

УДК 544.653.23

А.А. Омельчук, Н.Н. Ускова, А.В. Близнюк, Р.Н. Савчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ В InSb-, GaSb-ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Показано, что интерметаллические соединения InSb и GaSb после циклирования потенциала в интервале (+1,4 — -1,6) В в растворах гидроксидов натрия или калия приобретают способность при катодной поляризации насыщаться щелочными металлами. По результатам анодной хронопотенциометрии выполнена оценка количества внедрившегося в электродную матрицу щелочного металла. Степень насыщения поверхностного слоя натрием выше, чем калием. С увеличением времени катодной поляризации скорость внедрения щелочного металла уменьшается. Внедрение щелочных металлов сопровождается разрушением поверхности электродов.

Электрохимическое внедрение металлов в электродную матрицу занимает особое место среди многообразия электрохимических процессов. Это одно из относительно новых направлений электрометаллургии и материаловедения. В отличие от обычного катодного выделения металлов определяющим фактором электрохимического внедрения является взаимодействие разрядившихся ионов с атомами электрода и насыщение его поверхностного слоя новыми элементами и соединениями за счет наличия дефектов и дислокаций поверхности [1—3]. В настоящее время имеются сведения о внедрении целого ряда элементов в различные металлы [4—8].

Изменение состава и природы поверхностного слоя в результате образования твердых растворов и интерметаллидов придает ему новые функциональные свойства — жаростойкость, твердость, износостойкость и т.д. [1]. Так, например, при внедрении алюминия в поверхностные слои ванадия толщиной до 1 мм его жаростойкость повышается в 2 раза и становится такой же, как и у сплава, содержащего 10 % Al [9]. При этом объемные свойства ванадия не изменяются. В отличие от термодиффузионного легирования поверхностей металлов электрохимическое внедрение позволяет получать требуемые состав и свойства поверхностных фаз за счет целенаправленного управления потенциалом катода [10, 11].

Выполненные исследования показали, что при электрохимическом внедрении существенно изменяются свойства электрода (потенциал нулевого заряда, перенапряжение выделения водорода и т.д.), что соответствующим образом влияет на механизм и кинетику электродных процессов [1]. Бы-

ло обнаружено [12], что катодная поляризация алюминия в щелочных растворах обуславливает быстрое его растворение, причем скорость растворения тем больше, чем больше плотность тока. Электрохимическое внедрение в определенной степени является одной из причин выделения металлов и сплавов при потенциалах, меньших, чем потенциал разряда соответствующих ионов (underpotential deposition) [1, 13]. Особый интерес представляет этот процесс для синтеза интерметаллидов, которые трудно или невозможно получить другими методами, например, соединения натрия, лития с молибденом, ванадием, вольфрамом [1].

Электрохимическое внедрение позволяет не только существенно изменять свойства электрода, но и диспергировать его. Впервые обратил на это внимание немецкий физикохимик Ф. Габер [14, 15]. Было обнаружено, что при катодной поляризации некоторых металлов в щелочных растворах, например, олова, за счет образования интерметаллических соединений происходит их диспергирование. В связи с этим исследования электрохимического внедрения металлов в различные электродные матрицы представляет не только научный, но и практический интерес.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований электрохимического внедрения натрия и калия из щелочных растворов в электродные матрицы из интерметаллических соединений InSb, GaSb. Исследования выполнены с целью изучения возможности электрохимического разложения этих соединений для извлечения индия и галлия из отходов полупроводниковой техники. Вследствие образования малорастворимых соединений сурьмы ин-

терметаллиды InSb, GaSb плохо растворяются при анодной поляризации как в кислых, так и в щелочных растворах.

Исследования выполняли в 0.5—2.0 М растворах гидроксидов натрия или калия марки х.ч. Вольт-амперометрические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Известно [1], что одним из необходимых условий электрохимического внедрения металлов в электродную матрицу является наличие дефектов и дислокаций в кристаллической решетке поверхностных слоев. Их появление и развитие обусловлено так называемой разработкой поверхности, которой способствует знакопеременная поляризация электрода [16, 17]. В связи с этим поверхность исследуемых электродов подвергали предварительной разработке в 1 М растворе гидроксида натрия или калия, циклируя потенциал от +1.4 до -1.6 В в течение 15—60 мин при скорости развертки 20 мВ/с. После разработки поверхности осуществляли катодную поляризацию исследуемого электрода при потенциале -1.6 В в гидроксидном растворе заданной концентрации. Затем в гальваностатическом режиме при плотности тока $2 \cdot 10^{-3}$ А/см² поляризовали в анодном направлении и регистрировали зависимость потенциала электрода от времени.

Типичный характер зависимостей потенциал—время приведен на рис. 1 и 2. На хронопотенциограммах как InSb-, так и GaSb-электродов регистрируются задержки потенциала, причем время задержки пропорционально времени катодной поляризации (рис. 1—3). При поляризации больше 15 мин на анодных хронопотенциограммах регистрируются две задержки потенциала (рис. 1, 2). Отмечено, что задержки потенциала на обоих электродах в растворах одного и того же состава регистрируются практически в одном и том же интервале.

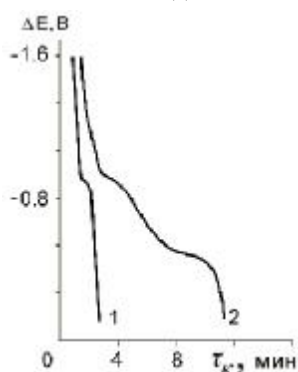


Рис. 1. Анодная хронопотенциограмма насыщенного натрия при $E_k = -1.6$ В GaSb-электрода в 1 М растворе NaOH в течение 3 (1) и 15 (2) мин.

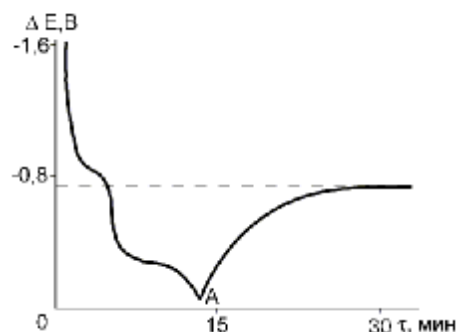


Рис. 2. Анодная хронопотенциограмма насыщенного калием при $E_k = -1.6$ В InSb-электрода в 1 М растворе KOH в течение 15 мин.

ле. Так, например, в 1 М растворе NaOH первая задержка потенциала регистрируется в интервале (-0.9 — -0.8) В, вторая — в интервале (-0.5 — -0.4) В. В 1 М растворе KOH первая задержка потенциала регистрируется в интервале (-0.9 — -0.8) В, а вторая — в интервале (-0.4 — -0.3) В. Поскольку задержка потенциала на исследованных электродах в одинаковых растворах наблюдается при одних и тех же значениях, можно предположить, что растворению подвергаются одни и те же соединения, а именно, соединения щелочных металлов с сурьмой.

Известно [18], что в системе Sb—М, где М = Na, К, образуется несколько интерметаллических соединений, которые характеризуются разными изобарно-изотермическими потенциалами образования $\Delta G = -nF\Delta E$ [19]. Очевидно, при больших временах катодной поляризации электродов в дефектах поверхностного слоя успевают сформироваться несколько интерметаллических соединений. Чем прочнее соединение, тем при более положительных потенциалах оно должно растворяться. Сравнительная характеристика изобарно-изотермических потенциалов (ΔG_{298}^0) образования некоторых интерметаллических соединений сурьмы с натрием [19] и калием приведена ниже:

Интерметаллид	NaSb	Na ₃ Sb	KSb	K ₃ Sb	K ₅ Sb ₄
ΔG_{298}^0 , ккал/моль	-16.1	-49.2	-20.6	-42.6	-93.7

Выполненные ранее [1] исследования показали, что задержки потенциала на анодных хронопотенциограммах обусловлены растворением сформировавшихся при катодной поляризации в поверхностных слоях электродной матрицы интерметаллических соединений щелочного металла с атомами, составляющими ее основу.

После растворения образовавшихся в поверхностном слое интерметаллических соединений щелочного металла с сурьмой и отключения тока (рис.

2, точка А) потенциал электрода принимает стационарное значение, характерное для раствора данной концентрации ($E_{ст} = -0.75$ В для InSb-электрода в 1 М растворе КОН).

Время задержки потенциала на анодных хронопотенциограммах можно использовать для оценки количества щелочного металла, внедрившегося в поверхностные слои электродной матрицы [1]. Приняв, что анодный процесс сводится в основном к окислению металла с наиболее отрицательным электродным потенциалом, а суммарное время задержки потенциала на хронопотенциограммах соответствует времени его растворения при заданной плотности тока анодной поляризации, нетрудно оценить количество электричества, пропущенное через поверхность электрода, а, следовательно, и количество растворившегося с единицы поверхности металла:

$$m = \eta k Q,$$

где m — масса металла, растворившегося с единицы поверхности электрода, г/см²; η — выход по току, %; Q — количество электричества, соответствующее растворению щелочного металла с единицы поверхности электрода, Кул/см²; k — электрохимический эквивалент, г/Кул.

В этом уравнении единственным неизвестным является выход по току, поэтому для оценки влияния условий электролиза на характер насыщения поверхностных слоев электрода щелочным металлом в первом приближении можно воспользоваться параметром Q .

На рис. 3 представлены зависимости величины Q от времени катодной поляризации разрабо-

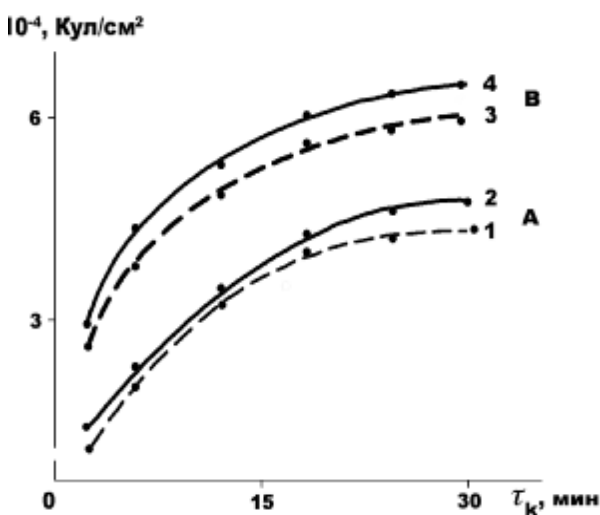
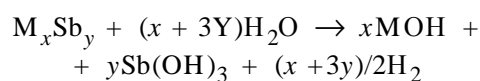
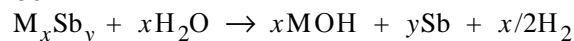


Рис. 3. Зависимость параметра Q от времени катодной поляризации ($E_k = -1.6$ В) InSb (А) и GaSb (Б) электродов в 1 М растворах КОН (1, 3) и NaOH (2, 4).

танных InSb- и GaSb-электродов в 1 М растворах гидроксидов соответствующих щелочных металлов. Время разработки составляло 15 мин. Из рисунка видно, что с увеличением времени катодной поляризации электрода количество щелочного металла в поверхностном слое стремится к определенному предельному значению, следовательно, скорость внедрения щелочного металла уменьшается. Это может быть обусловлено уменьшением количества незаполненных дефектов поверхности. Кроме того, следует учесть, что образующиеся интерметаллиды щелочных металлов и сурьмы разлагаются водой, оказывая существенное влияние на скорость внедрения щелочного металла. Продукты разложения



либо



способствуют разрушению поверхностного слоя электрода, блокированию дефектов поверхности.

Выполнив графическое дифференцирование зависимости $Q = f(\tau_k)$, можно оценить изменение скорости внедрения щелочного металла от времени катодной поляризации: $V = \Delta Q / \Delta \tau$, А/см².

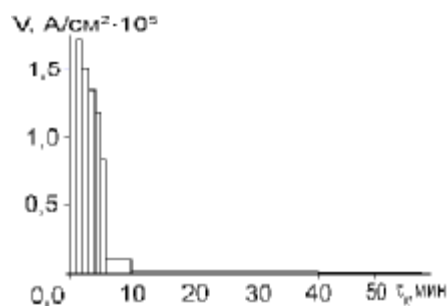


Рис. 4. Изменение со временем скорости внедрения калия в GaSb электрод при катодной поляризации ($E_k = -1.6$ В) в 1 М растворе КОН.

На рис. 4 представлена зависимость изменения скорости внедрения калия из 1 М раствора КОН в разработанный InSb-электрод ($\tau_{разр} = 15$ мин при $E_k = -1.6$ В) от времени катодной поляризации. Скорость внедрения щелочного металла уменьшается и в данном случае при насыщении поверхностного слоя оценивается величиной $1 \cdot 10^{-8}$ А/см². Анодное растворение внедрившегося металла и повторная разработка поверхности электродов позволяет повысить скорость насыщения поверхностного слоя щелочными металлами.

Существенное влияние на катодное внедрение

оказывает концентрация гидроксида щелочного металла в растворе. Отмечено, что задержка потенциала на анодных хронопотенциограммах регистрируется в 1 М растворе уже после трехминутной катодной поляризации при потенциале -1.6 В (рис. 1). В более концентрированных растворах щелочей (2.0 М) при потенциалах выше -2.0 В отмечено сильное разрушение поверхности электрода.

Скорость внедрения натрия как в InSb-, так и в GaSb-электрод больше, чем калия (рис. 3). Атомы металлов с меньшим радиусом быстрее заполняют дефекты кристаллической решетки поверхностного слоя электрода [20]. Отмечено, что увеличение радиуса внедряющегося элемента в 2.5 раза уменьшает скорость внедрения в 4 раза. Согласно [20] внедрение щелочного металла в поверхностный слой электрода при комнатной температуре происходит преимущественно в месте дефекта решетки электрода.

Выполненные исследования показали, что внедрение щелочных металлов в исследованные электроды и их последующее анодное растворение сопровождается разрушением поверхности и может быть использовано для разработки электрохимического разложения интерметаллических соединений сурьмы с индием и галлием.

РЕЗЮМЕ. Показано, що інтерметалічні сполуки InSb, GaSb після циклювання потенціалу в інтервалі (+1.4 — -1.6) В у розчинах гідроксидів натрію та калію набувають здатності при катодній поляризації насичуватися лужними металами. За результатами анодної хронопотенціометрії виконано оцінку кількості впровадженого в електродну матрицю лужного металу. Ступінь насичення поверхневого шару натрієм вищий, ніж калієм. Із збільшенням тривалості катодної поляризації швидкість проникнення лужного металу зменшується. Впровадження лужних металів супроводжується руйнуванням поверхні електродів.

SUMMARY. It has been shown that after potential cycling in the range +1.4 to -1.6 V in solutions of sodium and potassium hydroxides, the surface layers of InSb- and GaSb-electrodes become saturable with alkali metals in the case of cathodic polarization. The amount of alkali metal incorporated into the electrode matrix has been es-

timated on the basis of the results of anodic chronopotentiometry. It has been shown that the degree of saturation of the surface layer with sodium is higher than that with potassium. The rate of alkali metal incorporation decreases with increasing cathodic polarization time. The incorporation of alkali metals is accompanied by the destruction of the electrode surface.

1. *Кинетика* сложных электрохимических реакций / Под ред. В.Е. Казаринова. -М.: Наука, 1981.
2. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // *Электрохимия*. -1970. -**6**, вып. 7. -С. 955—972.
3. Астахов И.И. // Там же. -1973. -**9**, вып. 4. -С. 521—525.
4. Гутерман В.Е., Озерянская В.В., Григорьев В.П. // Там же. -1997. -**33**, № 9. -С. 1055—1059.
5. Томашова Н.Н., Чекавцев А.В., Давыдов А.Д. // Там же. -1995. -**31**, № 3. -С. 313—315.
6. Озерянская В.В., Гутерман В.Е., Григорьев В.П. // Там же. -1998. -**34**, № 7. -С. 755—766.
7. Поминова Т.В., Ольшанская Л.Н., Попова С.С. // Там же. -2000. -**36**, № 4. -С. 448—454.
8. Придатко К.И. // Там же. -2006. -**42**, № 1. -С. 72—79.
9. Чекавцев А.В., Матвеева Н.М., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н. // Там же. -1977. -**13**, вып. 7. -С. 1153—1156.
10. Киселева И.Г., Алексеева Л.А., Теплицкая Г.Л., Кабанов Б.Н. // Там же. -1980. -**16**, вып. 3. -С. 409—412.
11. Алексеева Л.А., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н. // Там же. -1980. -**16**, вып.3. -С. 413—416.
12. Кабанов Б.Н., Зак А.И. // Докл. АН СССР. -1950. -**72**, № 3. -С. 531—534.
13. Kolb D., Przasnysky M., Gerisher N. // *J. Electroanal. Chem.* -1974. -**54**, № 1. -P. 25—38.
14. Haber F., Sack M. // *Z. Elektrochem.* -1902. -**8**, № 1. -S. 245—257.
15. Bredig G., Haber F. // *Ber. Dtsh. Chem. Ges.* -1898. -**31**, № 3. -S. 2741—2752.
16. Черноморский А.И., Киселева И.Г., Кабанов Б.Н. // *Электрохимия*. -1970. -**6**, № 1—3. -С. 280—283.
17. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И., Томашова Н.Н. // Там же. -1965. -**1**, № 9. -С. 1023—1028.
18. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
19. *Термические константы веществ* / Под ред. акад. В.П. Глушко. -М.: Изд-во АН СССР, 1981. -Вып. X, ч. I—II.
20. Томашова Н.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. // *Электрохимия*. -1968. -**4**, № 10. -С. 1260—1263.