

УДК 544.651.22+544.637.2+546.681

Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЖИДКОМ ГАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ ФТОРИДНО-ТРИЛОНАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Исследованы кинетика и механизм катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде в щелочном калийсодержащем фторидно-трилонатном растворе. Определены кинетические параметры электродного процесса выделения водорода (α , b_k , i_0). Показано, что токи обмена в исследуемой галлиевой системе близки к токам обмена благородных металлов Pd, Pt, Rh, Ir и равны $3.16 \cdot 10^{-4}$ — $1.65 \cdot 10^{-3}$ А/см². Из температурной зависимости токов обмена определена энергия активации (E_a) катодного процесса выделения водорода, равная 43.6 кДж/моль и свидетельствующая о кинетическом контроле электродной реакции. Обсуждена вероятность образования гидридов галлия в исследуемой системе. Установлено предельное перенапряжение $\eta_0 = 0.595$ В, свидетельствующее о переходе электрохимической системы в предельную активационную область. Определено значение потенциала нулевого заряда ($E_{q=0}$) жидкого галлия в щелочном фторидно-трилонатном электролите при 303 К, равное -1.365 В (н.в.э.). Проведен анализ гидродинамического сдвига жидкого галлия, который возникает вследствие снижения поверхностного натяжения (ПН) при катодной (или анодной) поляризации галлиевого электрода в исследуемом электролите в результате мгновенного роста ПН в момент разрыва электрической цепи.

Галлий относится к электроотрицательным металлам. Стандартные электродные потенциалы галлия (III) $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}}^0$ в кислых галлийсодержащих электролитах равны -0.529 [1], -0.560 В [2], а ионов галлия низшей валентности — $E_{\text{Ga}_2\text{O}/\text{Ga}}^0$ и $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^{2+}}^0$ составляют -0.401 и -0.677 В соответственно [2]. В щелочных растворах потенциалы галлия сильно сдвигаются в отрицательную сторону: $E_{[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-/\text{Ga}}^0 = -1.326$ В и $E_{\text{H}_2\text{GaO}_3/\text{Ga}}^0 = 1.219$ В [1, 2]. Поэтому в процессе разряда ионов галлия в кислых растворах в большей степени, а в щелочных в меньшей степени электродному процессу сопутствует электродная реакция выделения водорода, определяющая выход галлия по току. Величина выхода галлия по току зависит от перенапряжения выделения водорода.

Известно, что анионы увеличивают перенапряжение выделения водорода в ряду $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. В этом же ряду на жидком галлиевом электроде емкость двойного электрического слоя увеличивается с 66 мкФ/см² в 1 М HClO_4 до 100 мкФ/см² в 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KI [3—5]. Влияние катионов щелочных металлов на адсорбцию на жидком галлии и, как следствие, на перенапряжение выделения водорода детально исследовано в работах [6—9]. Установлено, что щелочные металлы в области потенциалов от -1.6062 до

-1.7862 В (н.в.э.) в заметных количествах не разряжаются и выделение водорода происходит путем непосредственного разряда молекул воды [7]. Значение перенапряжения катодного выделения водорода (η) в растворах серной и хлорной кислот малы и близки между собой [5]. При введении в эти растворы ионов Cl^- и Br^- η увеличивается на 10 — 15 мВ и практически не зависит от природы аниона. Иодид-ион повышает η на большую величину, достигающую 20 — 25 мВ [5]. Причем величины η на жидком галлии во времени не изменяются [5—9]. При переходе в ряду 1 М HClO_4 , 0.5 М H_2SO_4 , 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KCl , 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KBr и 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ М KI емкость двойного электрического слоя на жидком галлии возрастает соответственно до значений 66 , 69 , 102 и 100 мкФ/см² [5, 9]. Увеличение емкости обусловлено адсорбционными процессами, в частности, специфической адсорбцией ионов на жидком галлии, при которой анионы в объеме ДЭС сохраняют свою “ионную природу” [5, 9].

Для выяснения механизма адсорбции компонентов электролита на жидком галлиевом электроде необходимо использовать представление о значениях потенциалов нулевого заряда ($E_{q=0}$). В растворе $8 \cdot 10^{-3}$ М HClO_4 потенциал нулевого заряда жидкого галлия равен -0.69 ± 0.02 В (отн. н.в.э.) [9].

© Л.Ф. Козин, А.В. Гайдин, 2009

Следовательно, в кислых растворах так же, как и в щелочных, левее потенциала нулевого заряда поверхность галлиевого электрода заряжена положительно и на поверхности жидкого галлия эффективно адсорбируются анионы.

В концентрированных растворах KI, KBr и LiCl на кривых дифференциальной емкости галлия при высоких концентрациях солей (≥ 2 М) наблюдаются изломы и минимумы при $E = -(1.2—1.3)$ В (н.в.э.), обусловленные диффузностью двойного электрического слоя вблизи потенциала нулевого заряда галлия [4, 10, 11]. В этих растворах потенциал нулевого заряда $E_{q=0}$ равен $-1.04—1.21$ В (н.в.э.) [4], а в щелочных растворах близок к $-(1.25—1.35)$ В (н.в.э.) [10, 11]. Поэтому в этих случаях правее $E_{q=0}$ поверхность галлиевого электрода заряжена отрицательно и на его поверхности должны адсорбироваться положительно заряженные частицы — катионы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ga^+ и др.).

В щелочных растворах потенциал галлиевого электрода сдвигается в отрицательную сторону и на кинетических кривых $\lg i—E$, В также появляются изломы, обусловленные влиянием потенциалов нулевого заряда (п.н.з.). В щелочных растворах на кинетических кривых изломы свидетельствуют о самопроизвольном сдвиге потенциалов жидкого галлия до значений $E_{q=0}$, равных $-(1.25—1.35)$ В (н.в.э.) [12, 13].

Как показали поисковые исследования, на перенапряжение выделения водорода значительное влияние оказывают фторид калия и трилон Б. Поэтому настоящая работа посвящена детальному исследованию перенапряжения катодного выделения водорода в растворе состава 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б, обладающем, как показали наши эксперименты, высокой разделительной способностью по отношению к сопутствующим примесям при рафинировании галлия до высокой чистоты, относительно низким перенапряжением выделения водорода и большими токами обмена.

Перенапряжение выделения водорода на жидком галлии в щелочном фторидно-трилонатном электролите состава 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б исследовали методом снятия поляризационных кривых в термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке. Ячейка была снабжена тонким капилляром Луггина, близко прилегающим к исследуемому электроду. Потенциал галлиевого электрода измеряли относительно хло-

рид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали к нормальному водородному электроду (н.в.э.). Поляризационные исследования проводили на потенциостате П-5827 с регистрацией кривых при помощи самописца КСП-4 от малых плотностей тока к большим. Скорость развертки потенциала составляла 6 мВ/с. Рабочим электродом служил жидкий галлий чистотой 99.9999 % с величиной поверхности 0.89 см². В качестве контактного металла в электрохимической ячейке использовали платиновую проволоку ($d = 1.0$ мм). Растворы готовили на основе дважды дистиллированной воды, используя реактивы КОН, KF·2H₂O и трилон Б категории х.ч., при температуре 303—333 К.

Перед снятием поляризационных кривых объем электрохимической ячейки и рабочие растворы для удаления кислорода продували высокочистым водородом в течение 30 мин и затем приводили в контакт с галлиевым электродом. Поляризационные кривые снимали через 10 мин после заполнения объема ячейки электролитом при непрерывном перемешивании галлиевого электрода лопастью мешалкой со скоростью 90 об/мин. Для удаления следов ионов Ga^+ и Ga^{3+} из электролита жидкий галлиевый электрод предварительно поляризовали током, равным 5 мА/см², в течение 10 мин. Перед снятием поляризационных кривых делали 20-секундную паузу с нулевым катодным током и затем поляризовали галлиевый электрод и снимали кривые $i—E$.

Ход электрокапиллярных кривых $E_{q=0}$ для определения потенциалов нулевого заряда ($E_{н.з.}$) жидкого галлия в растворе 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б при 303 К определяли, измеряя с помощью отсчетного микроскопа МИР-2 изменения высоты мениска жидкого галлиевого электрода при поляризации по методике, описанной в работах [14, 15]. Жидкий галлий при $T = 303$ К в электроде с поверхностью 0.89 см² образовывал полусферу. Поэтому для расчетов $E_{н.з.}$ и кривой $E_{q=0}$ использовали, с достаточной для нашего случая точностью, уравнение кривых $E_{q=0}$ (см. ниже). Особое внимание было уделено изучению влияния разрыва электрической цепи системы галлиевый электрод—потенциостат на возникающий гидродинамический сдвиг жидкого полусферического галлиевого электрода при переходе от катодной к анодной поляризации.

На рис. 1 приведены катодные поляризационные кривые жидкого галлия в 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М трилон Б при температурах 30, 40, 50 и 60

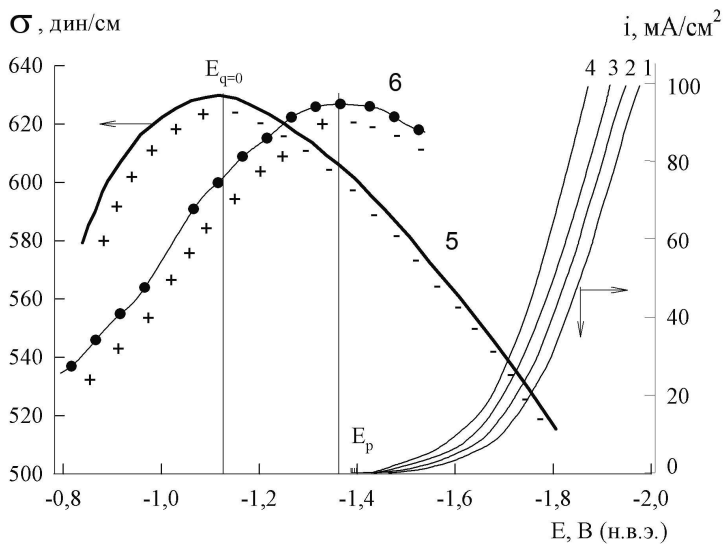
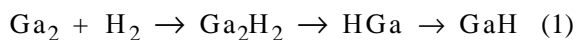
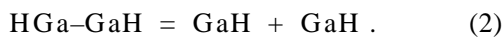


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые $E_{q=0}$ (5) жидкого галлия по данным [3] и наши данные $E_{q=0}$ (6), а также зависимость хода поляризованных кривых катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде в растворе 3.5 М КОН + 0.75 М КФ + 0.5 М Трилон Б при температурах (К): 303 (1), 313 (2), 323 (3) и 333 (4).

°С. В данном растворе устанавливается равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ с высокой скоростью. Известно [16, 17], что галлий может образовывать димерные соединения с водородом. Энергия диссоциации димера Ga_2 (D_0) равна 130 кДж/моль [16], а согласно [18] при $T=298$ К $D_0=138$ кДж/моль. Димеризованные атомы галлия Ga_2 в результате гибридизации p^1 -электронов до ($^2p^1$) не взаимодействуют с диводородом H_2 . По данным [17] при фотоактивации атомов галлия при температуре 10—12 К ($[\text{Ar}], 3d^{10} 4s^2 p^1$) и возбуждении его $s.p$ -электронных оболочек ($^2s \leftarrow ^2p^1$) реакция образования дигирида галлия протекает по уравнению:



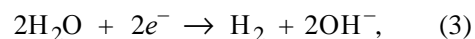
с последующим разрывом межмолекулярной связи $\text{HGa}-\text{GaH}$ и образованием моногирида:



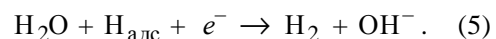
Причем энергия диссоциации моногирида галлия (D_0) при $T=0$ К равна 272 ± 3 кДж/моль. Для жидкого галлия, например, при $T=303$ К D_0 можно рассчитать по уравнению $D_0=272 \pm 3/2 \cdot 8.31 \cdot 303.15 = 275.78$ кДж/моль [18—20]. Образование дигиридов и моногиридов галлия сопровождается отрицательной энтальпией ΔH_{298}^0 [19]. Поэтому энергия диссоциации моногиридов галлия

(GaH), равная при $T=0$ К 271.5 кДж/моль, практически вдвое превышает энергию диссоциации димера Ga_2 133.9 ± 20.0 (см. ниже).

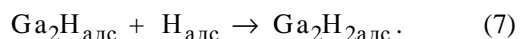
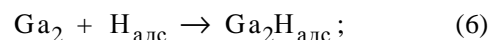
При катодном выделении водорода на галлиевом электроде могут параллельно протекать как химические, так и электрохимические реакции выделения водорода, например, по классическому механизму суммарной реакции выделения водорода на галлиевом электроде:



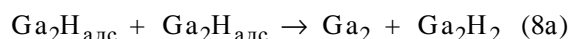
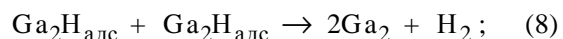
включающей две последовательные стадии:



Равновесная реакция (4), отвечающая механизму Фольмера [21—23], приводит к образованию адсорбированного атомарного водорода $\text{H}_{\text{адс}}$ определенная доля которого взаимодействует с галлиевым катодом с образованием интермедиатов субмоногиридов и дигиридов галлия по химическим реакциям:



Образующиеся интермедиаты $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ могут в соответствии с правилами Руффа для водных растворов [24, 25] диспропорционировать (ДПП) без соударения молекул субмоногиридов, например, по реакциям:



без непосредственного контакта путем обменного переноса H-атома субмоногирида от одной к другой молекуле $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ с образованием молекулы H_2 (уравнение (8)) или дигирида галлия Ga_2H_2 (уравнение (8a)), независимо от расположения склонного к реакции ДПП $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ в двойном электрическом слое.

Вторая стадия отвечает реакции (5) — необратимой электрохимической десорбции по механизму Гейровского [21, 23], которая в нашем случае является скоростью определяющей.

Сдвиг равновесного потенциала ($E_{\text{равн}}$ В) жидкого галлиевых электрода в исследуемых раство-

рах, как видно из рис. 1 и 2, с повышением температуры составляет (отн. н.в.э.): -1.381 (303 K); -1.384 (313 K); -1.389 (323 K); -1.392 (333 K) и в координатах $E_{\text{равн}}-T$, K отвечает прямой линии в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{равн}} = E_0 + \frac{2.303RT}{m_i F} \frac{\text{Ga}_2\text{H}_m \cdot \text{H}_{\text{адс}(1-m)} \cdot \text{OH}^-}{\text{Ga}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}, \quad (9)$$

где m_i — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $\text{Ga}_2\text{H}_m \cdot \text{H}_{\text{адс}(1-m)}$ — концентрация гидридов галлия и адсорбированного восстановленного атома водорода, образующихся по механизму частичного переноса заряда; OH^- — концентрация гидроксид-ионов; R — газовая постоянная; T — температура; F — число Фарадея; $\text{Ga}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — концентрация димеризованного гидратированного металлического галлия.

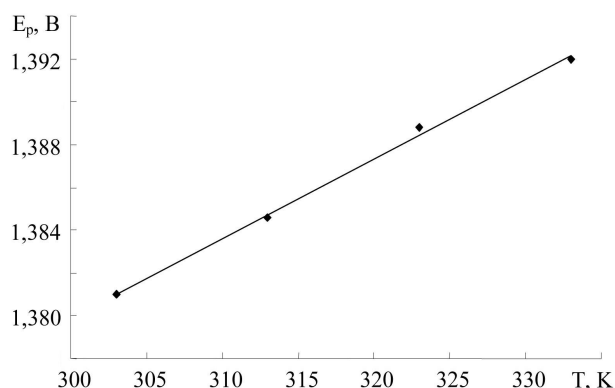


Рис. 2. Зависимость равновесных потенциалов жидкого галлиевого электрода от температуры (состав раствора приведен в подписи к рис. 1).

Как видно из рис. 1, при катодной поляризации жидкого галлиевого электрода наблюдается резкий сдвиг катодной поляризационной кривой при i_k , близком к нулю ($i_k \rightarrow 0$), в область отрицательных потенциалов E_k от равновесного $E_{\text{равн}}$. Из рис. 1 следует, что при сдвиге потенциала галлиевого электрода от $E_{\text{равн}} = -1.381$ В до $E_i = -1.720$ В ($\Delta E = 0.339$ В) ток поляризации возрастает лишь до 10 mA/cm^2 , то есть $b_k^{\text{эксп}}$ в 2.8 раза превышает $b_k^{\text{теор}} = 0.120$. Последнее обусловлено тем, что поверхность галлиевого электрода, как видно из сопоставления хода поляризационных кривых $\lg i_k - E_i$ с ходом электрокапиллярной кривой (рис. 1, кривая 5) в растворе $1 \text{ M KI} + \text{HCl}$, заимствованной из работы [3], правее $E_{q=0}$ заряжена отри-

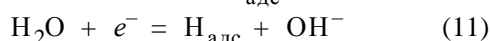
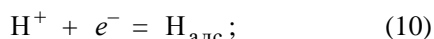
цательно [26]. Поэтому на поверхности галлиевого катода адсорбируются положительно заряженные ионы K^+ , а также индуцируемые диполи молекулы воды, которые поворачиваются одним из двух индуцированных частично положительно заряженных (примерно по $+0.3e$, где e — заряд электрона [27]) водородных ионов ($\text{H}^{\delta+}$) или двумя индуцированными δ^+ зарядами водородными ионами $\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{2\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ молекулы воды (примерно по $+0.3 \cdot 2e$) и адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности галлия. При этом происходит разряд ионов водорода $\text{H}^{\delta+}$ молекулы воды с образованием атомарного $\text{H}_{\text{адс}}$ (уравнение (4)), с затратой электроэнергии $(\delta^+) \cdot F$ на 1 моль $\text{H}_{\text{адс}}$ или с затратой $2(\delta^+) \cdot F$ на моль молекулярного водорода.

При описанном механизме разряда индуцированных ионов $\text{H}^{\delta+}$ угловой коэффициент $b_k^{\text{эксп}}$ зависимости $E_k - \lg i_k$ должен превышать его теоретическое значение $b_k^{\text{теор}}$, что согласуется с полученными экспериментальными данными (см. ниже). При таком катодном механизме разряда ионов водорода анодный процесс окисления индуцированного в молекуле воды иона кислорода (с затратой примерно по $-0.3 \cdot 2e$ на кислород молекулы воды [27]) будет сопровождаться эффектом недонапряжения и угловой коэффициент $b_a^{\text{эксп}}$ будет меньше его теоретической величины $b_a^{\text{теор}}$.

Ионы K^+ гидратируются молекулами воды, образуя гидратные комплексы, например, $[\text{K}(\text{OH}_2)_n]^+$, водородные ионы которого также могут участвовать в обменных процессах, адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности галлия и участвовать в электродной реакции. Однако вероятность этих реакций по сравнению с адсорбцией водорода диполей воды меньше единицы ($\Psi < 1$), что и обуславливает высокую поляризуемость галлиевого электрода при сдвиге потенциала от равновесного $E_{\text{равн}}$ (см. рис. 1). Механизмы обменных процессов с участием гидратных комплексов многих ионов металлов детально рассмотрены в [27].

В работе [28] проведен анализ электродных процессов, протекающих при электролизе воды, и предложено уравнение, объясняющее коэффициент $2 \cdot b_k^{\text{теор}}$ с точки зрения электродинамики и квантовой статистики. Это обобщенное уравнение позволяет описать процесс катодного выделения водорода с коэффициентом $2 \cdot b_k^{\text{теор}}$, предложить схему строения приэлектродных слоев и проанализировать возможные варианты поверхностных химических и электродных реакций и др.

Следует отметить, что образующийся на первой стадии реакции (4) адсорбированный атомарный водород обладает высокой реакционной способностью. Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{адс}}}^0$ и $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{\text{адс}}}$ реакций



соответственно равны -2.10 и -2.93 В [1, 29]. Поэтому при появлении атомарного водорода на поверхности галлия имеется высокая вероятность образования субмономеров (Ga_2H), дигидридов (Ga_2H_2) и мономеров (GaH) галлия (уравнения (6), (7), (8а) и др.) по параллельным химическим реакциям взаимодействия адсорбированного атомарного водорода с галлием.

Известно, что способность к образованию гидридов проявляют многие металлы, в том числе и галлий [27, 30, 31]. Причем склонность к образованию гидридов возрастает в периодах и уменьшается в подгруппах с ростом атомного номера Периодической системы элементов Д.И. Менделеева [32]. На рис. 3 показана зависимость энтальпии образования мономеров (ΔH_{298}^0) элементов [18] от ковалентного радиуса (пм) [33]. Видно, что с увеличением радиуса элементов величина ΔH_{298}^0 возрастает от -428 кДж/моль при $r=0.82$ пм до -161 кДж/моль при $r=1.92$ пм [18]. Энтальпия образования мономеров галлия GaH составляет -275 кДж/моль.

Образующиеся мономеров металлов обладают достаточно высокой прочностью [30]. На рис. 4 показана зависимость энергии диссоциации

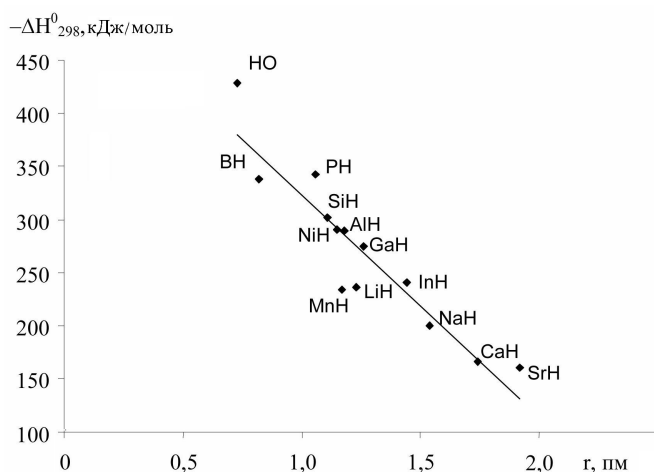


Рис. 3. Зависимость энтальпии образования мономеров элементов от ковалентного радиуса (пм) [26–28].

двухатомных молекул гидридов металлов от работы выхода электрона [18, 34]. Как видно, чем выше работа выхода электрона, тем больше прочность двухатомных молекул гидридов и выше энергии диссоциации.

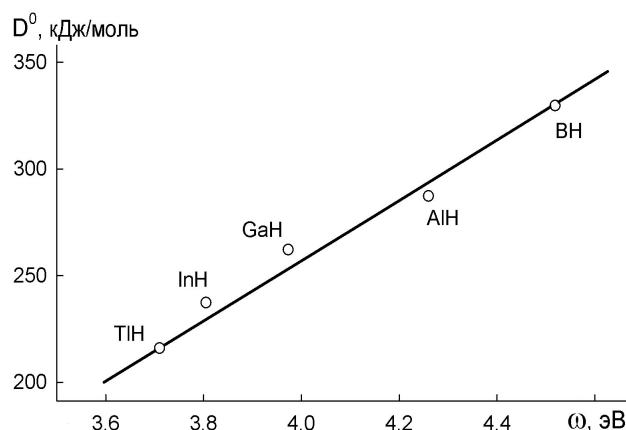
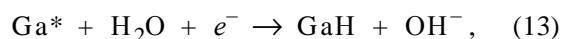
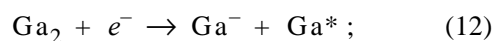
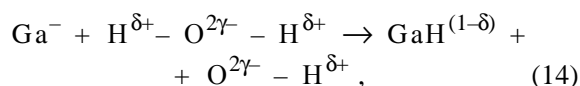


Рис. 4. Зависимость энергии диссоциации мономеров элементов 3b подгруппы от энергии выхода электрона Ферми (эВ) [29].

При катодной поляризации галлий очень легко образует гидрид-ионы и мономеров по электрохимическим реакциям [27, 32, 33, 35]:

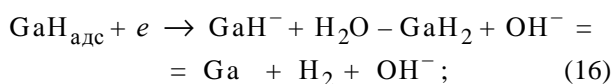
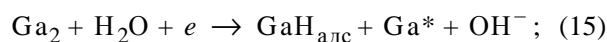


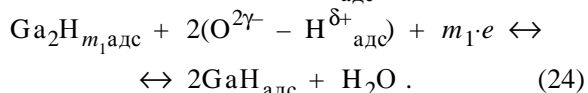
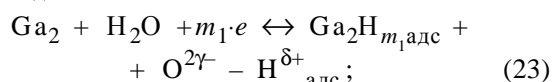
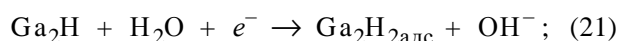
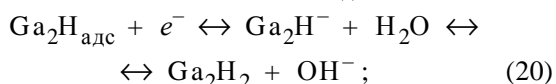
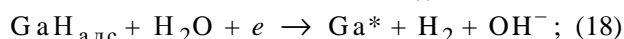
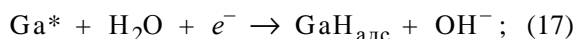
а также образует дигидрид галлия по химическим реакциям (6), (7) и мономеров по реакции [16–18]:



с частичным переносом заряда ($\Delta\delta = (1-\delta)$). Энергия диссоциации GaH составляет при $T=0$ К 271.5 кДж/моль [16–18, 27] и, следовательно, свидетельствует о высокой стабильности мономеров галлия.

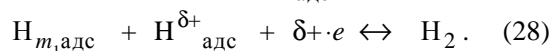
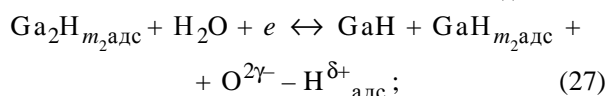
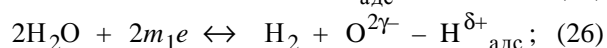
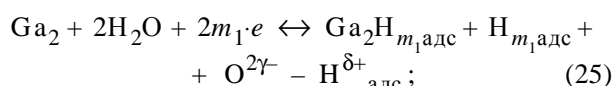
Поэтому, по нашему мнению, при процессах электровосстановления адсорбированных молекул воды на галлиевом катоде возможно также образование мономеров GaH , интермедиатов субмономеров $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$, а также дигидридов галлия Ga_2H_2 с участием димеризованных атомов галлия по реакциям:





Реакции (23) и (24) вследствие анизотропного распределения электронной плотности заряда по протонам молекулы воды [27] представлены как электрохимические катодные процессы с частичным переносом заряда (фарадеевского тока) и с частичным переносом заряда адсорбированными субмолекулами воды $\text{H}_{m_2}\text{OH}_1^{1-m}$. В итоге по реакциям (23), (24) образуются субмоногидриды галлия $\text{Ga}_2\text{H}_{\text{адс}}$ по механизму межчастичного переноса заряда [36—39].

Учитывая, что металлический галлий (жидкий и твердый) состоит из димеров, реакцию (23) можно представить и в виде следующей совокупности уравнений:



Уравнения (25)—(28) описывают частичный перенос заряда в щелочном фторидно-трилонатном электролите в соответствии с концепцией [36—39] ($m_1+m_2=1$). Субмоногидриды и субмоногидриды с частичным переносом заряда, а также адсорбированный атомарный водород, находящийся на поверхности галлия в двойном электрическом слое, участвуют в обменных и электрохимических реакциях.

Для понимания механизма электрохимических и обменных реакций необходимы данные о

потенциалах нулевого заряда ($E_{q=0}$) галлия в щелочном фторидно-трилонатном электролите. Потенциалы нулевого заряда жидкого галлиевого электрода в исследуемом электролите определяли из зависимости высоты мениска галлиевого электрода (h) и формы (Ψ_j) полусферического мениска, которые анализировали с помощью специально поставленных экспериментов [14—15]. Методика определения хода электрокапиллярной кривой поверхностного натяжения для примерного определения потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$ с достаточной для нашего случая точностью, заключалась в следующем. При анодной поляризации галлиевого электрода, как видно из рис. 5, опыт 1, полусферическая поверхность галлия при $\Delta E_a = (E_a = -1.065 \text{ В}) - (E_{\text{равн}} = -1.365 \text{ В}) = 0.300 \text{ В}$ превращалась в плоскую (опыт 2). При снятии анодной поляризации с электрода (путем разрыва электрической цепи) рабочая поверхность галлиевого электрода (приплюснутая, плоская или вогнутая в зависимости от величины анодной поляризации) снова превращалась в исходную полусферическую поверхность (рис. 5, опыт 3). Например, при увеличении анодной поляризации до $E_a = -0.665 \text{ В}$ ($\Delta E_a = E_{a_i} - E_{\text{равн}} = -0.665 - (-1.365) =$

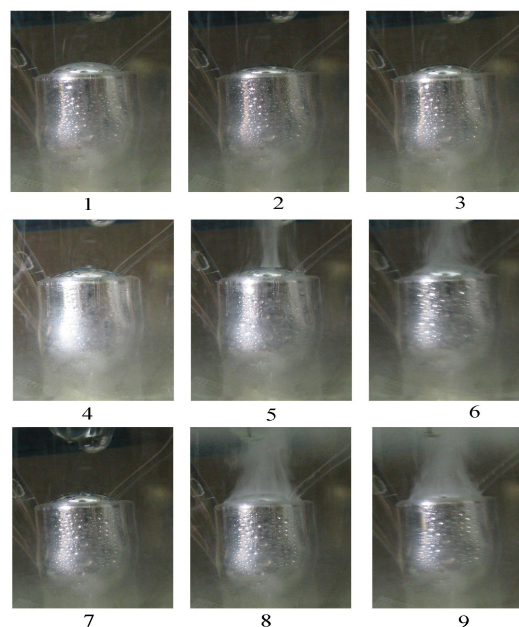


Рис. 5. Вид исходного полусферического галлиевого электрода (ГЭ) в исследуемом щелочном фторидно-трилонатном электролите (опыты 1—9) (состав раствора приведен в подписи к рис. 1); описание опытов дано в тексте статьи.

=0.700 В) поверхность галлиевого электрода становилась вогнутой. Измеряя высоту галлиевого мениска h при различных значениях потенциала с помощью микроскопа МИР-2, рассчитывали поверхностное натяжение σ как по известному уравнению для цилиндрического электрода или капилляра [14, 15]:

$$\sigma = \frac{h}{2} r g d, \quad (29)$$

так и по уравнению для более близкого случая к нашему эксперименту (объем мениска, эквивалентный объему шарового сегмента при тех же геометрических параметрах):

$$\sigma = \frac{h}{12r} (h^2 + 3r^2) \cdot g \cdot d, \quad (29a)$$

где h — высота мениска; r — радиус электрода; g — ускорение силы тяжести (9.806 м/с^2); d — плотность жидкого галлия (6.093 г/см^3).

В нашем случае в электродном цилиндрическом пространстве жидкого галлия образуется шаровой сегмент, близкий к мениску с высотой h , равной 0.601 см, и радиусом r 0.40 см. При расчете σ по уравнению (29) для мениска с h 0.601 см и радиусом r 0.40 см получим σ , равное 718.2 дин/см (при $E_{\text{равн}} = -1.381 \text{ В}$), а по уравнению (29a) получим $\sigma = 629.1 \text{ дин/см}$ (при том же потенциале). Различие между расчетными значениями σ по уравнениям (29) и (29a) составляет 12.4 %. Поэтому для наших целей электрокапиллярную кривую можно рассчитывать как по уравнению (29), так и по уравнению (29a). Таким образом, поверхностное натяжение в максимуме мениска имеет среднее значение, равное 673.6 дин/см, а при вогнутой поверхности жидкого галлия в электродном пространстве σ равно 538—540 дин/см.

Установлено, что при увеличении значений разности равновесных потенциалов $E_{\text{равн}}$ и потенциалов анодной поляризации E_a ($\Delta E_a = E_{ai} - E_{\text{равн}}$), а также $E_{\text{равн}}$ и потенциалов катодной поляризации E_k ($\Delta E_k = E_{\text{равн}} - E_{ki}$) высота и форма мениска изменяются по параболическому закону $E_{q=0} = f \cdot E_i$. Поэтому в щелочном фторидно-трилонатном электролите определяли зависимость $E_{q=0} - E_i$. Оказалось, что в исследуемом электролите в зависимости от концентрации компонентов $E_{q=0} \approx E_{\text{равн}}$ галлия, например, при температуре 303 К $E_{q=0} = -(1.381 - 1.340) \text{ В}$. Интересно, что в кислых растворах $E_{q=0}$ галлия близко или равно $E_{\text{равн}}$ галлия и $E_{\text{Ga(III)/Ga}}$ [1, 2, 27, 29]. Причем с повышением pH происходило и смещение $E_{q=0}$

в более отрицательную сторону симбатно $E_{\text{равн}}$ [14, 15, 27, 35, 39]. В исследуемом щелочном фторидно-трилонатном растворе приведенного выше состава при 303 К потенциал нулевого заряда галлия, как показали эксперименты, оказался равным -1.365 В . Характер зависимости σ от E приведен на рис. 1, кривая б. Сопоставление этой зависимости с ходом поляризационных кривых (рис. 1, кривые 1–4) показывает, что ее максимум при $E_{q=0} = -1.365 \text{ В}$ близко расположен к $E_{\text{равн}} = -1.381 \text{ В}$ при 303 К.

Следует отметить, что при разрыве электрической цепи изменяется энергетическая составляющая галлиевого электрода — избыточная свободная поверхностная энергия, пропорциональная σ и площади поверхности S раздела фаз, связанной в нашем случае с образованием наноразмерных пузырьков атомарного и молекулярного водорода ($\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}$, $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$). Причем поверхностная энергетическая составляющая ($\Delta G = \sigma S$) галлиевого электрода из-за высокой скорости переноса электронов в металлическом проводнике достигается за короткий отрезок времени. В связи с этим жидкий галлиевый электрод мгновенно, примерно за $10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}$, приобретает равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ близкий к $E_{q=0}$. Установление $E_{q=0}$ вызывает десорбцию ионов K^+ , субмогидридов галлия, субмогидридов галлия с частичным переносом заряда, положительно заряженного водорода диполей воды, а также атомарного водорода $\text{H}_{\text{адс}}$. Эти компоненты взаимодействуют с адсорбирующейся при $E_{q=0}$ водой с чрезвычайно высокой скоростью.

В двойном электрическом слое при контакте частиц (хемосорбированного атомарного водорода $\text{H}_{\text{адс}}$ могидридов галлия GaH , субмогидридов галлия Ga_2H , дигидридов Ga_2H_2) с галлиевым электродом на расстояниях около 1—2 Å возникает электрическое поле с напряженностью $10^7 - 10^8 \text{ В/см}$. При этом в нашем случае, из-за малых размеров реакционных объемов реагирующих частиц, термодинамически разрешенные химические реакции в щелочном фторидно-трилонатном растворе протекают с очень высокими скоростями, достигающими $10^{-9} - 10^{-10} \text{ с}$.

Нами обнаружено интересное явление гидродинамического сдвига при анодной (или катодной) поляризации галлиевого электрода (см. рис. 5), которое наступает в момент разрыва электрической цепи, например, при достижении $\Delta E_{a-\text{равн}} = 0.4 \text{ В}$ и $\Delta E_{a-\text{равн}} = 0.7 \text{ В}$ (1-й случай), $\Delta E_{\text{равн}-k}$

= -0.3 В (2-й случай) и при $\Delta E_{\text{равн-к}} = -0.6$ В (3-й случай). В первом случае (рис. 5, опыт 1) начальная полусферическая поверхность галлиевого электрода при анодной поляризации $\Delta E_{\text{а-равн}} = 0.4$ В становилась плоской (рис. 5, опыт 2), а при $\Delta E_{\text{а-равн}} = 0.7$ В — вогнутой (не показано), сопровождаемая десорбцией продуктов электродной реакции (адсорбированных ионов OH^- , F^- , интермедиатов галлия (I)). При разрыве электрической цепи плоская поверхность жидкого галлиевого анода мгновенно достигала $E_{q=0} = -1.365$ В и затем $E_{\text{равн}}$ и, как следствие этого, превращалась в полусферическую поверхность (рис. 5, опыт 1). Причем гидродинамический сдвиг, который возникал при разрыве электрической цепи, сопровождался полной десорбцией с поверхности электрода продуктов анодных электродных реакций.

На рис. 5 (опыты 4—9) приведены фотографии исходного жидкого галлиевого электрода, имеющего полусферическую поверхность в исследуемом щелочном фторидно-трилонатном электролите, при $E_{\text{равн}}$ (опыт 4), при катодной поляризации галлиевого электрода $\Delta E_{\text{к}} = E_{\text{равн}} - E_{\text{ки}} = -1.381 - (-1.681) = 0.300$ В (опыт 5) и в момент гидродинамического сдвига как результата мгновенного изменения поверхностного натяжения жидкого галлиевого электрода — перехода в начальное состояние при разрыве электрической цепи (опыт 6). На рис. 5 (опыты 4—6) отчетливо видны изменения поверхности жидкого галлиевого электрода вследствие изменения поверхностного натяжения как функции поляризации в зависимости от величины катодного потенциала. Например, при $E_{\text{к}} = -1.665$ В полусферическая поверхность галлиевого катода (опыт 4) становится плоской (опыт 5). При разрыве электрической цепи плоская при катодной поляризации поверхность галлия мгновенно, предположительно за 10^{-5} — 10^{-6} с, в результате гидродинамического сдвига превращалась в исходную полусферическую (опыт 6), сопровождаемая бурным кратковременным выделением H_2 . При этом в эксперименте до разрыва электрической цепи “столб” выделяющегося H_2 тоньше “столба” H_2 , образующегося при разрыве (опыт 6). Причем через 0.5—1 с, из-за быстрого гидростатического расслоения системы газ—жидкость, раствор приобретал прозрачность.

На рис. 5 (опыты 7—9) показано поведение полусферического электрода галлия $E_{\text{равн}}$ (опыт 7), при $\Delta E_{\text{к}} = E_{\text{равн}} - E_{\text{ки}} = -1.381 - (-1.981) = 0.600$ В (опыт 8) и в момент гидродинамического сдвига

как результата мгновенного изменения поверхностного натяжения жидкого галлиевого электрода при разрыве электрической цепи (опыт 9). В этом случае при катодной поляризации при $\Delta E_{\text{к}} = -0.600$ В (опыт 8) наблюдается более интенсивное выделение большего “столба” H_2 , который меньше в диаметре “столба” H_2 , образующегося при разрыве электрической цепи (опыт 9).

По данным [27, 35, 41, 42] в растворах с высоким содержанием щелочи (≥ 1.0 М КОН) измеряемый потенциал галлия близок к равновесному, который может быть рассчитан по уравнению:

$$E_{\text{равн}} = E_{\text{Ga(III)/Ga}^0}^0 + \frac{2.303RT}{zF} \lg[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- - 0.0786 \lg[\text{OH}^-], \quad (30)$$

где $E_{\text{Ga(III)/Ga}^0}^0$ — стандартный электродный потенциал галлия, равный -1.326 В [2]; z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, равное 3.

В работах [27, 30, 31, 35, 42] было показано, что число электронов, принимающих участие в электродной реакции, z может быть равным 1 и при образовании интермедиатов Ga^+ , GaX , взаимодействующих с основным компонентом в растворе GaX_3 и образующих комплекс состава $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$, что приводит к кажущейся степени окисления галлия, равной 2.

При катодной поляризации жидкого галлиевого электрода в электролите выше приведенного состава его равновесный потенциал сильнее смещается в электроотрицательную сторону по сравнению со щелочным электролитом [31, 35, 41], что обусловлено образованием в двойном электрическом слое смешанных фторид-гидроксидных комплексов $\text{Ga}[\text{Ga}(\text{OH})_3\text{F}]$ и трилонатных комплексов галлия.

По данным [42], в растворах с высоким содержанием щелочи (≥ 1.0 М КОН) измеряемый потенциал галлия близок к равновесному $E_{\text{равн}}$, который может быть рассчитан по уравнению (30).

Измеренные равновесные потенциалы $E_{\text{равн}}$ галлиевого электрода были использованы для расчета перенапряжения выделения водорода:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (31)$$

где E_i — потенциал галлиевого электрода, поляризованного током i ; $E_{\text{равн}}$ — равновесный потенциал.

Рассчитанные значения $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$ приведены

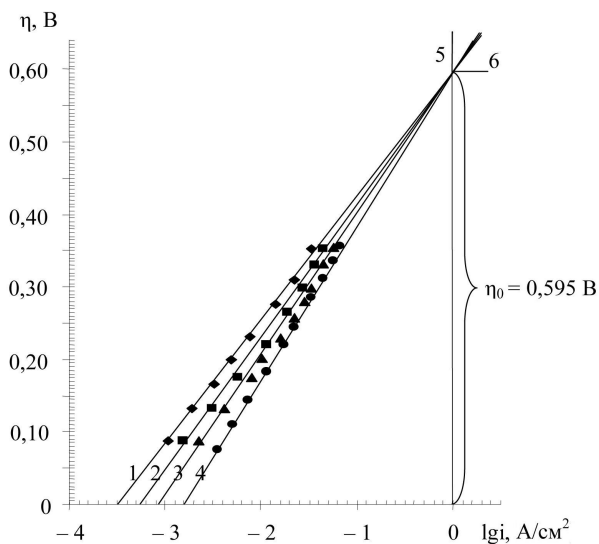


Рис. 6. Полулогарифмические кривые перенапряжения выделения водорода на галлии в растворе 3.5 М КОН + 0.75 М KF + 0.5 М Трилон Б при температурах и равновесных потенциалах: 30 °С, -1.603 В (1); 40 °С, -1.606 В (2); 50 °С, -1.6136 В (3); 60 °С, -1.6143 В (х.с.э.) (4).

на рис. 6. Как видно, зависимость перенапряжения выделения водорода $\eta_{H_2} - \lg i_k$ линейна и отвечает уравнению Гейровского:

$$\eta_{H_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma} F} \lg i_o + \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma} F} \lg i_k, \quad (32)$$

где α_{Γ} — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по реакции Гейровского; i_o — ток обмена, A/cm^2 .

Для удобства анализа экспериментальных данных уравнение Гейровского можно представить и в виде:

$$\eta_{H_2} = a_k + b_k \lg i, \quad (33)$$

где a_k — постоянная, зависящая от температуры, природы материала матрицы электрода (катода), отвечающая перенапряжению при токе поляризации $i_k = 1.0 A/cm^2$ ($a_k = \eta_{H_2}$) и равная:

$$a_k = \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma} F} \lg i_o. \quad (34)$$

Теоретический угловой коэффициент поляризационных кривых равен:

$$b_k = \frac{2.303RT}{\alpha_{\Gamma} F}, \quad (35)$$

где i_k — ток поляризации, выраженный в A/cm^2 .

Анализ полученных поляризационных кривых показал, что угловые коэффициенты $\eta_{H_2} - \lg i$ не отвечают теоретическим значениям $b_k^{теор}$ для случая галлиевого электрода. Последнее обусловлено тем, что первая равновесная стадия, отвечающая реакции Фольмера, обуславливает образование при частичном переносе заряда не только адсорбированного атомарного водорода $H_{адс}$ но и субмоногидрида галлия $Ga_2H_{m, адс}$ по уравнениям (23)–(25). Причем частичный перенос заряда приводит, как будет показано ниже, к отклонению экспериментальных значений угловых коэффициентов $b_k^{эксп}$ зависимостей $\eta_{H_2} - \lg i_k$ от теоретических значений $b_k^{теор}$.

Из анализа уравнения Гейровского следует, что при замедлении стадии (5) — электрохимической десорбции атомарного водорода — экспериментальные зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$ должны укладываться на прямые с теоретическими угловыми коэффициентами $b_k^{теор} = 2.303RT/\alpha_{\Gamma}F$, зависящими от температуры и равными при 303 К 0.120 В; 313 — 0.124; 323 — 0.128 и 333 К — 0.132 В при $\alpha_{\Gamma} = 0.5$. Расчетные значения $b_k^{эксп}$ из экспериментальных поляризационных кривых часто превышают теоретические $b_k^{теор}$. В табл. 1 приведены токи обмена (i_o , A/cm^2) и угловые наклоны $b_k^{эксп}$ для металлов по данным [43, 44]. Как видно, для устойчивого одновалентного серебра с $z=1$ $b_k^{эксп} = 0.120$. Для других двух-, трех- и четырехвалентных металлов $b_k^{эксп} \gg 0.120$ В [43]. Эти металлы склонны к реакциям образования субгидридов Me_2H , гидридов MeH , MeH_2 , MeH_3 , MeH_4 , субинтермедиатов Me_2X и интермедиатов

Т а б л и ц а 1

Токи обмена (i_o) и угловые коэффициенты ($b_k^{эксп}$) в реакции выделения водорода H_2 для различных металлов в щелочных растворах при комнатной температуре [43]

Металл	[OH ⁻], М	i_o , A/cm^2	$b_k^{эксп}$, В	Металл	[OH ⁻], М	i_o , A/cm^2	$b_k^{эксп}$, В
Ag	1.0	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.120	Sn	6.0	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.150
Cd	6.0	$4.0 \cdot 10^{-7}$	0.160	Ti	6.0	$1 \cdot 10^{-6}$	0.140
Pb	0.5	$3.2 \cdot 10^{-7}$	0.130	Zn	6.0	$4.0 \cdot 10^{-7}$	0.210
Ir	0.1	$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.125	Ni	0.42	$1 \cdot 10^{-7}$	0.155 [44]

MeX, MeX_n (n=1—4, X — Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻) [27, 31, 35, 45].

Действительно, результаты исследований электродных процессов многовалентных металлов показали, что разряд и ионизация металлов могут: протекать постадийно, по одноэлектронному механизму, состоящему из каждой из z-стадий (концепция гетеростадийности) [27, 30, 31]; состоять из электрохимических реакций (ЭХР) переноса электронов с образованием субинтермедиатов и интермедиатов (ионов низшей валентности); участвовать в сопутствующих химических реакциях превращения интермедиатов в конечные продукты (гидриды, субгидриды, молекулярный водород) по реакциям диспропорционирования (ДПП) [27, 30, 31, 35, 46]. Эти электрохимические реакции также могут включать оксред-системы, в которых реакции протекают через некоторые адсорбционные состояния, включающие несколько адсорбированных стадий с формальными дробными коэффициентами переноса заряда ($m_1 + m_2 + \dots + m_n = 1$, равными α_i , где $\alpha_i < 1$, а $i=1, 2 \dots n$ [36—39, 47]. Электродные процессы, включающие адсорбцию анионов, катионов, индуцированных молекул воды с образованием субинтермедиатов, интермедиатов, гидридов и субгидридов называют электродными процессами с частичным переносом заряда [36—39], что приводит к $b_k^{эксп} > b_k^{теор}$.

Анализ полученных в данной работе вольт-амперных кривых показал, что при $i_k = 1.0 \text{ A/cm}^2$, $b_k^{эксп}$ для температур 303, 313, 323 и 333 К соответственно равны 0.172, 0.180, 0.187 и 0.215 В (табл. 2). Из сопоставления экспериментально полученных и теоретических угловых коэффициентов следует, что $b_k^{эксп} > b_k^{теор}$ на 0.052—0.083 В и составляет 44—63 % сверх теоретического значения $b_k^{теор}$. В табл. 2 приведена разность значений $b_k^{эксп} - b_k^{теор} = \Delta b_k$. Различие $b_k^{эксп}$ и рассчитанных теоретических значений $b_k^{теор}$ может быть обусловлено частичным (дробным) переносом зарядов в соответствии с уравнениями (23)—(28) и другими. Следовательно, уравнение для углового коэффициента поляризационных кривых, по нашему мнению, должно иметь вид:

$$b_k^{эксп} = \frac{2.303RT}{m_i \alpha_\Gamma F}, \quad (36)$$

где m_i — дробное число электронов, участвующих в элементарном акте электродного процесса и равных $m_1 + m_2$ при адсорбционных и хемосорб-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры реакции катодного выделения водорода на жидком галлиевом электроде при различных температурах в электролите состава 3.5 М КОН, 0.75 М KF, 0.5 М Трилон Б *

T, К	$a_k = \eta_{H_2}$	$b_k^{эксп}$	$\Delta b_k^{эксп}$	α_Γ	$i_0, \text{ A/cm}^2$
	В				
303	0.599	0.172	0.052	0.35	$3.16 \cdot 10^{-4}$
313	0.584	0.180	0.056	0.34	$5.89 \cdot 10^{-4}$
323	0.574	0.187	0.058	0.34	$8.71 \cdot 10^{-4}$
333	0.603	0.215	0.083	0.31	$1.65 \cdot 10^{-3}$

* $E_a = 43 \text{ кДж/моль}$; $\eta_0 = 0.595 \text{ В}$.

ционных процессах, предшествующих электродному процессу.

Закономерности частичного переноса заряда при адсорбционных процессах анионов на электродах рассмотрены в работах [36—39], а катионов — в системах с ртутными и платиновыми электродами — в работе [40]. Из уравнения (36), по нашему мнению, следует, что при участии в электродном процессе двух частиц с зарядами m_1 и m_2 с коэффициентами переноса α_i , равными по 0.5 для каждой из частиц, $b_k^{эксп} = 2b_k^{теор}$.

Обычно используя экспериментально определенные значения $b_k^{эксп}$, по уравнению

$$\alpha_\Gamma = \frac{2.303RT}{b_k F} \quad (37)$$

рассчитывают α_Γ — значения коэффициентов переноса электронов в реакции (5) при исследованных температурах. Полученные значения α_Γ приведены в табл. 2.

Расчет показал, что в интервале температур 303—333 К α_Γ слабо зависит от температуры и, как видно из табл. 2, $\alpha_\Gamma = 0.31—0.35$, что на 30—38 % меньше теоретического ($\alpha_\Gamma = 0.5$). Для случая $b_k^{эксп} = 2b_k^{теор}$ суммарное значение α_Γ при межчастичном переносе заряда должно быть равно 0.25 ($\alpha_i = \alpha_j = 0.25$).

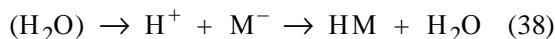
С использованием уравнений (32), (35), (37) и данных рис. 6 были рассчитаны и другие кинетические параметры катодного процесса выделения водорода на галлиевом жидком электроде, приведенные в табл. 2 ($a_k = \eta_{H_2}$, В при $i_k = 1.0 \text{ A/cm}^2$, $b_k^{эксп}$, α_Γ , i_0 , A/cm^2 , E_a , кДж/моль и

предельное перенапряжение $\eta_0 = 0.595$ В).

Как видно из данных табл. 2, токи обмена катодной реакции выделения водорода на жидком галлиевом электроде имеют относительно большие значения ($3.16 \cdot 10^{-4} - 1.65 \cdot 10^{-3}$), сопоставимые с токами обмена (i_0 , А/см²) H₂ на таких благородных металлах как Pd, Pt, Rh, Ir [44]. Поэтому галлий и его сплавы с другими металлами перспективно использовать в качестве материала катодной матрицы при производстве водорода, поскольку большие значения токов обмена свидетельствуют о высоких скоростях восстановления и удаления водорода с поверхности катода.

Известно, что водород с поверхности катода в электрохимическом устройстве (ячейке, лабораторном и промышленном электролизере) удаляется рекомбинацией по Тафелю, электрохимической десорбцией по Гейровскому и по эмиссионному механизму десорбции по Фрумкину [26, 36, 45, 46].

Однако удаление водорода с поверхности галлиевого электрода, как было показано, может быть обусловлено образованием в процессе катодной поляризации моногидридов GaH, а также дигидридов Ga₂H₂ и субгидридов галлия Ga₂H, которые электрокатализируют реакцию выделения водорода с образованием H_{адс} и H₂ по реакциям ДПП (см. уравнения (8), (16), (18), (22) и др.) [31]. Образование слоя гидрида на никелевом электроде при катодном выделении водорода в щелочных растворах доказано в работе [47]. Ранее образование гидридов с участием металла матрицы катода при разряде ионов водорода из воды



обсуждалось в работах [48, 49].

Из данных рис. 6 видно, что с ростом плотности тока значение тафелевских наклонов длин участков $\eta_{H_2} - \lg i_k$ зависит от температуры. Причем длина участков на i -тых поляризационных вольт-амперных кривых $\eta_{H_2} - \lg i_k$ с увеличением значений $\Delta(\eta_{H_2} - \lg i_k)$ для заданных температур при $\eta_{H_2} = \text{const}$, уменьшается и поэтому влияние перенапряжения на скорость выделения водорода снижается. Как следствие, величина энергии активации, определяемая часто температурно-кинетическим методом, уменьшается и влияние температуры на перенапряжение выделения водорода снижается. Величины энергии активации, эквивалентные отрезкам горизонтальных прямых при $\eta_{H_2} = \text{const}$, ограниченных логарифмами токов вольт-амперных кривых, с увеличением пло-

тности тока уменьшаются. Согласно теоретическим исследованиям [50], точка пересечения экстраполированных тафелевских участков вольт-амперных кривых $\eta_{H_2} - \lg i_k$ отвечает достижению предельного перенапряжения

$$\eta_0 = \frac{E_0}{(\alpha z F)} = 0.595 \text{ В}, \quad (39)$$

ход определения которого приведен на рис. 6. Видно, что в точке пересечения, отвечающей $\eta_0 = 0.595$, энергия активации электродного процесса выделения водорода на жидком галлии приобретает постоянное значение, поскольку уравнение

$$E = E_0 - (\alpha z F \eta_0) \quad (40)$$

аналогично линейному соотношению Бренстеда-Поляни-Семенова [51]:

$$E = E_0 - \alpha Q, \quad (41)$$

где α — постоянная; Q — теплота адсорбции.

Из сопоставления уравнений (40) и (41) следует, что они аналогичны. Анализ рис. 6 показывает, что вольт-амперная кривая при достижении $\eta = \eta_0$ может размещаться как параллельно оси ординат (перенапряжений) (кривая 5), так и параллельно оси абсцисс (токов) (кривая 6) при $\eta = \eta_0$ и нулевом значении энергии активации и, как следствие, росте скорости катодного процесса — плотности тока (условно $i \rightarrow \infty$).

Следует отметить, что после достижения предельного перенапряжения $\eta_0 = 0.595$ В, которое можно определить не только графически, но и рассчитать по уравнению (39), электрохимическая система переходит в предельную активационную область, поскольку исчезает энергетический барьер для электродного переноса заряда через границу раздела галлиевый электрод—электролит и отпадает необходимость затраты энергии для соответствующего дальнейшего повышения перенапряжения. Преобразовав уравнение (39) к виду

$$E_{\eta_0} = \eta_0 \alpha_1 z F \quad (42)$$

и используя полученные значения $\eta_0 = 0.595$ В, $\alpha_1 = 0.35$ и $z = 2$, а также число Фарадея $F = 96500$ кулон/моль, рассчитали предельную энергию активации, равную 40.19 кДж/моль.

Для полной характеристики электрохимической системы необходимы данные о токах обмена (i_0 , А/см²), количественные данные об истинной энергии активации (E_a , кДж/моль), а также определенное в данной работе значение потенциала

нулевого заряда галлия ($E_{q=0} = -1.365$ В н.в.э.) в щелочном фторидно-трилонатном электролите.

Истинную энергию активации катодной реакции выделения водорода на жидком галлии определяли из температурной зависимости токов обмена. Как видно из данных рис. 7, зависимость $\lg i_0 - 1/T$ линейна и экспериментальные данные $\lg i_0$ для интервала температур 303.15—333.15 К хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg i_0 - 1/T$. Рассчитанная по этим данным истинная

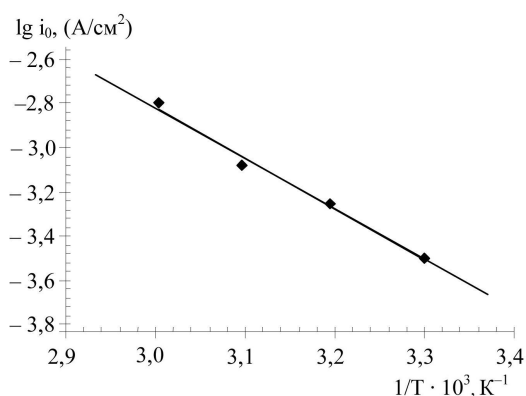


Рис. 7. Зависимость логарифма тока обмена выделения водорода в растворе 3.5 М КОН + 0.75 М KF + 0.5 М Трилон Б от обратной температуры.

энергия активации E_a (табл. 2), равная 43.6 кДж/моль, свидетельствует о кинетическом контроле скорости электродной реакции выделения водорода. Сопоставление полученных значений энергий активаций показывает, что предельная энергия активации E_{η_0} составляет 92.18 % от истинной энергии активации. Следовательно, механизм реакции восстановления водорода из воды на жидком галлиевом электроде протекает с частичным переносом заряда, в условиях отрицательно заряженной поверхности с адсорбированными молекулами воды с индуцированными диполями, которые приводят к двум положительно заряженным концам водородных связей, расположенных под углом 105.3° . Разряд индуцированного водорода молекулы воды происходит через равновесную стадию адсорбции атомарного водорода по механизму Фольмера с образованием $H_{адс}$ со скоростьюопределяющей стадией электрохимической десорбции $H_{адс}$ с выделением H_2 по механизму Гейровского. При адсорбции положительно заряженных протонов индуцированных диполей молекул воды ($H^{\delta+} - O^{2\gamma-} - H^{\delta+}$) на галлиевом электроде наблюдается разность зарядов (+) между за-

рядом ионов водорода $H^{\delta+}$ на поверхности электрода и в растворе, что и обуславливает ход поляризационных кривых $\lg i - E$, свидетельствующий о частичном переносе заряда [52].

Таким образом, в результате адсорбции положительный заряд протона ($1 - \delta+$) локализуется как на поверхности галлиевого электрода ($_{эл}\delta+$), имеющего отрицательный потенциал, так и на индуцированном кислороде молекулы воды ($O_{2\gamma}\delta+$). Можно предположить, что отрицательный заряд кислорода молекулы воды $_{адс}H^{\delta+} - O^{2\gamma\delta+} - _{адс}H^{\delta+}$, который находится в растворе, приводит к некоторой аннигиляции положительного заряда адсорбированного одного или двух протонов и, как следствие, к частичному переносу заряда. Последнее явление, а также образование субмогидридов, могидридов и дигидридов галлия обуславливает более высокие значения угловых коэффициентов электродного процесса по сравнению с теоретическими ($b_k^{эксп} > b_k^{теор}$).

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику і механізм катодного виділення водню на рідкому галієвому електроді в лужному калійвмісному фторидно-трилонатному розчині. Визначено кінетичні параметри електродного процесу виділення водню (α , b_k , i_0). Показано, що струми обміну в досліджуваній галієвій системі близькі до струмів обміну благородних металів (Pd, Pt, Rh, Ir) і дорівнюють $3.16 \cdot 10^{-4} - 1.65 \cdot 10^{-3}$ А/см². З температурної залежності струмів обміну визначено енергію активації катодного процесу виділення водню ($E_a = 43.6$ кДж/моль), що і свідчить про кінетичний контроль електродної реакції. Обговорено імовірність утворення гідридів галію в досліджуваній системі. Визначено граничну напругу $\eta_0 = 0.595$ В, що свідчить про перехід електрохімічної системи в граничну активаційну зону. Встановлено значення потенціалу нульового заряду ($E_{q=0}$) рідкого галію в лужному фторидно-трилонатному електроліті при 303 К, рівне -1.365 В (н.в.е.). Проведено аналіз гідродинамічного зсуву рідкого галію, який виникає внаслідок зниження поверхневого натягу (ПН) при катодній (або анодній) поляризації галієвого електрода в досліджуваному електроліті в результаті миттєвого зростання ПН у момент розриву електричного кола.

SUMMARY. The kinetics and the mechanism of cathodic hydrogen evolution at a liquid gallium electrode in a potassium-containing alkaline fluoride-trilonate solution have been investigated. The kinetic parameters of the electrode process of hydrogen evolution (α , b_k , i_0) have been determined. It has been shown that the exchange currents in the gallium system under investigation are close to those of noble metals: Pd, Pt, Rh, Ir and are $3.16 \cdot 10^{-4} - 1.65 \cdot 10^{-3}$ A/cm². The activation energy of the cathodic hydrogen evolution process has been determined

from the temperature dependence of exchange currents to be $E_a = 43.6$ kJ/mol and indicates the electrode reaction to be kinetically controlled. The probability of formation of gallium hydrides in the system under investigation is discussed. The limiting overpotential has been determined to be $\eta_0 = 0.595$ V and indicates transition of the electrochemical system to the limiting activation region. The value of the zero charge ($E_{q=0}$) of liquid gallium in alkaline fluoride-trilonate electrolyte at 303 K has been determined to be -1.365 V (SHE). An analysis of the hydrodynamic shift of liquid gallium, which arises from decrease in surface tension on the cathodic (or anodic) polarization of gallium electrode and instantaneous increase in surface tension at the instant of break of electric circuit.

1. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
2. *Milazzo G., Caroli S.* Tables of standard electrode potentials. -New York: John Wiley and sons, 1978.
3. *Фрумкин А.Н., Поляновская Н.С., Григорьев Н.Б.* // Докл. АН СССР. -1964. -**157**, № 6. -С. 1455.
4. *Фрумкин А.Н., Григорьев Н.Б., Багоцкая И.А.* // Электрохимия. -1966. -2. Вып. 3. -С. 329.
5. *Багоцкая И.А., Халтурина Т.И.* // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тр. 2-го симп. Тарту, 18–21 июня 1970 г. -Тарту: Изд-во Тартуского ун-та, 1970.
6. *Багоцкая И.А., Генкина Н.М., Бойцов В.Г.* // Электрохимия. -1969. -5, № 1. -С. 132.
7. *Багоцкая И.А.* // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тр. 2-го симп. Тарту, 15–20 июня 1968 г. -Тарту: Изд-во Тартуского ун-та, 1968.
8. *Багоцкая И.А., Потанова Е.Н.* // Электрохимия. -1970. -6. -Вып. 6. С. 855.
9. *Багоцкая И.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: Ин-т электрохимии, 1969.
10. *Григорьев Н.Б.* // Электрохимия. -1967. -3. -Вып. 4. -С. 511.
11. *Попова Т.И., Симонова Н.А.* // Там же. -1970. -6. -Вып. 9. -С. 1378.
12. *Попова Т.И., Симонова Н.А., Моисеева З.И. и др.* // Там же. -1970. -6. -Вып. 9. -С. 706.
13. *Попова Т.И., Симонова Н.А., Моисеева З.И.* // Там же. -1970. -6. -Вып. 8. -С. 1125.
14. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1965.
15. *Смирнова М.Г., Смирнов В.А., Антропов Л.И.* // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. -1959. -79. -С. 43.
16. *Himmel H.-J.* // Inorganic Chemistry in Focus II. -Weingem, Germany: Wiley-VCH GmbH and Co. KGaA, 2005. -P. 1—13.
17. *Himmel H.-J., Manceron L., Douns A., Pullumbi P.* // Angew. Chem. -2002. -41, № 5. -P. 796.
18. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
19. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
20. *Молекулярные постоянные неорганических соединений.* Справочник / Под ред. К.С. Краснова. -Л.: Химия, 1979.
21. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
22. *Стезьянский Э.А., Кублановский В.С.* // Доп. НАН України. -2001. -№ 3. -С. 155—158.
23. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
24. *Ruff I.* // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 9. -P. 3183.
25. *Ruff I.* // Acta chim. Acad. Scient. Hungaricae. -1966. -47, № 3. -P. 241, 255.
26. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда. -М.: Наука, 1982.
27. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1986.
28. *Салем Р.Р.* // Защита металлов. -2008. -44, № 2. -С. 132.
29. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
30. *Козин Л.Ф., Стацюк В.Н., Богданова А.К.* // Укр. хим. журн. -1985. -51. -№ 5. -С. 496.
31. *Козин Л.Ф., Гайдин А.В.* // Там же. -2008. -51, № 5. -С.12.
32. *Егоров В.В.* Теоретические основы неорганической химии. -Санкт-Петербург; Москва; Краснодар: Изд-во Лань, 2005.
33. *Куликов И.С.* Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
34. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1981.
35. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.
36. *Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* // Электрохимия. -1976. -12. -Вып. 1. -С. 3.
37. *Маричев В.А.* // Защита металлов. -2003. -39, № 6. -С. 565—582.
38. *Маричев В.А.* // Там же. -2004. -40. № 2. -С. 184.
39. *Маричев В.А.* // Электрохимия. -2000. -36, № 3. -С. 269.
40. *Schultze J.W., Koppitz F.D.* // Electrochim. Acta. -1976. -21, № 2. -P. 327, 337.
41. *Козин Л.Ф., Опенько Н.М., Жылкаманова К.* // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 2. -С. 156.
42. *Сурвилене С.П., Вишомирскис Р.М.* // Тр. Акад. наук Латвийской ССР. Сер. Б. -1983. -4 (137). -С. 11.
43. *Cooper M.A.* // Chem. Rev. -1990. -90, № 6. -P. 837.
44. *Фрумкин А.Н.* Перенапряжение водорода. Избр. тр. -М.: Наука, 1988.
45. *Козин Л.Ф., Волков С.В.* Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
46. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов*

- Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
47. Soares D.M., Teschke O., Torriani I. // J. Electrochem. Soc. -1992. -139, № 1. -P. 98.
48. Христов С.Г. // Основные вопросы современной теоретической электрохимии. -М.: Мир, 1965.
49. Couper A.M., Pletcher D., Walsh F.C. // Chem. Rev. -1990. -90, № 5. -P. 837.
50. Гордынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
51. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
52. Введенский А.В., Морозова Н.Б. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. -2005. -№ 2. -С. 13—27.

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

Поступила 18.06.2008

УДК 669.35:620.19

А.М. Верховлюк, А.А. Безпалый, М.І. Науменко, М.П. Стародуб, О.П. Нога

ПОВЕРХНЕВІ ДЕФЕКТИ ВИРОБІВ ІЗ СРІБЛА

Проведено аналіз характерних пошкоджень на виробках із срібла та сплавів на його основі. Сучасними методами дослідження поверхні встановлено хімічний склад сполук, які утворилися в процесі їх одержання та зберігання. Представлено деякі методи захисту поверхні виробів із срібла від корозії.

Використання срібла та сплавів на його основі для виробництва пов'язано з корозійною стійкістю. Корозійна стійкість срібла суттєво залежить від його положення в ряду потенціалів і меншою мірою — від здатності до утворення захисної плівки на поверхні металу. При цьому необхідно враховувати не тільки стандартний потенціал срібла, але і його чистоту, особливо однорідність — як хімічну, так фізичну, відсутність якої викликає утворення на поверхні місцевих гальванічних пар, що приводить до корозії та її прискорення. Часто на виробках із срібла в звичайних атмосферних умовах на поверхні утворюється плівка темного кольору, яка в основному складається із сульфиду срібла [1—3].

Метою роботи було визначення причин утворення дефектів на поверхні срібних зразків (999.9) та заготовок 925-ї проби, а також розробка методів захисту поверхні виробів від корозії.

Для досліджень використовували локальний рентгеноспектральний аналіз (мікрозонд MS-46 фірми САМЕСА, Франція), ОЖЕ-спектрокопію (ОЖЕ-спектрометр JAMPLOS фірми JEOL, Японія), металографічний аналіз (оптичний мікроскоп Епіквант).

Досліджені зразки із срібла високої чистоти мали потемніння у вигляді нерівномірно розташованих безформних та еліпсоподібних плям різного кольору і відтінків. За характером пошко-

джень поверхні металу дефекти можна умовно розділити на три групи.

1. Еліпсоподібні плями білого кольору з темними крапками в центрі, їх можна побачити неозброєним оком. Розмір плям знаходиться в межах від 2500 до 4000 мкм. Металографічні дослідження показали, що при п'ятидесятикратному збільшенні плями мають прозорий жовто-коричневий колір, а при більшому збільшенні в центральній частині спостерігається рихле утворення чорно-синьо-зеленого кольору шириною від 125 до 150 мкм і глибиною 15—20 мкм.

2. Жовто-коричневі плями розміром від 770 до 850 мкм. Оторочка таких утворень має райдужний синьо-зелено-червоно-коричневий колір. У центральній частині також має місце рихле утворення неправильної форми, чорно-синьо-зеленого кольору розміром до 125 мкм.

3. Дрібні круглі, еліпсоподібні та неправильної форми плями у вигляді смуг. Забарвлення таких утворень змінюється від жовто-коричневого до коричневого і до синьо-чорного. В центрі плям спостерігаються темні крапки. При значному збільшенні ($\times 1000$) помітно, що крапки схожі на відкриті пори, розмір яких близький до 2 мкм.

Підтвердженням того факту, що в плямах знаходяться пори, слугують результати досліджень мікротвердості в різних місцях зразку. Встановлено, що мікротвердість в центральних частинах