

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. ПЛЕСКОВ и Б. Н. КАБАНОВ

**ОКИСЛЕНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ
НА ГЕРМАНИЕВОМ АНОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 VII 1958)

Кинетику электрохимических реакций на полупроводниковом электроде впервые исследовали Браттен и Гарретт ⁽¹⁾, которые показали, что процесс анодного растворения германия протекает за счет дырок. В германии *n*-типа дырки являются неосновными носителями тока, и концентрация их невелика; поэтому скорость растворения электронного германия при достаточно положительном потенциале лимитируется скоростью диффузии дырок из глубины образца, где их концентрация постоянна, к поверхности раздела германий — электролит, где они вступают в реакцию. Протекание процесса анодного растворения германия за счет дырок было подтверждено в ряде последующих работ ⁽²⁻⁴⁾. Хотя в работе ⁽¹⁾ изучался лишь процесс анодного растворения германия, авторы считали возможным распространить свое представление о протекании за счет дырок на все окислительные процессы на германиевом электроде. Однако глубокое различие между процессом анодного растворения электрода, в котором участвует кристаллическая решетка полупроводника, и процессом анодного окисления иона, находящегося в растворе, заставляет сомневаться в правильности такого обобщения *. Поэтому было интересно изучить с этой точки зрения какой-либо процесс окисления иона раствора на германиевом аноде.

В настоящей работе исследовалось окисление ионов двухвалентного ванадия на вращающемся дисковом электроде из монокристаллического германия *n*-типа с удельным сопротивлением 1,8 ом·см и диффузионной длиной 0,3 мм. Диск из германия диаметром 7,75 мм и толщиной 2 мм был укреплен на вертикальной оси, причем боковая поверхность диска и оси была изолирована кожухом из тефлона. Электрод приводился во вращение при помощи синхронного электромотора через систему шкивов; скорость вращения измерялась строботометром.

Раствор двухвалентного ванадия готовился восстановлением V_2O_5 в растворе H_2SO_4 при помощи амальгмированного цинка. Так как ионы V^{II} быстро окисляются кислородом воздуха, все измерения проводились в атмосфере очищенного азота.

Скорость окисления германия не зависит от интенсивности размешивания раствора и, начиная с потенциала 0,5 в, лимитируется скоростью диффузии дырок из объема образца к его поверхности («ток насыщения») ⁽¹⁾. Если ввести в раствор, в котором германий растворяется при потенциале положительнее 0,5 в, двухвалентный ванадий, то сила тока, протекающего через электрод при постоянном потенциале, резко увеличивается; это увеличение ΔI пропорционально концентрации V^{II} и корню квадратному из угловой скорости вращения электрода ω и может в несколько раз превосходить «ток насыщения» растворения германия (см. табл. 1).

* Аналогичная неясность существует и в вопросе об источнике электронов при восстановительных процессах на германиевом электроде, на что указывалось в литературе ⁽⁷⁾.

Таким образом, ионы V^{II} свободно окисляются на германиевом аноде (при одновременном растворении германия) в той области потенциалов, в которой скорость растворения самого германия (определяемая скоростью диффузии дырок) достигает предельной величины. В условиях данного опыта скорость окисления V^{II} значительно превосходит скорость диффузии дырок. Следовательно, дырки не нужны для процесса окисления V^{II} на германиевом аноде, т. е. заключение, сделанное в работе (1), не может быть распространено на все окислительные процессы, протекающие на полупроводниковом электроде.

Так как окисление V^{II} на германиевом аноде всегда сопровождается растворением самого германия, то для определения скорости каждого из этих двух процессов мы использовали описанный ранее (5) метод разделения процессов, одновременно протекающих на вращающемся дисковом элект-

Т а б л и ц а 1

Потенциал, в	Сила тока, ма		ΔI , ма
	до прибавл. V^{II}	после прибавл. V^{II}	
0,72	7,3	12,3	5,0
0,92	7,4	20,0	12,6
1,22	15,5	20,0	4,5

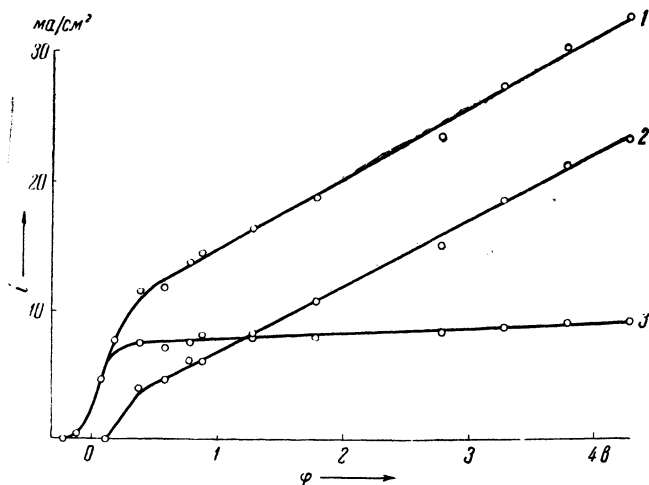


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления двухвалентного ванадия на вращающемся дисковом германиевом аноде в растворе 2,2 М $H_2SO_4 + 0,9$ М $ZnSO_4 + 0,067$ М VSO_4 . Скорость вращения электрода 2550 об/мин. 1 — экспериментальная кривая; 2 — рассчитанная кривая анодного растворения германия; 3 — рассчитанная кривая окисления V^{II}

роде. Метод применим для случая, когда скорость одного из процессов пропорциональна $\sqrt{\omega}$, а скорость второго не зависит от интенсивности перемешивания (в нашем случае это, соответственно, окисление V^{II} и анодное растворение германия). Суммарная плотность тока этих двух процессов при постоянном значении потенциала линейно зависит от $\sqrt{\omega}$. Применение указанного метода позволило разделить экспериментальную кривую, снятую на германиевом аноде в растворе двухвалентного ванадия (рис. 1, 1), на две рассчитанных кривых: кривую 2 растворения германия и кривую 3 окисления V^{II} .

Как было показано отдельными опытами, ионы V^{II} окисляются на вращающемся дисковом платиновом электроде до V^{III} , причем величина предельного тока оказалась пропорциональной концентрации V^{II} и корню квадратному из угловой скорости вращения электрода ω . Как следует из раз-

витой В. Г. Левичем ⁽⁶⁾ теории конвективной диффузии, прямая пропорциональность между током и $\sqrt{\omega}$ указывает на то что скорость окисления ионов лимитируется скоростью их диффузии к вращающемуся дисковому электроду. Оказалось, что плотность предельного тока в случае кривой 3 равна плотности предельного тока окисления V^{II} на платине. Следовательно, скорость окисления двухвалентного ванадия на аноде из германия, как и на аноде из платины, определяется скоростью диффузии ионов V^{II} из объема раствора к поверхности электрода. Таким образом полупроводниковый характер германиевого анода не сказывается на кинетике окисления двухвалентного ванадия.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
21 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell Syst. Techn. J., **34**, 129 (1955).
² A. Uhlig, Bell Syst. Techn. J., **35**, 333 (1956). ³ D. Turner, J. Electrochem. Soc., **103**, 252 (1956). ⁴ Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **32**, 413 (1958). ⁵ Ю. В. Плесков, ДАН, **117**, 645 (1957). ⁶ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1958. ⁷ H. Gerischer, F. Beck, Zs. Phys. Chem., N. F., **13**, 389 (1957).