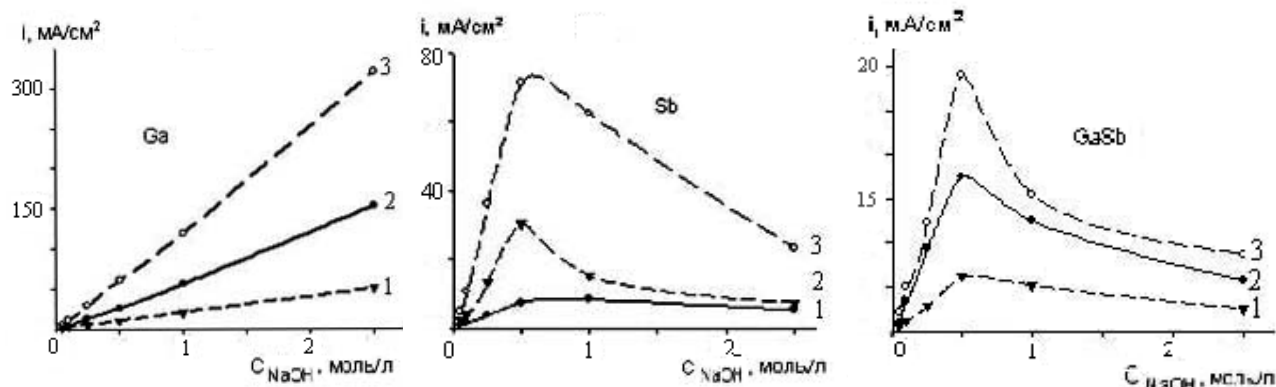
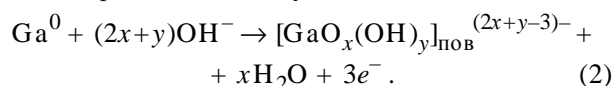


Рис. 2. Залежності максимальних значень густини струму при окисненні Ga-, Sb- та GaSb-електродів від концентрації гідроксиду натрію у розчині при швидкості поляризації, мВ/с: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 200.

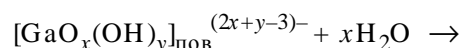
Одержані результати дають підстави вважати, що при анодній поляризації на поверхні електродів формується перехідний реакційний шар, який існує в динамічних, нерівноважних умовах і гальмує йонізацію металу при анодній поляризації. Реакційний шар виникає внаслідок того, що метали, які входять до складу електродів, проявляють неоднакову реакційну здатність по відношенню до компонентів розчину, а, значить, при різних умовах поляризації з різною швидкістю переходять в нього.

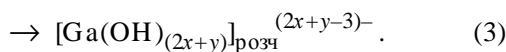
Пряма пропорційна залежність густини струму у точках максимуму на вольтамперограмах від концентрації гідроксиду натрію при

поляризації галієвого електроду свідчить про те, що в електродному процесі приймають участь гідроксидні йони і в загальному випадку його можна представити рівнянням (1). Рівняння (1) є спрощеною схемою електродного процесу, бо воно не відтворює розмаїття можливих гідроксо-оксидних сполук галію, що утворюються на міжфазній поверхні і мають різну розчинність у лужних розчинах. У більш загальному вигляді йонізацію галію за участю гідроксидних йонів можна представити наступною схемою:



Оскільки галій утворює розчинні у лугах гідроксокомплекси, то гідроксо-оксидні сполуки галію поверхневого реакційного шару переходять у розчин:





Шпилеподібна форма анодної вольтамперограми навіть при низьких швидкостях розгортки потенціалу (2 мВ/с у випадку Sb- та GaSb-електродів) і спад струму після досягнення певного максимального значення може бути свідченням того, що швидкість доставки гідроксидних іонів до поверхні електроду менша за швидкість його йонізації. Незалежність густини струму на дільницях пасивації від потенціалу вказує на те, що в подальшому швидкості йонізації металу та транспорту OH^- -іонів вирівнюються, і швидкість формування перехідного реакційного шару під дією струму дорівнює швидкості його розчинення в розчині. Схематично утворення поверхневого реакційного шару на поверхні галієвого електроду представлено на рис. 3, а.

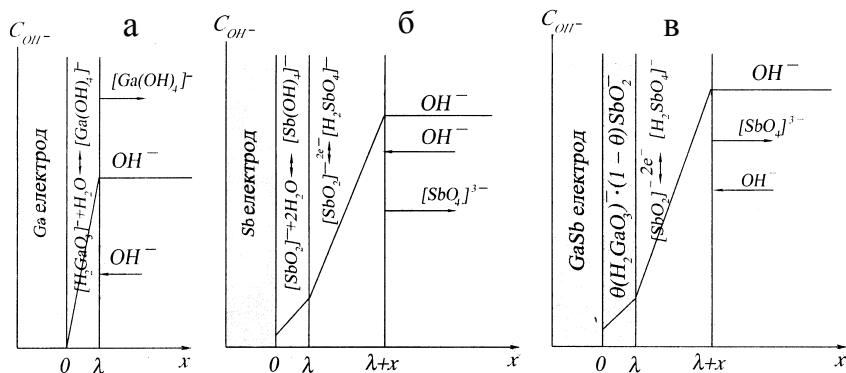
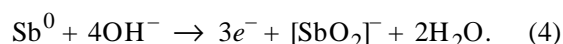


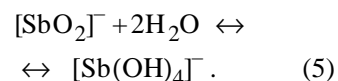
Рис. 3. Формування реакційного шару продуктами йонізації на поверхнях електродів: а — Ga; б — Sb; в — GaSb у розчині NaOH_2 .

Анодна поведінка сурми та антимоніду у розчині гідроксиду натрію відрізняється від поведінки галієвого електроду. З результатів вольт-амперометричних досліджень (рис. 1), а також аналізу хімічного складу продуктів окиснення сурм'яного та GaSb-електродів, витікає, що обидва ці електроди ведуть себе практично однаково. Мають схожі за характером вольт-амперні характеристики, однакові стаціонарні потенціали — 0.80 В відносно хлорсрібного електроду порівняння у 0.25 М розчині NaOH, розчинення електродів починається в одному і тому ж інтервалі потенціалів (рис. 1). Склад нерозчинних поверхневих сполук в основному відповідає суміші оксидів сурми різних ступенів окиснення. Характер залежності максимальних густин струму від концентрації NaOH також однаковий (рис. 2). Це дає підстави вважати, що при анодній поляризації сурми та інтерметалідного сплаву GaSb протікають переважно однакові процеси, незважаючи на різний хімічний склад

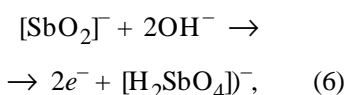
електродів та досить значну різницю електродних потенціалів (~0.50 В) між галієм та сурмою. Залежність густини струму від концентрації гідроксиду натрію свідчить про те, що і в цьому випадку розчинення металів відбувається за участю OH^- . Анодне окиснення Sb та інтерметалідного сплаву GaSb можна представити наступним чином. Згідно з [16] у зазначеному інтервалі потенціалів (-0.675 В відносно стандартного водневого електроду, або ~-0.90 В відносно хлорсрібного електроду порівняння) сурма повинна окиснюватись у відповідності з рівнянням:



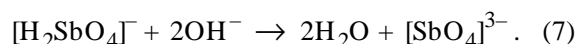
Оксидні сполуки сурми реагують з розчинами лугів, утворюючи гідроксисполуки [17, 18] з різним числом гідроксидних аніонів у внутрішній координаційній сфері:



В області більш позитивних потенціалів (-0.62 В відносно хлорсрібного електроду порівняння) на дільницях пасивації на сурм'яному електроді сполуки тривалентної сурми окиснюються до п'ятивалентних:



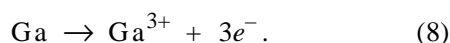
які, маючи властивості кислоти, реагують з гідроксидними аніонами, зменшуючи швидкість їхньої доставки до поверхні електроду:



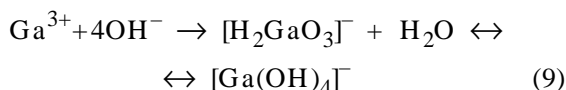
Таким чином, спаду струму на вольтамперограмах сурм'яного електроду сприяє не лише формуванню перехідного реакційного шару, але й те, що він проявляє властивості кислоти. Зменшення величини густини максимального струму на вольтамперограмах сурм'яного електроду при збільшенні концентрації NaOH у розчині (рис. 2) можна пояснити тим, що розчинність кисневих сполук п'ятивалентної сурми в певному інтервалі концентрацій має тенденцію зменшуватись при збільшенні концентрації лугу [18]. Так, наприклад, якщо у 0.05 М розчині NaOH розчинність Sb_2O_5 (% мас.) складає 0.086, то в 1.3 М розчині вона на порядок менша — 0.0089, а в 2.6 М — лише 0.0044.

На GaSb-електроді в області більш позитивних потенціалів (-0.529 В відносно стандартного

водневого електроду порівняння [16]) відбувається йонізація галію:



Ця реакція в лужних розчинах відбувається при більш позитивних потенціалах, ніж реакція (4). Йони Ga^{3+} , що утворились, взаємодіють з гідроксидними аніонами, утворюючи оксо-гідроксополуки різного складу:



та гальмуючи цим самим доставку OH^{-} до поверхні електроду. Це в свою чергу обумовлює спад струму на вольтамперограмах. Таким чином, на поверхні GaSb-електроду спочатку формується шар, що складається з гідроксооксидних сполук сурми та галію. Співвідношення між оксидними сполуками галію та сурми в перехідному шарі 0— λ складає $\theta : (1 - \theta)$ (рис. 3). В області ще більш позитивних потенціалів сполуки сурми окиснюються до п'ятивалентного стану згідно з рівнянням (6). Характер залежності максимальних значень густини струму на вольтамперограмах GaSb-електроду від концентрації гідроксиду натрію в розчині дає підстави вважати, що зовнішня частина шару, яка контактує з розчином гідроксиду натрію, збагачена гідроксополуками п'ятивалентної сурми

Спад максимальних значень густини струму в міру зростання концентрації гідроксидних йонів у випадку Sb та GaSb в певній мірі визначається і кислотно-основними властивостями реакційного шару. Оскільки сполуки сурми та галію, що утворюються в реакційному шарі, мають амфотерний характер, то в міру його формування в розчинах з різною концентрацією OH^{-} -йонів може утворюватись своєрідний буфер, рН якого залежить не від загальної концентрації гідроксиду натрію в електроліті, а від співвідношення між концентраціями цих сполук. Тому швидкість формування перехідного реакційного шару визначатиметься не тільки загальною концентрацією гідроксидних йонів у вихідному розчині, а і його буферними властивостями. Як міру швидкості формування реакційного шару при анодному розчиненні можна використати максимальні значення струмів на вольтамперограмах. Чим вища густина струму на вольтамперограмах у точках максимуму, тим повільніше формується реакційний шар на поверхні електроду. Виконані дослідження показали, що найшвидше реакційний шар формується на GaSb-електроді. Співвідношення між максимальними зна-

ченнями струмів у 0.25 М розчині гідроксиду натрію при різних швидкостях розгортки в середньому складає $i_{\text{GaSb}}^m : i_{\text{Sb}}^m : i_{\text{Ga}}^m = 1 : 1.8 : 8.7$.

Виконані дослідження показали, що при анодному розчиненні галію, сурми та антимоніду галію в розчині гідроксиду натрію на поверхні металів формується реакційний шар, утворений продуктами йонізації металів з різними кислотно-основними властивостями, який гальмує розчинення металів. Інтерметалідний сплав GaSb при анодній поляризації проявляє функції сурм'яного електроду, але значно швидше переходить у пасивний стан.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты вольтамперометрических исследований Ga-, Sb-, GaSb-электродов в растворе гидроксида натрия. Показано, что на поверхности исследованных электродов продуктами ионизации металлов формируется переходной гидроксо-оксидный слой, который тормозит скорость растворения металлов. Интерметаллидный сплав GaSb при анодной поляризации проявляет функции сурьмяного электрода, но значительно быстрее переходит в пассивное состояние. Приведен анализ возможных взаимодействий в реакционном слое.

SUMMARY. The results of voltammetric investigations of Ga-, Sb-, GaSb-electrodes in a solution of hydroxide of sodium are presented. It has been shown that on a surface of the investigated electrodes the products of ionization of metals form a transition hydroxo-oxide layer, which retards the rate of dissolution of metals. Intermetallide alloy GaSb at anode polarization exhibits functions of an antimony electrode, but much faster passes to a passive state. The analysis of possible interactions in the reaction layer is presented.

1. Кориунов В.Н. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 9. -С. 997—1006.
2. Кориунов В.Н. // Там же. -2000. -**36**, № 10. -С. 1275—1278.
3. Кориунов В.Н., Сафонов В.А. // Там же. -2001. -**37**, № 10. -С. 1255—1261.
4. Perkins R.S. // J. Electroanalyt. Chem. -1979. -**101**, № 1. -Р. 47—57.
5. Файзулин Ф.Ф., Никитин Е.В. // Электрохимия. -1966. -**2**, вып. 1. -С. 112—115.
6. Файзулин Ф.Ф., Никитин Е.В., Гудина Н.Н. // Там же. -1967. -**3**, вып. 1. -С. 120—122.
7. Никитин Е.В., Кузовенко С.В., Файзулин Ф.Ф. // Там же. -1971. -**7**, вып. 7. -С. 1062—1064.
8. Попова Т.И., Симонова Н.А., Моисеева З.И., Бардина Н.Г. // Там же. -1970. -**6**, вып. 5. -С. 706—708.
9. Попова Т.И., Симонова Н.А. // Там же. -1970. -**6**, № 9. -С. 1378—1381.
10. Perkins R.S. // J. Electrochem. Soc. -1972. -**119**, № 6. -Р. 713, 714.

11. Коршунов В.Н. // Электрохимия. -1995. -1, № 10. -С. 1122—1136.
12. Wakkad S.E.S.El., Hieling A. // Phys. Chem. -1953. -57, № 2. -Р. 203—206.
13. Васильев В.В., Шорохова В.И., Кованова С.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 7. -С. 1006—1011.
14. Sulima O.V., Bett A.W., Wagner J. // Electrochem. Sos. -2000. -147, № 5. -Р. 1910—1914.
15. Fisher C.W., Leslie N. // J. Vac. Sci. Technol. -1976. -13, № 1. -Р. 59—63.
16. Справочник по электрохимии / Ред. А.М. Сухотин. -Л.: Химия, 1981.
17. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. -М.: Мир, 1971.
18. Справочник по растворимости / Под. ред В.В. Кафарава. -Л.: Наука, 1969. -Т. III, кн. II.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 14.02.2007

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, А.В.Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова

ЕЛЕКТРОХІМІЯ МОЛІБДЕНУ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ РОЗПЛАВАХ

Досліджено електрохімічну поведінку молібдену в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду, встановлено склад і структуру комплексів молібдену, що утворюються при електрохімічному розчиненні металу в даних розплавах. Показано, що відновлення комплексних сполук, що утворилися під час анодного розчинення молібдену в змішаних розплавах карбамід— NH_4Cl та ацетамід— NH_4Cl , відбувається за різними механізмами. Розроблено спосіб електрохімічного полірування поверхні молібдену.

Інтенсивний розвиток сучасної науки і техніки в останні роки призвів до росту видобутку і споживання тугоплавких металів. Без застосування цих металів неможливий прогрес у ряді галузей науки і техніки — технічній фізиці, електроніці, в авіаційній, космічній і хімічній промисловостях, металургії і медицині. Тугоплавкі метали, зокрема молібден, жароміцні, жаростійкі та тверді, а при малих домішках вуглецю, кисню, азоту — пластичні. Через високу вартість цих металів у практиці намітилася тенденція заміни виробів з компактних металів деталями з гальванічно осадженими покриттями з них. Застосування гальванопокриттів тугоплавких металів є одним з найбільш поширених методів захисту виробів від корозії, підвищення їх зносостійкості, електропровідності, жароміцності, поверхневої твердості.

Електродний потенціал молібдену в водних електролітах має більш негативні значення, ніж потенціал водороду, тому електрохімічне виділення металу з водних розчинів практично неможливе. Використання йонних розплавів усуває недоліки водних розчинів, оскільки при електрохімічному виділенні молібдену з розплавлених середовищ відсутні електрохімічні обмеження. Тому велику кількість публікацій як в нашій країні, так і за кордоном присвячено дослідженню електрохімічної поведінки молібдену в високотемпературних йонних розплавлених електролітах. Електрохімічне виділен-

ня молібдену та молібденових покриттів здійснюються з декількох типів високотемпературних розплавлених електролітів — галогенідних (хлоридних та фторидних), галогенідно-оксидних, розплавів на основі вольфраматів та молібдатів, фосфатів, боратів та силікатів лужних і лужно-земельних металів. Використання галогенідних розплавів дозволяє осаджувати найбільш чистий метал на Мо-підложку, а при використанні галогенідно-оксидних та оксидних розплавів стає можливим осаджувати метал на різні матеріали, в тому числі на залізо та сталь. Незважаючи на велику кількість робіт, поки ще немає одностайної думки щодо механізму електроосадження металу.

Ціль даної роботи полягає у визначенні особливостей електрохімічної поведінки молібдену в низькотемпературних йон-органічних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду.

Електрохімічну поведінку молібдену в карбамідних та ацетамідних розплавах вивчали методом циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості робочого електроду використовували молібденовий дріт із поверхнею $6.7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, в якості допоміжного — платинову пластину розміром 3.12 см^2 , в якості електроду порівняння — Ag/Ag^+ . Експерименти проводили при температурі $80\text{—}140^\circ\text{C}$.

Склад і структуру комплексних сполук моліб-

© С.А. Кочетова, А.В.Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова, 2007