



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ —  
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ФЭИ-2479

О. В. ЛАВРОВА, Ю. А. МУСИХИН, П. Н. МАРТЫНОВ,  
Ю. М. СЫСОЕВ

## **Электролиз галлия в солевых расплавах**

Обнинск — 1995

VOL 2 / № 19

ФЗИ - 2479

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ —  
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

О. В. ЛАВРОВА, Д. А. МУСИХИН, П. Н. МАРТИНОВ, Д. М. СЫСОВ

ЭЛЕКТРОЛИЗ ГАЛЛИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Обнинск - 1995

**POOR QUALITY  
ORIGINAL**

УДК 669.871.4

О. В. Лаврова, Д. А. Мусихин, П. Н. Мартынов, Д. М. Сысоев

Электролиз галлия в солевых расплавах

ФЗИ - 2479 Обнинск : ГИЦ РФ ФЗИ, 1995, - 28 с

Проведены экспериментальные исследования процесса электролиза галлия в солевом расплаве  $\text{GaCl}_3 - \text{GaI}_3$  (50% мол.), пропитывающем трехслойную мембрану из кварцевой ткани толщиной 1 мм, с герметизацией электролита жидким галлием. Получены положительные результаты. Выход по току составил от 30 до 100% соответственно для 3-х и 1-валентного галлия. Достигнутая плотность тока составила до  $1000 \text{ А/м}^2$ . Проведен анализ полученных результатов и высказан ряд предположений относительно изменения свойств электролита в процессе испытаний.

Даны рекомендации для дальнейших исследований.

The experimental investigations of electrolysis process of gallium in the salt melt  $\text{GaCl}_3 - \text{GaI}_3$  (50% mol.), penetrating through the third-layeric membrane from the siliceous tissue (thickness - 1mm), with the hermetisation of electrolyte by liquid gallium are conducted. The output on the current composed from 30 to 100% respectively for third- and first-valent gallium. The reached current density composed to  $1000 \text{ A/m}^2$ . The analysis of obtained results is conducted and the row of suppositions concerning of the change of electrolyte's properties in the process of tests is spoke.

The recommendations for a next investigations are gave.

© - Физико-энергетический институт (ФЭИ), 1995

© - НИИ "Конверсентр", 1995

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из основополагающих процессов очистки галлия от электроположительных примесей является электрохимическое анодное рафинирование. В традиционной технологии используется электрохимическое рафинирование в щелочных водных растворах /1/, позволяющее достигнуть удовлетворительной чистоты катодного металла, но имеющее ряд недостатков, не позволяющих рекомендовать данный способ в технологии контурной очистки. Главным из них является низкая производительность, обусловленная ограниченной растворимостью галлия в галлатных растворах. Кроме того, процессы испарения воды и щелочи оказывают заметное влияние на свойства электролита и негативно отражаются на атмосфере рабочих помещений.

Использование солевых расплавов для очистки галлия - процесс малоизученный и считается нетехнологичным в связи с высокой гидролизуемостью галлиевых солей во влажной атмосфере. Однако он хорошо вписывается в концепцию циркуляционного контура, в основе которой лежит полная герметичность всех процессов. Предварительные расчеты возможной производительности электролиза галлия в солевых расплавах показали его совместимость с другими процессами очистки, проводимыми в циркуляционном контуре, и, следовательно, перспективность его тщательной разработки.

В проводимых ранее исследованиях /2,3/ в качестве электролита испытывались хлоридные системы на основе щелочных металлов и галлия, а также чистый трихлорид галлия - наиболее стабильное соединение галлия с хлором. Системы с хлоридами щелочных металлов оказались высокотемпературными ( $t_{пл} > 500^{\circ}\text{C}$ ), а это привело к проблеме выбора конструкционных материалов. Трихлорид галлия, имеющий температуру плавления  $78^{\circ}\text{C}$ , в расплавленном состоянии склонен к димеризации молекул в прочные комплексы  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  и отсутствию ионной проводимости, что обусловило негативные результаты проведенных исследований.

В настоящем исследовании в качестве электролита был выбран расплав  $\text{GaCl}_3 - \text{GaI}_3$ , что позволило обеспечить диапазон рабочих температур  $160-180^{\circ}\text{C}$  и удовлетворительные электрофизические характеристики за счет диссоциации триодида галлия. В основе

конструкции электролизера заложена концепция электролиза через тонкие мембраны на основе кремнеземных тканей, пропитанных электролитом /4/, разработанная в Институте общей неорганической химии (ИОНХ) АН Украины и успешно примененная для рафинирования индия.

Испытания проведены в лабораторной установке, выполненной из кварцевого стекла и фторопласта-4, описание которой приведено в разделе 1.

В разделе 2 приведены фактические материалы, полученные в ходе экспериментов и анализ полученных результатов.

Раздел 3 посвящен рекомендациям по дальнейшему исследованию процесса и переходу на масштабные установки.

## 1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения процесса электрохимического переноса галлия через кремнеземную мембрану с соевым расплавом электролита была спроектирована и изготовлена лабораторная установка с жидкометаллическими электродами из галлия. Схема установки приведена на рис. 1.

Установка представляет собой кварцевый стакан диаметром 36 мм и высотой 50 мм с расплавом галлия (80 г), в который погружена кварцевая трубка диаметром 24 мм с мембраной и кварцевой пробиркой диаметром 8 мм и высотой 26 мм. Кварцевую пробирку заполняли электролитом для подпитки мембраны в случае разложения электролита. Верхняя часть мембраны была покрыта слоем галлия высотой 5 мм (7 г). Мембрана изготовлена из трех слоев мелкопористой кварцевой ткани. Толщина каждого слоя 0,2 мм. Диаметр мембраны со стороны наружного электрода составлял 17 мм. Таким образом, электролит был защищен от контакта с воздушной атмосферой слоями жидкого галлия. Токоподводами служили молибденовые провода диаметром 0,3 мм. Для контроля температуры электролиза была использована ХА термопара, закрепленная над поверхностью внутреннего электрода.

В качестве солевого электролита использовали бинарный сплав  $GaCl_3-GaI_3$  (~50% мол) с температурой плавления 110°C. Пропитку мембраны электролитом, заполнение кварцевой пробирки электролитом и заполнение сборки галлием проводили в атмосфере аргона в перчаточной камере.

При работе электролизера внутренний расплав галлия служил катодом, а наружный - анодом. На рис. 2 приведена схема контроля параметров электролиза. Рабочую температуру контролировали цифровым вольтметром типа ХА(К) 0,1/0,06. Ток электролиза контролировали иономером ЭВ-74 по падению напряжения на калиброванном сопротивлении  $R=1$  Ом. Источником постоянного тока служил прибор В5-46. Для прерывания тока в цепи электролизера были предусмотрены выключатель и предохранитель.

Эксперименты проводили в следующем порядке.

- сборка установки, наладка схем измерения рабочих параметров;
- разогрев установки до 140°C;

- проведение режима электролиза при фиксированном напряжении на ячейке с контролем тока электролиза. При уменьшении тока повышали напряжение с помощью источника постоянного тока. Кроме того проводился анализ влияния температуры процесса на ток при фиксированном напряжении. При повышении тока электролиза до значений  $I > 1A$ , напряжение ячейки уменьшали.

Общее время испытаний составило 238 часов; в том числе в режиме непрерывного электролиза установка проработала 193 часа. Хронограмма испытаний представлена на рис. 3.

Во время испытаний периодически контролировали вольт-амперные характеристики электрохимической ячейки (рис. 4а и 4б).

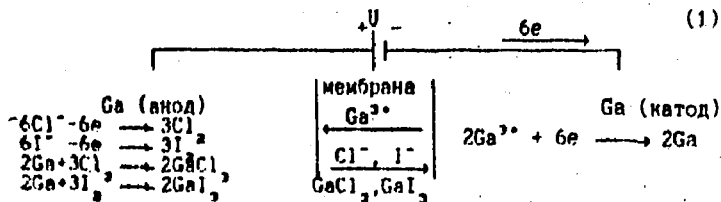
Через 168 часов после начала испытаний были сняты зависимости тока от температуры ячейки при напряжении  $U=14В$ . Полученные зависимости представлены на рис. 5.

Результаты расчетов количества перенесенного электричества ( $q=I \cdot \tau$ ) представлены в виде зависимости  $q=f(\tau)$  на рис. 6.

По окончании электролиза проводили ревизию установки, для чего сливали из внутренней трубки электролитический галлий, взвешивали его и проводили визуальный контроль элементов сборки.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Схему электролитического переноса галлия через жидко-электролитную мембрану в комплексе с электродными реакциями представим в виде:



Из приведенной схемы (1) видно, что под действием приложенного к электродам мембраны напряжения происходит ионный перенос компонентов электролита к границам фаз, где осуществляются электродные реакции с накоплением галлия на катоде и накоплением иодидов и хлоридов на аноде. Для обеспечения ионного тока на достаточном для процесса электролиза уровне необходимо значительное превышение приложенного напряжения над напряжением разложения соединений  $GaCl_3$  и  $GaI_3$ .

Прохождение электрического тока через цепь электролита может сопровождаться электродной поляризацией, величина которой определяется замедленностью стадии разряда-ионизации ионов, диффузионными ограничениями переноса через мембрану, кинетикой образования продуктов переноса.

Каждая составляющая поляризации имеет свои электрокинетические параметры, причем эти параметры взаимосвязаны, что приводит к изменению тока электролиза при изменении одного из них. Поэтому балансовое уравнение электролиза должно учитывать как омические потери, так и величину поляризации. Уравнение электролиза с учетом поляризации можно представить в виде:

$$U = U_p + \eta + I \cdot (R_k + R_e) \quad (2)$$

где  $U$  - приложенное напряжение;

$U_p$  - напряжение разложения электролита;

$\eta$  - поляризация цепи электролиза;

$I$  - ток электролиза;

$R_k$  и  $R_e$  - сопротивление контактов и электролита соответственно.

Из уравнения (2) получим зависимость для тока электролиза:

$$I = \frac{U - U_p - \eta}{R_k + R_e} \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что при независимых от тока параметрах  $U_p$ ,  $\eta$ ,  $R_k$  и  $R_e$  вольт-амперная характеристика цепи электролиза является линейной. Если величина поляризации сравнима с напряжением электролиза, вольт-амперная характеристика становится кривой. Таким образом, ток электролиза является сложной функцией неконтролируемых электрокинетических параметров,



что обуславливает необходимость экспериментальной отработки с целью оптимизации режимов, как по составу электролита, так и по типу вольт-амперных характеристик.

Из хронограммы рис.3 видно, что в начальный период испытаний изменение тока имело относительно спокойный характер, и он плавно уменьшался от  $\sim 40$  до  $5\text{mA}$  за 25 часов при напряжении  $\sim 2\text{В}$ . Это можно объяснить переносом электроотрицательных примесей из анодного галлия в электролит и ухудшением проводящих свойств электролита. При этом относительно низкое напряжение ячейки не позволяло проводить процесс разложения галогенидов на основе примесных электроотрицательных металлов с выделением этих металлов на катоде. Повышение напряжения электролиза до  $14-17\text{В}$  ( $t=101-109$  час), по-видимому, привело к частичному или полному разложению галогенидов на основе примесных металлов и ток электролиза возрос, превратившись в пульсирующий при относительной стабильности рабочей температуры и напряжения электролиза. На участке хронограммы  $t=100-150$  часов на фоне наблюдавшихся пульсаций средний ток имел довольно устойчивый уровень ( $\sim 100\text{mA}$ ) при напряжении  $8-10\text{В}$ , но после кратковременного (30мин) увеличения напряжения до  $20\text{В}$  ток резко возрос до  $\sim 900\text{mA}$  даже после восстановления напряжения  $U=10\text{В}$ . И только при напряжении  $4\text{В}$  проявилась тенденция к его снижению. На участке хронограммы  $t=150-240$  час отчетливо наблюдаются тенденции к уменьшению тока при поддержании постоянного напряжения и увеличению тока, сопровождающее любое увеличение напряжения. При этом следует отметить пульсирующий характер тока на участке  $t=100-190$  час. Такой характер пульсаций указывает на изменение параметров в уравнении (3), что может быть обусловлено как накоплением галогенидов примесных металлов в электролите, так и их разложением на катоде, а также накоплением продуктов  $\text{GaCl}_2$  и  $\text{GaI}_2$  на аноде и изменением диффузионных характеристик мембраны.

На участке хронограммы  $t=193-238$  час после двухчасовой выдержки ячейки при напряжении  $20\text{В}$  и последующем отключении, а затем включении цепи наблюдается резкое возрастание тока при напряжении ячейки  $U=2\text{В}$ . Достигнутые значения тока составили  $630\text{mA}$ ,

а затем ток монотонно падал до 270мА за 40час. Таким образом, повышение напряжения до 20В привело к резкому уменьшению сопротивления в цепи электролиза за счет одного из указанных процессов. К такому же эффекту могло привести изменение компонентного состава электролита или его уменьшение за счет разложения. На процесс возрастания сопротивления цепи электролиза и соответствующее уменьшение тока могут повлиять также натечки кислорода из воздуха, т.к. анодный и катодный галлий находились в контакте с атмосферой.

Подтверждением нарастания процессов поляризации при постоянном напряжении являются также вольт-амперные характеристики, снятые в различные моменты времени (рис. 4а и 4б). Однако, после повышения напряжения до 20В, наклон вольт-амперных характеристик возрастает, и в целом в конце испытаний сопротивление цепи упало до значений  $R < 10$  Ом против значений  $R > 200$  Ом на начальной стадии.

Экстраполяция зависимостей тока от напряжения при значениях  $U > 15В$  (рис. 4б) в область нулевых значений дает суммарное напряжение разложения и поляризации на уровне 14-14,5В в соответствии с уравнением (3).

На рис. 5 приведен характер изменения тока электролиза при напряжении 14В в режиме нагрев - охлаждение (момент времени  $t = 168-170$ час). Видно, что сопротивление цепи электролиза обратно пропорционально температуре, а несовпадение зависимостей объясняется отличием температуры мембраны и воздуха над анодом в нестационарном температурном режиме. Таким образом, повышение температуры электролиза благоприятно отражается на процессах ионного обмена.

На рис. 6 представлена расчетная зависимость количества электричества от времени электролиза. Общее количество электричества за время проведения процесса составило  $1,15 \cdot 10^8$  Кул. Согласно закону Фарадея теоретическое количество электролитического галлия определяется зависимостью

$$m_T = A \cdot Q / z \cdot F \quad (4)$$

где  $m_T$  - теоретическое количество перенесенного галлия, г;

- A - атомный вес галлия (69,72);
- z - валентность галлия (+3);
- Q - количество электричества, Кул;
- F - постоянная Фарадея (F=96500 Кул/моль).

Количество электричества, равное произведению тока I (А) на время электролиза  $\tau$  (с), рассчитывалось методом численного интегрирования кривой тока от времени. Полученное значение теоретической массы электролитического галлия составило  $m_T = 27,695$  г.

При ревизии установки было найдено  $m = 12,130$  г электролитического галлия. Таким образом, выход по току составил:

$$\varphi = \frac{12,130}{27,695} \cdot 100\% = 43,8\%$$

а плотность тока на участке хронограммы 193-238 часов составляла  $i = 1100-2700$  А/м<sup>2</sup> при площади мембраны  $\sim 2,3$  см<sup>2</sup>. Из графика рис. 6 видно, что основное количество электричества перенесено за последние 90 часов, что соответствует переносу  $\sim 10$  г галлия. Следовательно, средняя скорость переноса галлия на этом временном участке составила  $\sim 4,9 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup>·час.

Ревизия электролизера после окончания процесса показала, что мембрана не пропиталась галлием, о чем свидетельствовало также отсутствие проводимости, фиксируемое тестером: со стороны анода мембрана покрыта отложениями ярко желтого цвета (предположительно GaI<sub>3</sub>), со стороны катода мембрана плотно сцеплена с тонкой пленкой галлия. Подпиточный электролит из пробирки выдавлен во внутреннюю кварцевую трубку, где вследствие контакта с воздухом он окислился и превратился в плотную массу бурого цвета. Вся пробирка оказалась заполнена катодным галлием.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что выбранная в качестве электролита двойная система GaCl<sub>3</sub>-GaI<sub>3</sub> оказалась работоспособной. Наличие желтых отложений на анодной стороне мембраны показывает, что перенос галлия осуществлялся в основном за счет ионов иода, взаимодействующих с анодным галлием.

### 3. РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ полученных результатов и вопросы, возникшие в ходе экспериментов по механизму электрохимического переноса галлия предполагают необходимость систематического изучения процесса с целью оптимизации электрохимического рафинирования галлия в том числе применительно к более масштабным установкам. В этом плане необходимо проведение следующих исследований:

-испытания спектра составов двойной системы  $\text{GaCl}_2\text{-GaI}$ , в режиме электролиза галлия;

-проведение испытаний под давлением инертного газа с целью исключения влияния протечек кислорода в систему;

-определение потенциалов разложения солевых систем на основе галлия и примесных металлов с целью выбора оптимального диапазона напряжений электролизера при анодном рафинировании галлия;

-постепенное увеличение масштабов установки с целью изучения возможных новых факторов и получения устойчивых режимов электролиза;

-изучение влияния температуры, том числе при переходе на масштабные установки с целью оптимизации температурных режимов электролиза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по электрохимическому переносу галлия применительно к разработке метода анодного рафинирования галлия в тонких слоях солевого электролита, пропитывающего термостойкую мембрану из кремнеземной ткани. В качестве электролита использована двойная система  $\text{GaCl}_3\text{-GaI}_3$  (50%мол) с температурой плавления  $110^\circ\text{C}$ . Испытания проводили в температурном диапазоне  $160\text{-}180^\circ\text{C}$ .

В режиме электролиза при напряжении 2-20 В получено 12,13г электролитического галлия. Выход по току составил 43,8%. Достигнутая плотность тока -  $1100\text{-}2700 \text{ А/м}^2$ .

Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшей отработки выбранной солевой системы в качестве электролита для анодного рафинирования галлия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. В. Иванова. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973.
2. О. В. Лаврова, П. Н. Мартынов, Д. М. Сысоев и др. НИР и ОКР в обоснование технологии очистки галлия в циркуляционном контуре. Отчет ФЭИ, Инв. No 8463, Обнинск, 1992.
3. О. В. Лаврова, П. Н. Мартынов, Д. М. Сысоев и др. Отработка контурной технологии очистки легкоплавких металлов. Отчет ФЭИ Инв. No 8991, Обнинск, 1994.
4. А. А. Омельчук, В. Т. Мелехин, Л. А. Казанбев и др. Электрохимическое рафинирование индия через тонкие слои расплавленных электролитов. // Цветные металлы. 1992. No 2, с. 22.

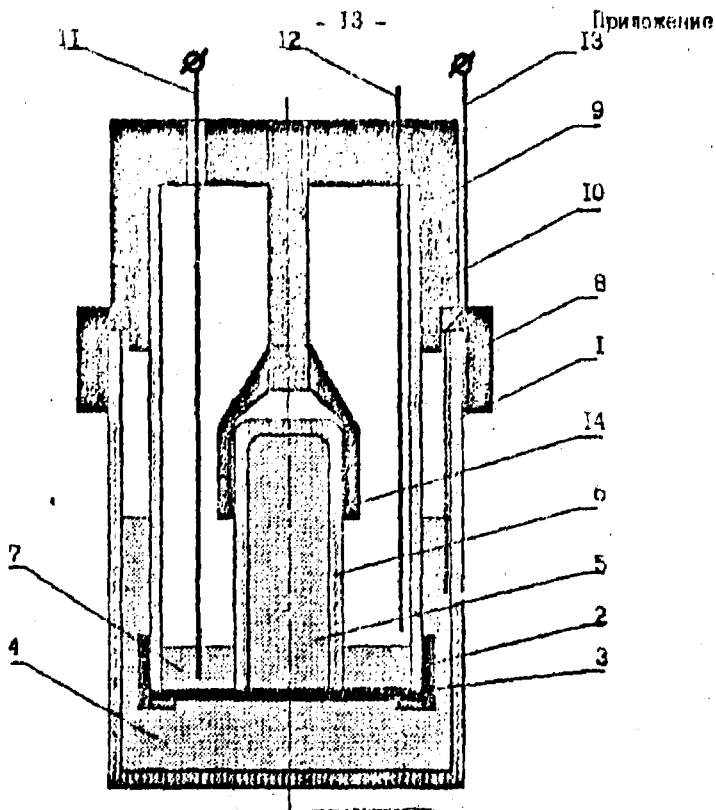
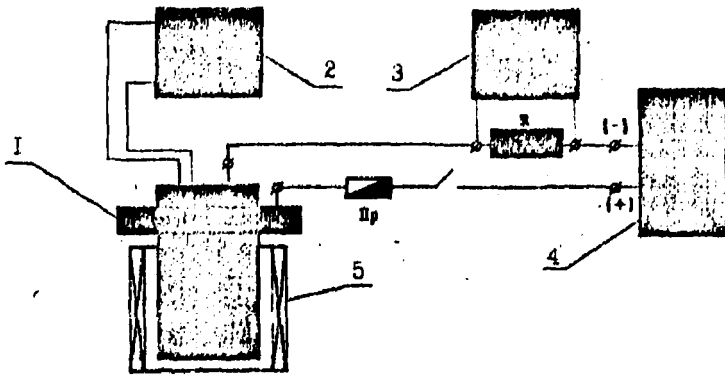


Рис. I. Принципиальная схема установки электролиза:

- 1-кварцевый стакан,
- 2-кольцо уплотнения мембраны из фторопласта,
- 3-мембрана,
- 4-наружный электрод из расплава галлия,
- 5-расплав серебряного электролита,
- 6-пробирка из кварцевого стекла,
- 7-внутренний электрод из расплава галлия,
- 8-кольцо уплотнения из фторопласта,
- 9-пробка из фторопласта,
- 10-трубка из кварцевого стекла,
- 11-тоноподвод,
- 12-термопара,
- 13-тоноподвод,
- 14-конус из фторопласта.



**Рис.2. Электрическая схема контроля параметров:**

- I-экспериментальная установка,
- 2-прибор контроля температуры,
- 3-прибор контроля тока электролита,
- 4-источник постоянного тока,
- 5-печь нагрева регулируемой мощности

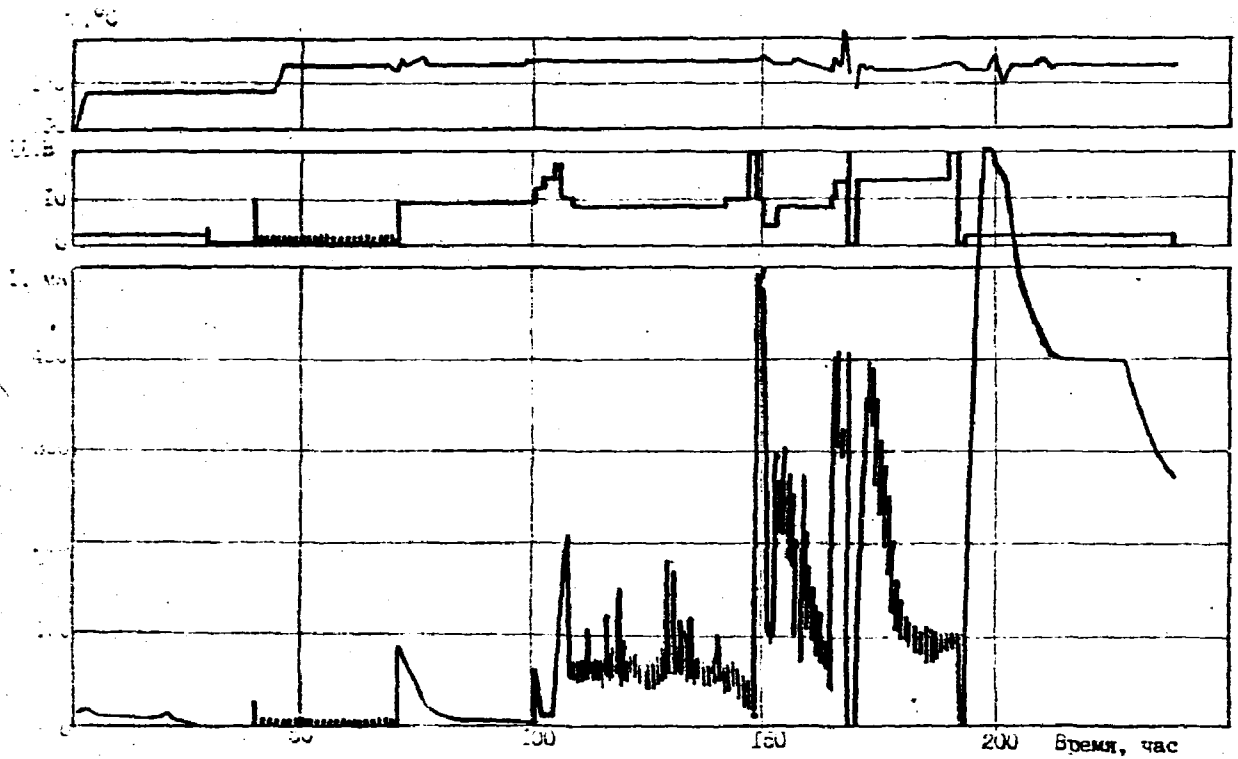


Рис. 3. Характер изменения во времени параметров электролиза.



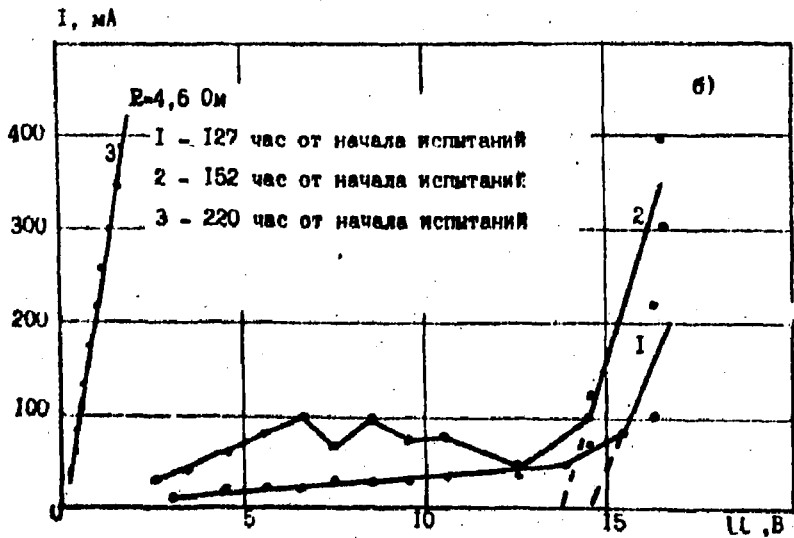
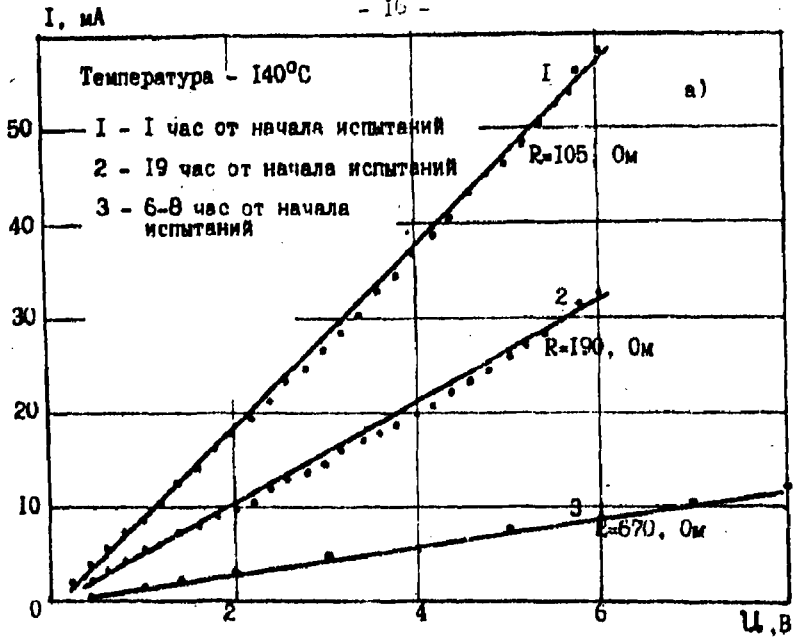


Рис. 4. Эволюция вольт-амперных характеристик в процессе

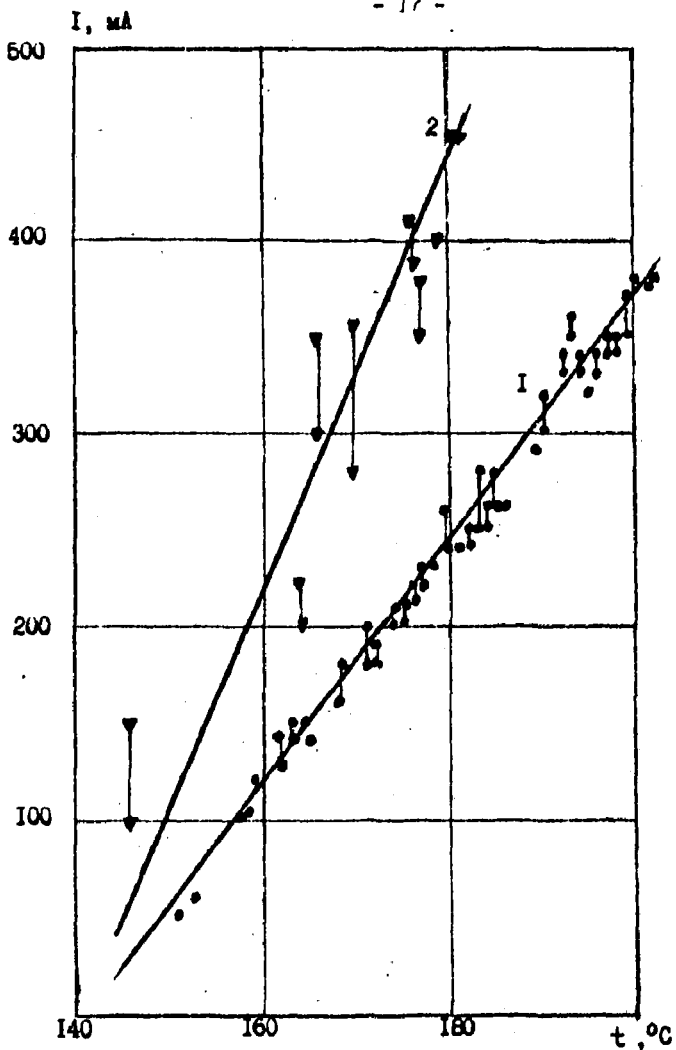


Рис. 5. Зависимости тока диекля от температуры процесса при  $U = 14$  В.

- 1. Охлаждение
- 2. Нагрев

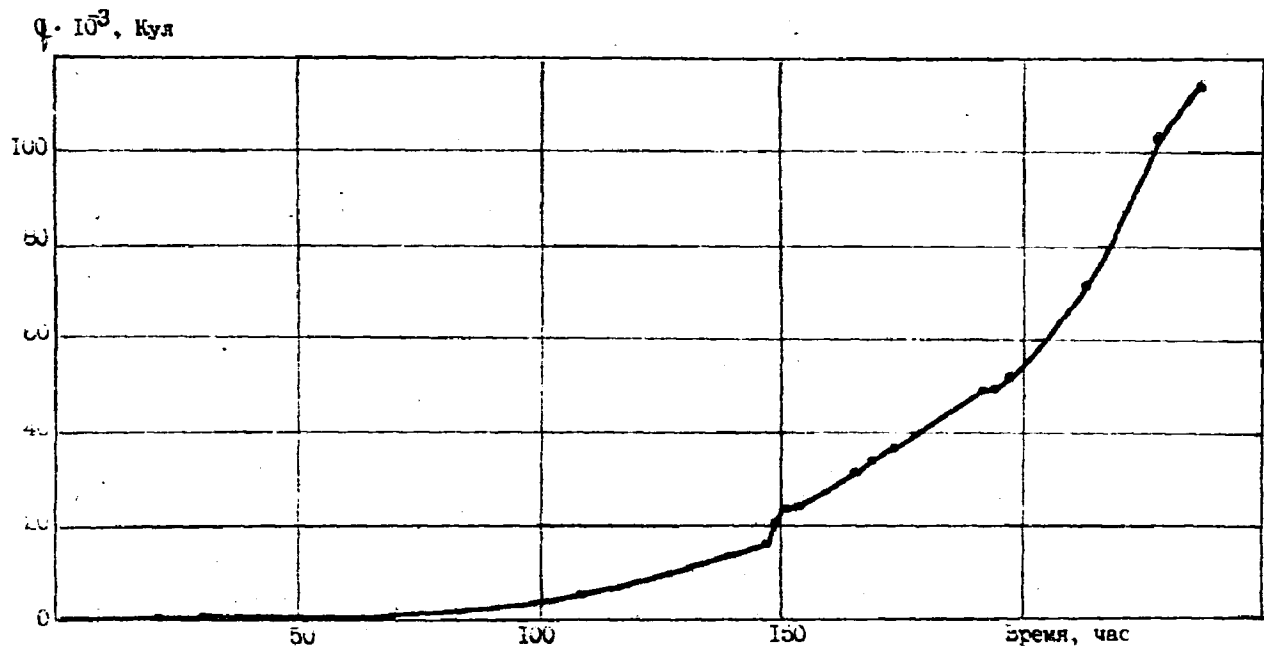


Рис.6. Зависимость количества электричества от времени электролиза.

Технический редактор **Н. П. Герасимова**

Подписано к печати 31.01.96 г.

Бумага писчая № 1

Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Усл. п. л. 1,1

Уч.-изд. л. 0,8

Тираж 85 экз.

Индекс 3649

ФЭИ-2479

Отпечатано на ротавинте.

249020, г. Обнинск Калужской обл., ФЭИ

**Индекс 3649**

**Электролиз галлия в солевых расплавах.  
ФЭИ-2479. 1995. 1-18.**