

Определены коэффициенты диффузии ионов лантана при $T=973$ К. Нами использовалось уравнение Делахея для случая необратимого электродного процесса с выделением на электроде нерастворимого осадка:

$$I_p = 0.496 n F C D^{1/2} \{ \alpha n_{\alpha} F V / RT \}^{1/2}. \quad (7)$$

Расчет производили из значений соотношения $I_p/V^{1/2}$ (табл. 1) при больших V :

$$D = 1.28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Рассчитанное значение коэффициента диффузии для хлоридных комплексов лантана хорошо согласуется со значениями, полученными другими методами [14].

РЕЗЮМЕ. Досліджено механізм електровідновлення іонів лантану на фоні хлоридних та хлоридно-фторидних розплавів при 973 К з використанням вольтамперометрії при стаціонарних і нестаціонарних умовах поляризації на срібному та платиновому електродах. Аналіз стаціонарних і нестаціонарних хвиль у хлоридних розплавах за загальноновідомими критеріями свідчить про протікання трьохелектронного процесу, контрольованого дифузією. Встановлено, що введення фторид-іону приводить до зміщення хвилі відновлення лантану в більш від'ємну область та розтягування хвилі по осі потенціалів, що свідчить про відновлення змішаних різнолігандних комплексів, це підтверджується і характером анодної гілки циклічних вольтамперограм. При більшому надлишку фторид-іонів відбувається незворотне відновлення фторидних комплексів La. В роботі наводиться розрахунок коефіцієнтів дифузії.

SUMMARY. The mechanism of electroreduction of lanthanum ions in chloride and chloride-fluoride melts at 973 K using voltammetry under unsteady-state and unsteady-state polarization conditions on a silver and platinum electrode has been investigated. Analysis of stationary and nonstationary waves in chloride melts according to generally known criteria shows the occurrence of a diffusion-controlled three-electron process.

Addition of fluoride ion leads to a shift of lanthanum reduction wave towards more negative region and to an extension of the wave along the potential axis, indicating the reduction of mixed ligand complexes; this is also corroborated by the shape of the anodic branch of cyclic voltammograms. When the excess of fluoride ions is large, an irreversible reduction of La fluoride complexes takes place. The paper gives a calculation of diffusion coefficient.

1. *Правоверов Н. А., Беляева В. И.* О растворимости лантана в серебре // Изв. АН СССР. Металлы. -1967. -№ 4. -С. 199—201.
2. *Смирнов М. В., Усов П. М., Краснов Ю. Н., Хаземова Т. Ф.* Взаимодействие металлического лантана с его трихлоридом // Тр. 2-го Всесоюз. совещ. по физической химии расплавленных солей. -М.: Металлургия, 1965. -С. 254—258.
3. *Степанов В. П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. -Екатеринбург: УИФ "Наука", 1993.
4. *Thoma R. E., Insley H., Herbert G. M.* // Ibid. -1966. -5. -Р. 1222.
5. *Коршунов Б. Г., Дробот Д. В.* // Журн. неорганической химии. -1964. -9. -Р. 222.
6. *Смирнов М. В., Степанов В. П., Хохлов В. А.* // Расплавы. -1987. -1, вып. 1. -С. 64—74.
7. *Gaune-Escard.* Thermochemistry, physico-chemical properties and modeling of the liquid $MX-LnX_3$ mixtures ($M = \text{Alkali}$, $Ln = \text{Rare Earth}$, $X = \text{Halide}$) // Electrochem. Soc. Proceed. Vol. 96-97. -P. 439—465.
8. *Taylor M. D., Carter P. C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1962. -24. -Р. 387.
9. *Смирнов М. В., Краснов Ю. Н., Хаземов Ф. Ф., Комаров В. Е.* // Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР. -1965. -Вып. 6. -С. 29.
10. *Matsuda H., Ayabe I.* // Z. Electrochem. -1955. -59, № 6. -Р. 494—503.
11. *Delahay P.* // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 5. -Р. 1190.
12. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. -М.: Мир, 1985. -С. 331—333.
13. *Papatheodorou G. N.* // J. Inorg. Chem. Lett. -1975. -11. -Р. 483—490.
14. *Smirnov M. V., Krasnov Yu. N., Komarov V. E., Alekseev V. N.* // Transactions of the Institute of Electrochemistry: Urals Acad. of Sciences. -1968. -Vol. 6, 47.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик

Поступила 20.04.99

УДК 669.871.4

В. Ф. Козин, А. А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВАХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ НИЗШИХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Приведены результаты исследований по разделению галлия и сопутствующих ему примесных металлов методом тонкослойного электролиза в галогенидных расплавах его соединений низших степеней окисления в электролизере с галлиевыми биполярными электродами. Для разделения жидких металлических электродов в электролизере использована диафрагма из β -глинозема, модифицированная катионами одновалентного галлия. Показано, что массообмен между электродами реализуется за счет соединений одновалентного галлия. Данный метод позволяет получать галлий высокой степени чистоты при низком удельном расходе электролита и электроэнергии.

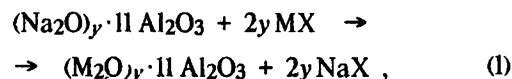
© В. Ф. Козин, А. А. Омельчук, 2000

Галлий высокой чистоты и его соединения получили широкое применение в области полупроводниковой и электронной техники, атомной энергетике [1, 2]. Допустимое содержание примесей в металле, используемом для этих целей, составляет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \%$ (мас.) [3]. Для получения галлия, удовлетворяющего этим требованиям, применяют сочетание различных методов его очистки [3—9], основанных на различии химических, электрохимических и физических свойств данного металла и сопутствующих ему примесей. Высокую степень очистки галлия обеспечивает процесс, основанный на переводе металлического галлия в хлорид с последующей очисткой полученного соединения методом зонной плавки, ректификации и восстановлением до металла водородом при высоких температурах [6]. Известные физико-химические методы [4—6] довольно трудоемки, требуют сложного технологического оборудования, значительного расхода энергоносителей, а также водорода, аргона, азота, дорогостоящих конструкционных материалов. Наиболее просты в практической реализации электрохимические методы рафинирования галлия [3], однако для них характерна невысокая производительность (0.87 г/А·ч), образование на электродах побочных продуктов, что в целом снижает эффективность электролиза.

Известно [10—16], что галлий проявляет способность образовывать комплексные соединения типа $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, устойчивые в расплавленном состоянии. Внешнюю координационную сферу таких комплексов составляют катионы галлия со степенью окисления +1 [10—12, 14—16]. Перенос тока в таких расплавах реализуется в основном ионами одновалентного галлия, а анионные комплексы $[\text{GaX}_4]^-$ в переносе заряда практически не участвуют [10, 11]. Данное обстоятельство делает эти соединения весьма привлекательными для использования в электролитах при электрохимическом рафинировании галлия, поскольку электрохимический эквивалент его одновалентных соединений составляет 2.61 г/А·ч, что в три раза выше по сравнению с применяемыми водными электролитами, в которых в качестве компонента, обеспечивающего массообмен между электродами, служат соединения галлия со степенью окисления +3. В расплавленном состоянии комплексные соединения галлия низших степеней окисления обладают достаточно высокой удельной электропроводностью — 29.6 С·м (дихлорид) и 18.1 С·м (дибромид) при 185 °С [10] и устойчивостью в инертной атмосфере, что дает основания для использования их в

качестве электролитов при электрохимическом рафинировании галлия.

В последние годы в различных электрохимических процессах широкое применение в качестве мембран получили твердые электролиты на основе β -глинозема [17, 18]. Этот материал обладает высокой ионной проводимостью. Ионная проводимость β -глинозема при 350 °С может быть столь же высокой, как проводимость водного электролита. β -Глинозем примечателен не только своей высокой ионной проводимостью, но также возможностью обратимого изоморфного замещения на другие катионы без структурного искажения основных фрагментов структуры [19, 20]. В соединении $(\text{Na}_2\text{O})_y \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ ($y = 1.15 - 1.30$) ионы натрия могут быть замещены другими катионами, в частности катионами галлия [20]. В общем виде процесс ионного обмена может быть выражен уравнением



где MX — галогенид одновалентного металла.

Использование β -глинозема, модифицированного катионами одновалентного галлия, в качестве диафрагмы для разделения электродных пространств в известной мере должно препятствовать переносу сопутствующих примесей с анода на катод, а следовательно, способствовать повышению качества очистки галлия при рафинировании.

Таким образом, соединения галлия низших степеней окисления в сочетании со свойствами пористых диафрагм из β -глинозема, модифицированного катионами одновалентного галлия, должны не только интенсифицировать массообмен между электродами, но и способствовать повышению качества его очистки от сопутствующих примесей.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований по очистке галлия от сопутствующих примесей в электролите на основе его соединений низших степеней окисления в электролизере с биполярными электродами и диафрагмами из β -глинозема, модифицированного катионами одновалентного галлия.

Устройство электролизера, в котором проводились исследования, приведено на рис. 1. Электролизер содержал два биполярных электрода (4). От анода (1) и катода (3) эти электроды отделяли с помощью диафрагмы (2), выполненной из β -глинозема, модифицированного катионами одновалентного галлия, и пропитанной расплавленной смесью комплексных соединений галлия низших степеней окисления ($\text{Ga}[\text{GaCl}_4] + \text{Ga}[\text{GaBr}_4]$). Соот-

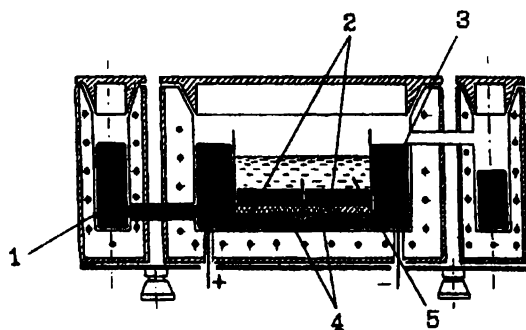


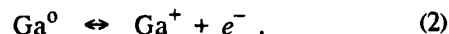
Рис. 1. Электролизер с биполярными электродами для разделения галлия и сопутствующих примесей в расплавленных электролитах: 1 — галлий, подлежащий рафинированию; 2 — диафрагма из β -глинозема, модифицированная ионами одновалентного галлия; 3 — очищенный галлий; 4 — галлиевые биполярные электроды; 5 — электролит.

ветствующие дигалогениды галлия получали, продувая осушенный хлористый или бромистый водород через расплавленный галлий при 200—230 °С с последующей выдержкой образовавшейся солевой фазы над металлическим галлием в течение 2—3 ч. В качестве биполярных электродов использовали галлий марки "ГлВч-3", содержащий в сумме не более $1 \cdot 10^{-4}$ % (мас.) примесей. Замену ионов натрия в β -глиноземе проводили методом ионного обмена [19, 20] в расплаве дихлорида галлия при 230 °С в течение 18 ч. После выдержки в расплаве диафрагму помещали между галлиевыми электродами и вели электролиз при плотности тока 500 А/м^2 в течение 5 ч. Во избежание окисления соединений одновалентного галлия процесс вели в герметичном электролизере в атмосфере аргона.

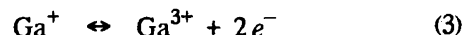
При электролизе с двумя биполярными электродами происходит трехкратный процесс разряда-ионизации галлия. Вначале галлий растворяется на аноде (1) и под действием постоянного тока в ионной форме переносится через диафрагму (2) из β -глинозема, модифицированную катионами одновалентного галлия и содержащую в порах расплавленный электролит, к катодной поверхности первого биполярного электрода (4) и разряжается на ней до металла. На анодной поверхности этого биполярного электрода происходит повторная ионизация галлия, который после переноса через электролит (5) выделяется на катодной поверхности второго биполярного электрода (4). На анодной поверхности второго биполярного электрода галлий снова растворяется и после переноса через диафрагму (2) выделяется на катоде (3). Сопутствующие примеси с более положительным электродным потенциалом (сви-

нец, олово, медь, ртуть и т. д.) при разряде-ионизации галлия на электродах накапливаются в анодном остатке (1) и в биполярных электродах (4), а с более отрицательным (алюминий, магний, цинк и т. д.) — рассеиваются в объеме электролита (5). По мере накопления примесей в биполярных электродах их загружают на анод для очистки. Уменьшению переноса примесей с анода на катод способствуют также особенности массообмена через диафрагмы из β -глинозема, содержащие катионы одновалентного галлия.

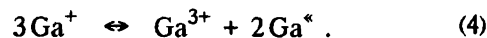
Поскольку в состав электролита входят комплексные соединения, содержащие галлий в разных степенях окисления, то для выяснения природы ионов, обеспечивающих массообмен между электродами, исследовали выход галлия по току на электродах при разных условиях электролиза. Зависимость этого параметра от плотности тока и температуры представлена на рис. 2. Данные приведены в пересчете на соединения трехвалентного галлия и свидетельствуют о том, что массообмен между электродами реализуется в основном за счет одновалентных ионов и основной реакцией на электродах является реакция



Выход по току на электродах несколько ниже теоретического, что не исключает протекания на электродах побочных реакций, в том числе с участием соединений со степенью окисления +3:



Окислительно-восстановительная реакция (3) протекает без массообмена между электродами. Анализ полученных данных показал, что анодный выход при всех условиях электролиза выше катодного, а соотношение между соединениями $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ и $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$ не влияет на выход по току. Не исключено, что одной из причин, обуславливающих более низкие по сравнению с теоретическими значения выходов по току, является диспропорционирование одновалентных ионов галлия



В присутствии ионов водорода равновесие реакции (4) сдвинуто вправо, а при избытке металлического галлия — влево. Не тщательно обезвоженные электролиты могут быть причиной уменьшения выхода по току на электродах. Более низкие значения выходов по току на катоде следует отнести за счет потерь галлия в результате реакции (4). Вследствие того, что расстояние между электродами невелико (толщина диафрагмы

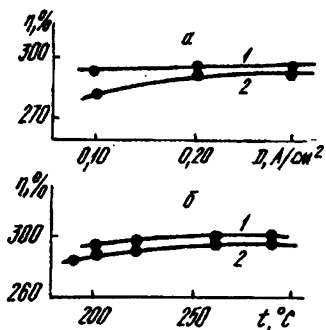
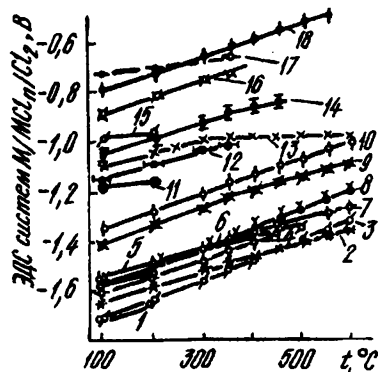


Рис. 2. Зависимость анодного (1) и катодного (2) выхода галлия по току: а — от плотности тока при температуре 200 °С; б — от температуры электролиза при плотности тока 0.2 А/см².

Рис. 3. Зависимость ЭДС цепей образования $M/MCl_n/Cl_2$ от температуры, где M^{n+} : 1—Ga²⁺; 2—In⁺; 3—Cd²⁺; 4—In²⁺; 5—Ga³⁺; 6—In³⁺; 7—Sn²⁺; 8—Pb²⁺; 9—Co²⁺; 10—Ni²⁺; 11—Sn⁴⁺; 12—Fe³⁺; 13—Ag⁺; 14—Bi³⁺; 15—As³⁺; 16—Hg²⁺; 17—Sb⁵⁺; 18—Cu²⁺.



составляет величину порядка $1 \cdot 10^{-3}$ м), образующиеся в результате реакции (3) на аноде соединения трехвалентного галлия диффундируют к катоду и взаимодействуют с металлическим галлием. Реакция (4) обуславливает более высокие значения выходов по току на аноде и более низкие на катоде. Отмечено (рис. 2, а), что анодный выход по току в интервале 0.10—0.20 А/см² практически не зависит от плотности тока, а катодный — снижается с уменьшением этого параметра. При плотности тока 0.10 А/см² катодный выход по току составляет 282 %, а при 0.30 А/см² — 295 %, что может быть отнесено за счет изменения вкладов реакций (3), (4) в массообмен между электродами. В температурном интервале 200—300 °С выход по току с увеличением температуры незначительно возрастает, приближаясь к теоретическим значениям, что связано, по всей видимости, с уменьшением вкладов побочных процессов в массообмен между электродами.

Эффективность электролитической очистки любого металла определяется разностью между его электродным потенциалом и электродным потенциалом примесей металла. Чем более положительный потенциал примеси по отношению к рафинируемому металлу, тем менее вероятно ее растворение на аноде и переход в электролит. Для прогнозирования результатов рафинирования и очередности разряда-ионизации галлия и сопутствующих примесей на электродах можно воспользоваться значениями ЭДС химических цепей образования соответствующих хлоридов металлов, рассчитанными из термодинамических данных [21]. Их анализ (рис. 3) показывает, что практически все сопутствующие галлию при-

меси металлов в широком интервале температур обладают более электроположительным потенциалом и при рафинировании должны накапливаться на аноде.

Для выяснения влияния условий электролиза на степень очистки галлия от сопутствующих примесей рафинированию подвергали галлий, загрязненный примесями различных металлов. Содержание примесей в исходном металле приведено в таблице.

Рафинирование проводили в электролизере, устройство которого приведено на рис. 1. В каждом опыте загружали одно и то же количество рафинируемого металла (0.4 кг) и пропускали одно и то же количество электричества, обеспечивающего перенос с анода на катод 80 % подлежащего очистке галлия. Результаты рафинирования (таблица) свидетельствуют о том, что предлагаемый метод обеспечивает высокую степень очистки как от примесей с более положительным, чем галлий, электродным потенциалом (серебро, медь, свинец т. д.), так и от примесей с более отрицательным электродным потенциалом (алюминий, магний, цинк и т. д.). Примеси металлов с более положительным электродным потенциалом накапливаются в анодном остатке и в биполярных электродах. В известной мере этому способствуют реакции обмена



а также то обстоятельство, что соединения одновалентного галлия являются сильными восстановителями [3] и параллельно реакции (5) может протекать реакция



Результаты разделения галлия и сопутствующих примесей в электролизере с биполярными электродами в расплавленной смеси, % (мас.): Ga[GaCl₄] (80)— Ga[GaBr₄] (20) ($i = 0.2 \text{ A/cm}^2$, $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$)

Примесный металл	Содержание примеси, %		α
	до очистки, $\cdot 10^3$	после очистки, $\cdot 10^5$	
Al	1.0	0.2	500
Bi	1.0	0.1	1000
Cd	0.1	0.1	100
Mg	1.0	2.0	50
Mn	0.2	1.0	20
Cu	300.0	1.0	30000
Ni	0.1	0.01	1000
Pb	600.0	0.1	600000
Cr	0.1	0.1	100
Fe	1.0	0.2	500
Sn	10.0	0.2	5000
Tl	1.0	0.1	1000
Co	0.1	0.2	50
In	0.2	1.0	20
Ag	1.0	0.1	1000
Zn	10.0	0.1	10000
Sb	1.0	0.2	500
Hg	1.0	0.01	10000
Si	1.0	1.0	100

Благодаря реакциям (5), (6) вероятность перехода примесей из анода в электролитный слой при анодной поляризации уменьшается. Примеси более электроотрицательных металлов (алюминия, магния, цинка) в электролитном слое могут образовывать комплексные анионы типа $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{MgCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, которые не принимают участия в массообмене между электродами, но способствуют стабилизации ионов одновалентного галлия, координируя их во внешней сфере комплекса. Для сопоставления полученных результатов введен коэффициент разделения α , равный отношению содержания примесей в исходном металле $S_{\text{ан}}$ к содержанию примесей в очищенном металле $S_{\text{кат}}$ (таблица).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что данный метод позволяет за одну операцию электролиза получать галлий, соответствующий требованиям по содержанию примесей металлу высокой степени очистки при низком удельном расходе электроэнергии. Средний удельный расход электроэнергии оценивается в 0.6—

0.7 кВт·ч/кг галлия, в то время как при обычном рафинировании в водных растворах щелочных электролитов он составляет 8 кВт·ч/кг [3].

РЕЗЮМЕ. Наведено результати досліджень по розділенню галію та супутніх домішок методом тонкошарового електролізу в галогенідних розтопах його сполук нижчих ступенів окиснення в електролізер з галієвими біполярними електродами. Для розділення розтоплених металевих електродів в електролізері використана діафрагма з β -глинозему, модифікована катіонами одновалентного галію. Показано, що масообмін між електродами реалізується за рахунок сполук одновалентного галію. Даний метод дозволяє отримувати галій високого ступеня чистоти при низькій питомій витраті електроліту та електроенергії.

SUMMARY. The results about the research into separation of gallium from accompanying impurities of metals by thin-layer electrolysis in its molten halide compounds of lower oxidation states in electrolyzer with gallium bipolar electrodes are given. To divide liquid electrodes the modified by one valence cations of gallium β -alumina diaphragm was used. It has been found that mass exchange between the electrodes is realized by means of one valent compounds of gallium. The method permits one to produce gallium of high purity at small specific electrolyte and electric energy consumptions.

1. Коган Б. И., Вершиковская О. В., Славиковская И. М. Галлий. -М.: Наука, 1970.
2. Klug O. // *Magy. alum.* -1988. -25, № 3-4. -P. 123-128.
3. Иванова Р. В. Химия и технология галлия. -М., 1973.
4. Козин Л. Ф., Сармурзина Р. Г., Попова Т. В. // *Тр. ИОКЭ АН Каз. ССР.* -Алма-Ата: Наука, 1981. -25. -С. 3-35.
5. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. -М.: Металлургия, 1969.
6. Kern W. // *J. Electrochem. Soc.* -1963. -110. -P. 60-67.
7. Высоцкий С. А., Фирсанова Л. А., Егоров Л. П. // *Цвет. металлургия.* -1969. -№ 8. -С. 42-44.
8. Высоцкий С. А., Фирсанова Л. А., Осипова Л. А. // *Изв. АН СССР. Металлы.* -1971. -№ 1. -С. 52-54.
9. Von Otto // *Klug Nue Hutte.* -1968. -12. -P. 722-731.
10. Greenwood N. N., Worrall I. // *J. Chem. Soc.* -1958. -P. 1680-1686.
11. Федоров П. И., Ловещая Г. А. // *Журн. неорганической химии.* -1971. -16, № 11. -С. 2952-2954.
12. Федоров П. И. // Там же. -1984. -29, № 3. -С. 563-569.
13. Klemm W., Tilk W. // *Z. anorgan. allgem. Chem.* -1932. -B. 207. -P. 175-178.
14. Woodward L. A., Greenwood N. N., Hall J. // *J. Chem. Soc.* -1958. -№ 4. -P. 1505-1509.
15. Woodward L. A., Garton G., Roberts H. L. // *Ibid.* -1956. -№ 10. -P. 3723-3725.
16. Garton G., Powell H. M. // *J. Inorgan. Nucl. Chem.* -1957. -4, № 2. -P. 84-88.
17. Knoedler R., Krapt R. // *J. Power Sources.* -1983. -10. -P. 263-267.
18. Bjorkstam J. L., Ferloni P., Villa M. // *J. Chem. Phys.* -1980. -73. -P. 2932-2937.
19. Vao V. F. V., Kummer J. T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* -1967. -29. -P. 2453-2457.
20. Radzilowski R. H. // *Inorg. Chem.* -1969. -8, № 4. -P. 994-997.
21. Hamer W. H., Malmberg M. S., Rubin B. // *J. Electrochem. Soc.* -1956. -103, № 1. -P. 8-16.