

УДК 546.681.66.067.1:665.663

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин, **О.Г. Зарубицкий****ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ ГАЛЛИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ОТ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Гравиметрическим методом исследовано явление фильтрации жидкого галлия в растворах гидроксида калия. Определены значения скорости фильтрации галлия через фильтрующую перегородку, равновесный потенциал галлиевого электрода, а также его потенциал в момент начала просачивания в интервале температур 30—60 °С. Установлено, что основным фактором, лимитирующим скорость фильтрации жидкого галлия, является образование нерастворимых пассивирующих оксидно-гидроксидных пленок на поверхности металла.

Технический галлий, получаемый по галлам-ным технологиям, содержит большое количество примесей (от 0.5 до 1.0 %) [1, 2]. Большинство примесей, сопутствующих галлию, обладают чрезвычайно малой растворимостью в нем [3—5]. К таким примесям можно отнести Bi, Cu, Mg, Ni, Pd, Pr, Se, Te, Mn, Nb, Ti, V, Zr и др. [6]. Многие из этих элементов образуют с галлием интерметаллиды, например, Mn—Mn₃Ga, Mn₂Ga, Mn₃Ga₂, MnGa, Ti—Ti₂Ga, Ti₅Ga₃, Cu—Cu₉Ga₄, Ni—Ni₃Ga₂, NiGa, Ni₂Ga₃, NiGa₄. Галлий обладает высокой реакционной способностью и образует интерметаллиды сложного состава с магнием, палладием, празеодимом, селеном, теллуrom, цирконием, иридием, ниобием, ванадием и др. [3—6]. Поэтому эти примеси переходят в черновой металлический галлий в виде объемных конгломератов-кластеров, что обуславливает сложность технологий очистки галлия от примесей электролизом. Электролизу галлия с жидким анодом предшествует вакуум-термическая, гидрохимическая последовательная обработка галлия соляной кислотой и едким натром и операция вакуумной фильтрации через плотные фильтры для отделения конгломератов-кластеров примесей [7].

Более простой метод отделения взвесей частиц в галлии был разработан авторами [8, 9]. Метод основан на эффекте фильтрации галлия при анодной поляризации в щелочных растворах галлат-ионов. В растворах, не содержащих галлат-ионы, просачивание галлия происходит только при pH ≥ 13.2. При более низких значениях pH просачивание галлия не наблюдается даже при анодной поляризации в широком интервале потенциалов. В нейтральных, кислых и расплавлен-

ных электролитах эффект фильтрации галлия не проявляется [9].

Цель данной работы — изучение влияния концентрации гидроксида калия и температуры на скорость фильтрации галлия.

Исследования проводились в ячейке, аналогичной описанной в работе [9]. Фильтрующая перегородка для просачивания галлия была изготовлена из технической капроновой ткани с размерами пор от 170 до 190 мкм и площадью поверхности 0.92 см². Токоподвод к галлию был выполнен из вольфрамовой проволоки, поскольку этот металл наименее подвержен коррозионному воздействию галлия [7].

При проведении исследований использовался галлий чистотой 99.9 %. Для приготовления растворов использовали гидроксид калия марки х.ч. Поведение галлия изучали в электролитах, содержащих 1.25, 0.60, 0.31, 0.23 и 0.15 моль/л КОН, при температурах 30, 40, 50, 60, 70 и 80 °С. Для инициирования просачивания галлия галлиевый жидкий электрод поляризовали до появления первой капли галлия и продолжали поляризовать в течение 60 с. Процесс образования капель галлия протекал при достигнутом потенциале равномерно. Далее скорость фильтрации рассчитывали гравиметрическим методом. Величину поляризации галлиевого электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Значение потенциала галлиевого электрода, при котором начиналось просачивание, регистрировали высокоомным вольтметром В7-21А.

На рис. 1 приведена зависимость скорости просачивания (фильтрации) галлия при температурах 30—80 °С от концентрации КОН в исследуе-

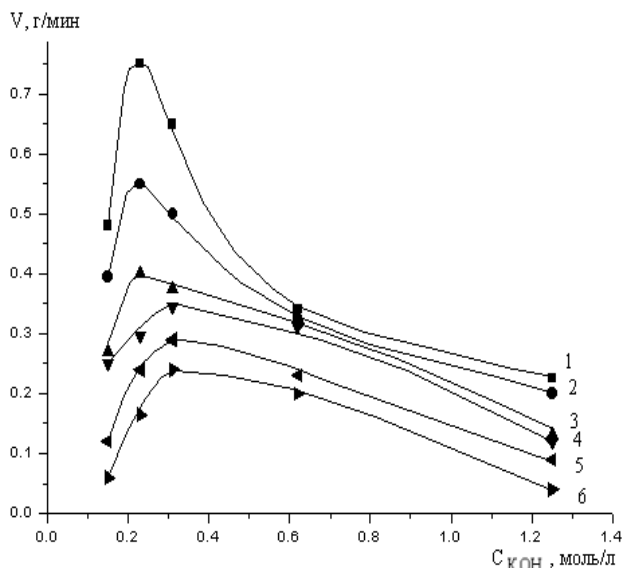


Рис. 1. Зависимость скорости просачивания галлия от концентрации KOH при температуре: 1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70; 6 – 80 °С.

мой системе $\text{Ga}_{\text{ж}} | \text{раствор } x \text{ моль/л KOH} | \text{фильтр}$. Как видно, с повышением температуры скорость фильтрации галлия уменьшается с 0.48 г/мин при 30 °С до 0.06 г/мин при 80 °С. Из рис. 1 также видно, что кривые $V_{\text{Ga}_{\text{ж}}} - C_{\text{KOH}}$ проходят через максимум, который приходится на раствор KOH концентрации 0.23 моль/л. С повышением концентрации KOH до 1.25 моль/л скорость фильтрации уменьшается до $V=0.04 \text{ г}_{\text{Ga}_{\text{ж}}}/\text{мин}$.

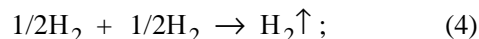
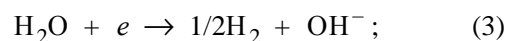
Как видно из рис. 2, при повышении температуры также прослеживается четкая тенденция к снижению скорости просачивания жидкого галлия через фильтр в приведенной выше системе. С увеличением концентрации KOH потенциал галлиевого электрода сдвигается в более отрицательную сторону. Изотермический температурный коэффициент потенциала галлия положительный и равен: $(dE^0/dT)_{\text{изот}} = 0.67 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$ [10]. Следовательно, с повышением температуры потенциал галлиевого электрода должен возрастать в соответствии с уравнением:

$$E = E_{25^\circ\text{C}} + [0.67 \cdot (T - 298 \text{ K})], \quad (1)$$

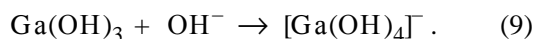
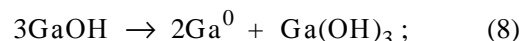
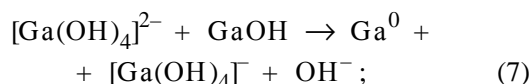
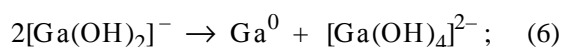
например, от $E^0 = -1.215 \text{ В}$ при 303 К до $E^0 = -1.182 \text{ В}$ при 353 К ($\Delta E^0 = 0.0335 \text{ В}$).

Расчет показал, что наблюдаемые значения потенциалов галлия при 303 и 353 К не согласуются с теоретическим значением разности потенциалов, соответствующим равным $E_{303} = 1.330$ и $E_{353} = 1.336 \text{ В}$, $\Delta E^0 = 0.006 \text{ В}$. Такое поведение по-

тенциалов и их разности может быть обусловлено коррозией галлия в щелочных растворах с образованием интермедиатов в соответствии с уравнениями:



Образующиеся интермедиаты реакционно-способны и взаимодействуют между собой по реакциям диспропорционирования:



Потенциал нулевого заряда галлия $E_{q=0}$ равен -0.69 В [10]. Следовательно, при анодной поляризации в области $E < -0.69 \text{ В}$ поверхность галлия заряжена отрицательно. На отрицательно заряженной поверхности галлия не может происходить адсорбция отрицательно заряженных анионов галлия (I), (II) и галлия (III), образующихся

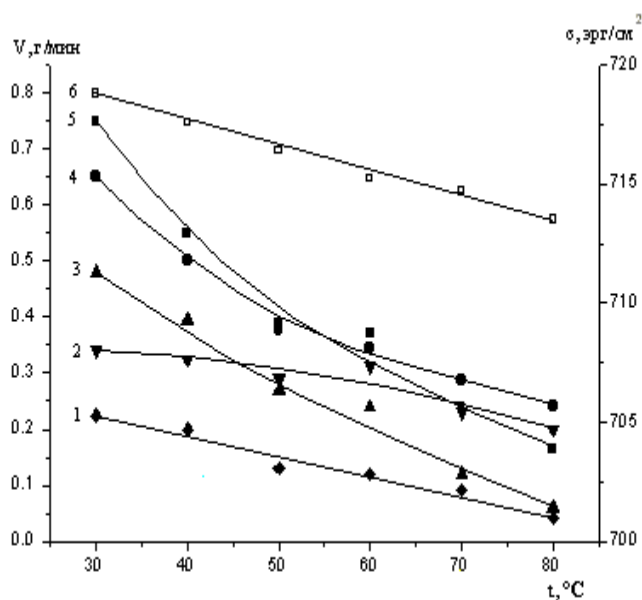


Рис. 2. Зависимость скорости просачивания галлия от температуры электролита при концентрации KOH: 1 — 1.25; 2 — 0.62; 3 — 0.15; 4 — 0.31; 5 — 0.23 моль/л; 6 — зависимость поверхностного натяжения галлия от температуры [15].

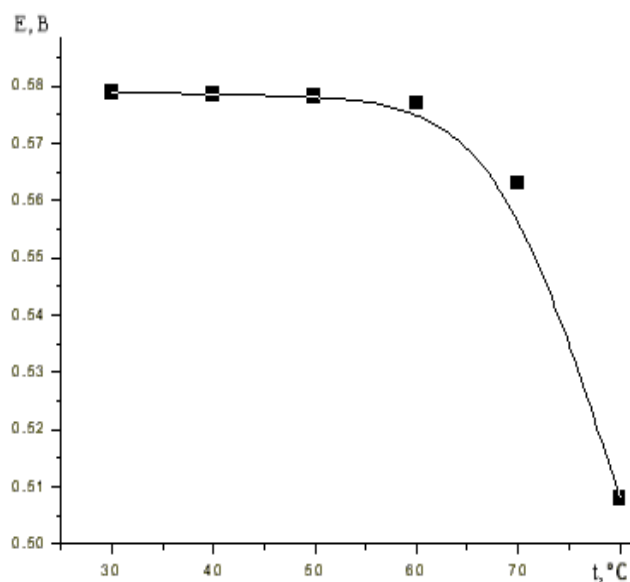
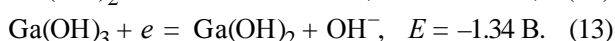
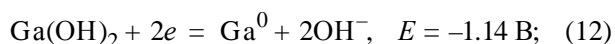


Рис. 3. Потенциалы начала фильтрации галлия в растворе КОН с концентрацией 0.15 моль/л.

по уравнениям (5)—(7) и (9). На рис. 3 приведена кривая потенциалов жидкого галлиевого электрода в момент начала фильтрации. Стандартный потенциал двухвалентных ионов Ga^{2+} в соответствии с реакциями [10]:



а в щелочных растворах —



Стандартный электродный потенциал галлатионов $[Ga(OH)_4]^-$ в щелочном электролите равен [10]:



Образование на поверхности галлия нейтральных частиц $GaOH$, $Ga(OH)_2$ и $Ga(OH)_3$ приводит к пассивации поверхности галлия и прекращению процесса фильтрации. Закономерности и механизм образования анодных пленок и пассивирования поверхности жидкого галлия изучены в работах [12—14]. По нашему мнению, пленки выполняют основную тормозящую роль процесса просачивания галлия при его фильтрации.

С помощью микроскопа-тубуса мы наблюдали уменьшение размеров капель просачивающегося галлия с 2.5 до 0.9—1.0 мм при повышении температуры электролита. Такое поведение галлия обусловлено увеличением поверхностного на-

тяжения галлия и хорошо согласуется с данными, полученными в работе [15]. На рис. 2 также представлена кривая изменения поверхностной энергии галлия в интервале температур от 30 до 80 °С [15]. Такой ход кривой σ — T обусловлен ослаблением межчастичного взаимодействия в расплаве галлия и, как следствие, уменьшением свободной поверхностной энергии. При увеличении температуры уменьшается поверхностное натяжение и размер капель, просачивающихся через фильтр. Поэтому должна бы возрастать и скорость фильтрации, однако из-за коррозионных процессов, сопровождающихся газовой выделением водорода, а также из-за пассивации поверхности галлия скорость фильтрации уменьшается, что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, исследовано влияние температуры и концентрации электролита на скорость фильтрации галлия через пористые перегородки в условиях анодной поляризации. Установлено, что просачивание галлия наблюдается в щелочных растворах, не содержащих галлат-ионов. Обнаружено, что с повышением температуры и концентрации электролита скорость фильтрации галлия проходит через максимум, который приходится на раствор КОН с концентрацией 0.23 моль/л при 30 °С и затем снижается.

Изменение скорости просачивания галлия через поры в фильтре при повышении температуры может быть обусловлено тремя факторами: пассивацией, уменьшением поверхностного натяжения галлия в интервале температур 30—80 °С и газонаполнением поверхности галлия и пор фильтра в результате протекания коррозионных реакций с выделением водорода.

РЕЗЮМЕ. Гравіметричним методом досліджено явище фільтрації рідкого галію в розчинах гідроксиду калію. Визначено значення швидкості фільтрації галію через фільтруючу перегородку, рівноважний потенціал галієвого електроду, а також його потенціал у момент початку просочування в інтервалі температур 30—60 °С. Встановлено, що основним чинником, який обмежує швидкість фільтрації рідкого галію, є утворення нерозчинних пасивуючих оксидно-гідроксидних плівок на поверхні металу.

SUMMARY. A gravimetric method was used to study the phenomenon of filtration of liquid gallium in solutions of potassium hydroxide. The values of rate of filtration of gallium through a filtering partition, equilibrium potential of gallium electrode, and also its potential in the moment of beginning of seepage in the interval of temperatures 30—60 °С, have been determined. It has been

found that a basic factor, limiting the rate of filtration of liquid gallium, is formation of insoluble passivating oxide-hydroxide films on the surface of metal.

1. Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д., Пономарев В.Д. // Электрохимические и ионообменные способы выделения редких металлов из растворов. -Тр. ИМиО АН КазССР, 1966. -17. -С. 3—6.
2. Шалавина Е.Л., Гусарова Т.Д. // Тр. Ин-та металлургии АН КазССР. -12. -С. 52—57.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962. -Т. 1,2.
4. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1970. -Т. 1,2.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургия, 1973.
6. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. -М.: Наука, 1974.
7. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
8. А.с. 1818861 СССР. -С 22 В 58/00.
9. Зарубицкий О.Г., Омельчук А.А., Будник В.Г. // Журн. прикл. химии. -1996. -69, -вып. 5. -С. 788—791.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Ленинград: Химия, 1981.
11. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. -1986. -22, вып. 9. -С. 1262, 1263.
12. Файзуллин Ф.Ф., Никитин Е.В., Гудина Н.Н. // Там же. -1967. -3, вып. 1. -С. 120—128.
13. Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жилкаманова К. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156—162.
14. Файзуллин Ф.Ф., Никитин Е.В. // Электрохимия. -1966. -2, вып. 1. -С. 112—155.
15. Карашаев А.А., Задумкин С.Н., Кухно А.И. // Журн. физ. химии. -1967. -41, №3. -С. 654—656.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 22.08.2006

УДК 541.135

Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко

ОСОБЕННОСТИ СТАДИИ РАЗРЯДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АДАТОМОВ ЦИНКА НА ПИРОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ЦИНКАТНОГО РАСТВОРА

Исследована динамика изменения перенапряжения перехода η_p в процессах гальваностатического и потенциостатического образования адсорбированных атомов цинка на пироуглеродном электроде в цинкатном растворе. В гальваностатических условиях это изменение определяется уменьшением тока обмена стадии разряда при переносе процесса во времени на менее активные центры электрода. В потенциостатическом режиме электролиза величина η_p определяется ростом тока обмена во времени вследствие постепенной активации поверхности электрода импульсом η . Изменение η_p в структуре общего перенапряжения вызывает соответствующее перераспределение слагаемых последнего, в частности, перенапряжения кристаллизации.

Образование адсорбированных атомов на чужеродных электродах сопровождается большинством электрохимических процессов, среди которых наиболее распространенные относятся к электрокристаллизации металлов. Интерес к электрохимии адатомных слоев металлов особенно возрос в связи с бурным развитием технологий наносистем [1]. Подавляющее число исследований в этой области связано с изучением термодинамических и кинетических аспектов осаждения субатомных слоев металлов в области потенциалов положительнее равновесных значений [1, 2] (для таких условий обычно используется термин “underpotential deposition”, или “недонапряжение” [2]). При этом значительное внимание уделялось стадии

переноса заряда при адсорбции адатомов [2]. Однако для процессов формирования адатомных слоев, не сопровождающихся эффектом UPD, изучению стадии разряда посвящено лишь несколько работ [3—6]. В настоящем исследовании анализировались особенности стадии разряда при гальваностатических и потенциостатических условиях образования адатомов цинка из цинкатного раствора на пироуглеродном электроде в период, предшествующий возникновению зародышей новой фазы. Отсутствие условий UPD при адсорбции адатомов цинка следует из величин работы выхода электронов из пироуглерода и цинка [7] и подтверждается в работах [6, 8—12].

Процесс изучался в электролите, содержащем

© Ю.Г. Криштоп, В.В. Трофименко, 2007