

УДК 541.138.3:621.35

В.Ф.Козин, А.В.Близнак**ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ ГЕРМАНИЯ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ГЕРМАНАТ-АНИОНА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Приведены результаты электрохимического синтеза гидрида германия при катодной поляризации в щелочных электролитах. Установлена зависимость выхода гидрида германия по току (ВГТ) от перенапряжения водорода, потенциала нулевого заряда и материала катода. Определено, что ВГТ возрастает в ряду катодов из кадмия, свинца, олова от 27.7 до 41.9 % GeH_4 . Показана возможность интенсификации синтеза гидрида германия и представлены экспериментальные данные получения GeH_4 и $(\text{GeH}_2)_x$ с хорошим выходом по току. Предложен механизм протекания побочных реакций восстановления водорода в процессе образования гидрида германия на металлических катодах с высоким потенциалом перенапряжения водорода.

ВВЕДЕНИЕ. Германию и его соединениям с малым содержанием примесей принадлежит важная роль в современной науке и технике при производстве полупроводниковых материалов для микро- и оптоэлектроники, ИК-техники [1]. В электронике и оптоэлектронике наибольшее распространение получили монокристаллы германия и кремния, а также соединения GeAsSe [2]. Твердые растворы на основе германия и кремния представляют собой растворы замещения с хаотическим расположением атомов компонентов в узлах кристаллической решетки. Важнейшей особенностью системы Si-Ge является способность изменять ширину запрещенной зоны и энергию активации примесей, что позволяет создавать фотоприемники и фотопреобразователи [3].

Германий применяется как материал для детекторов ядерных излучений. Для изготовления детекторов γ - и рентгеновского излучений используют высокочистый германий с низкой концентрацией примесных центров, образующих глубокие уровни. Монокристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ применяются для регистрации рентгеновского излучения. Они востребованы в ядерной физике и физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии, низкофоновой спектрометрии и пр. [4].

Солнечные батареи на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложках германия перспективны в качестве бортовых источников питания космических аппаратов, обладая высоким КПД (>40 %) и радиационной стойкостью [5]. Современный

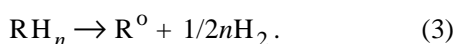
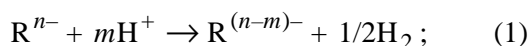
солнечный элемент на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ представляет собой несколько эпитаксиальных слоев легированного соединения GaInP , GaInAs или AlGaInP на подложке из германия [6].

Германий является уникальным материалом для изготовления линз и окон инфракрасных оптических систем GeAsSe и GeSbSe [6]. Он пропускает излучение при 2.16 мкм и имеет высокий коэффициент преломления, что позволяет получить высокую оптическую мощность приборов в диапазоне 8–12 мкм. В волоконной оптике двуокись германия применяется в сердцевине оптических волокон, состоящей из SiO_2 и GeO_2 , что обеспечивает полное внутреннее отражение на границе раздела и низкие потери энергии на важных для телекоммуникации длинах волн 1.30 и 1.55 мкм.

До начала семидесятых годов основной отраслью применения германия была электроника (диоды и транзисторы из объемных монокристаллов германия), на которую приходилось 80 % общего потребления германия. В последние годы структура потребления германия изменилась — растет доля ИК-техники, электроники и солнечной энергетики на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложке из германия [7].

В процессе электролиза на элементах p – IV группы — кремния, олова, свинца — при катодной поляризации в сернокислых электролитах в катодном пространстве наблюдается выделение металлического порошка [8]. Это можно объяснить процессом внедрения атомов водорода при

катодной поляризации электрода с образованием гидридов. Скорость внедрения атомов водорода чрезвычайно высока и зависит от микроструктуры, числа вакансий и других структурных дефектов. В литературе существуют несколько точек зрения относительно механизма катодного восстановления ионов. Так, исследователи [8, 9] считают, что восстановление в катодном пространстве происходит при участии атомов водорода. Процессы электрохимического восстановления протекают через стадию образования атомарного водорода, поскольку гидратная оболочка ионов не позволяет им прийти в соприкосновение с катодом. Подобная точка зрения высказана в работах [9, 10] и подтверждена при изучении восстановления вольфрама (VI) до металлического состояния в приэлектродном слое. Образование гидридов AsH_3 , SbH_3 , H_2Se и других относят к процессам электрохимического гидрирования в водородсодержащих средах [11]. Автор работы [12] рассматривает процесс образования этих гидридов не с точки зрения гидрирования, а первичного образования в высшей степени реакционноспособных радикалов R^{n-} . В общем виде реакции с участием радикалов представлены схемой [11, 12]:



Электронная конфигурация внешних оболочек германия $3d^{10}4s^24p^2$ свидетельствует о возможности его существования в различных степенях окисления от Ge^+ , Ge^{2+} до Ge^{4+} с образованием соединений Ge(I) , Ge(II) и Ge(IV) . Стабильными степенями окисления германия являются Ge^{2+} и Ge^{4+} . Соединения Ge^{2+} при повышенных температурах подвергаются реакции диспропорционирования:

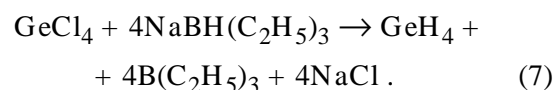
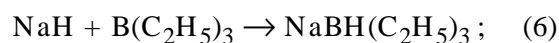


Германий образует с водородом соединения $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$, а также гидриды GeH , GeH_2 , GeH_4 , $(\text{GeH}_2)_x$ и $(\text{GeH})_x$ — ненасыщенные германоводороды. Учитывая физико-химические свойства гидридов германия GeH_2 , GeH_4 , их применяют в металлургии сверхчистого германия. Технология основана на получении гидридов гер-

мания GeH , GeH_2 , GeH_4 , с последующей их очисткой от сопутствующих примесей и термическим разложением на высокочистый германий и водород. В настоящее время гидридный метод стал основой получения германия высокой чистоты для электронной промышленности [13]. Гидрид германия, используемый в гидридной технологии производства высокочистого GeH_4 [14], получают преимущественно по реакциям восстановления GeCl_4 . Восстановление алюмогидридом лития обычно ведут в среде этилового эфира, добавляя при охлаждении ($\sim 0^\circ\text{C}$) хлорид германия с эфирной суспензией алюмогидрида лития [15]:



Другой способ получения гидрида германия (GeH_4) заключается в образовании комплексных соединений гидрида натрия с бором и алюминийтриалкиламинами. Реакция идет при комнатной температуре [15]:



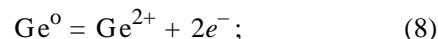
Для изучения процессов, протекающих на германиевых электродах в щелочных растворах, образовавшаяся газовая смесь на катоде подвергалась анализу. Газ, выделившийся при катодной поляризации германиевого электрода, увлекался потоком водорода и поглощался 6 %-м раствором HgCl_2 в 6 н. соляной кислоте, в которой определялся германий с помощью родамина В. Установлено, что количество увлекаемого GeH_4 составляло более 4 мг/см^2 поверхности электрода при пропускании тока в течение 5 мин.

Полученный по вышеприведенным технологиям [15] гидрид германия загрязняется летучими углеродсодержащими соединениями и гидридами элементов I—III групп, а также твердыми взвешенными частицами, содержащими побочные продукты реакции. Перспективным, с точки зрения чистоты получаемого гидрида германия, является электрохимический метод в однощелочном электролите, содержащем GeO_2 или другие соединения германия. Отсутствие реагентов — восстановителей и селективность электрохимических реакций гидрирования является существенным преимуществом метода.

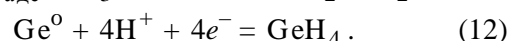
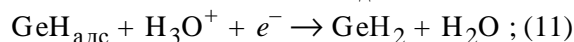
В настоящей работе исследованы реакции гидридообразования, протекающие на катоде в щелочном электролите, содержащем анионные формы GeO_3^{2-} или $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$. Изучен механизм образования гидридов GeH_4 , GeH_2 , GeH в результате формирования хемосорбированного водорода, которые могут покидать поверхность из-за реакции рекомбинации GeH_4 , GeH_2 и диспропорционирования GeH .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Методом вольтамперометрии изучены катодные процессы, протекающие в щелочных электролитах, содержащих соли германиевой кислоты Na_2GeO_3 . Эксперименты выполняли в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для устранения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16°C . Катодное пространство и электролит очищали от растворенного в электролите кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Потенциал электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl . Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подводили капилляр Луггина. Вольт-амперометрические исследования проводили на потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода ± 4 В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочими электродами служили пластины металлов Ni, Cd, Pb, Ti, Zn, Sn с площадью 1 см^2 , а вспомогательным электродом — платиновая сетка площадью 10 см^2 . Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата U-3 с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Для получения рабочего электролита германиевые электроды подвергали действию переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при плотности 1.0 А/см^2 и температуре 95°C в щелочном электролите. Подробно химико-технологические процессы при синтезе германа описаны ранее в нашей работе [16]. Предложенный способ позволяет получить электролит высокой концентрации 22 г/л в расчете на Ge^{4+} . Во время анодного полупериода протекают следующие реакции:



Реакции, протекающие на поверхности германия в катодный полупериод, описываются следующими уравнениями:

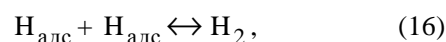
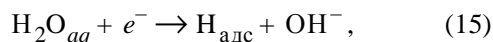


Стандартный электродный потенциал реакции (12) E^0 равен -0.867 В [17]. В процессе протекания переменного тока в электрической системе происходят одноэлектронные электрохимические реакции, идущие с образованием промежуточных соединений, обладающих высокой восстановительной способностью:

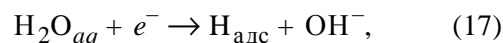


Кинетику реакции электрохимического синтеза гидрида германия изучали в зависимости от плотности тока и материала катода. Носителем катодного газа — гидрида германия служил аргон, который проходил через печь для удаления влаги с последующим пиролизом германа при температуре 450°C . При этом герман разлагался на водород и металлический германий, который осаждался на стенках кварцевой трубки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для изучения процесса, протекающего на катоде, фиксировали прямой и обратный ход поляризационных кривых (ПК). На рис. 1 приведены катодные ПК при прямом (\uparrow) и обратном ходе (\downarrow), сопровождающиеся выделением водорода на платиновом электроде в щелочном электролите при содержании Ge^{4+} 22 г/л и различных температурах: *a* — 293, *b* — 317, *в* — 333, *г* — 353, *д* — 368 К. Выделение водорода при катодной поляризации может происходить как по химическому механизму Фольмера–Тафеля (15, 16):



так и по электрохимическому механизму Фольмера–Гейровского [18, 19]:



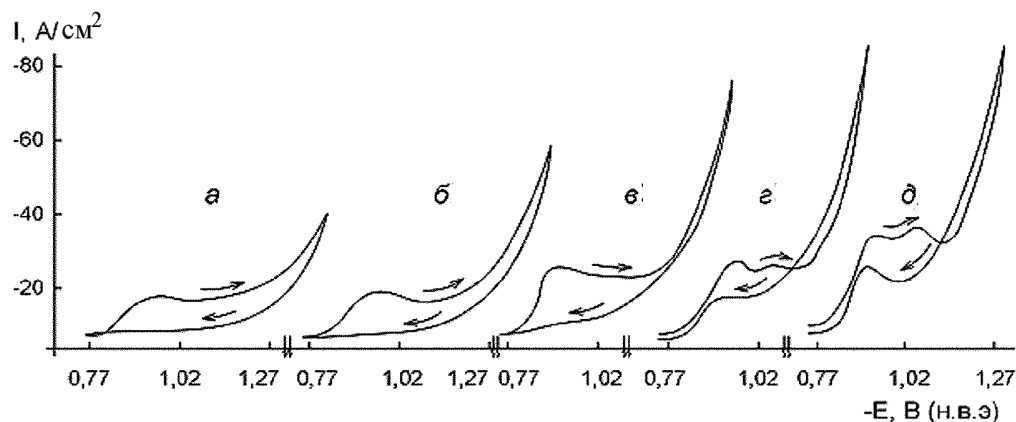
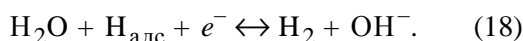
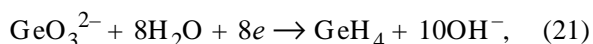
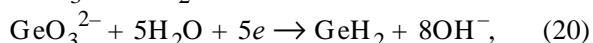
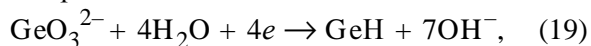


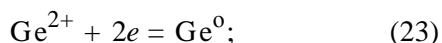
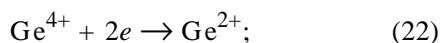
Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на платиновом электроде в электролите (2н. NaOH, $[Ge^{4+}] = 22 \text{ г/л}$) в зависимости от температуры, К: а – 293; б – 317; в – 333; г – 353; д – 368.



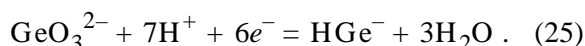
В нашем случае, как показал эксперимент, прямой и обратный ход ПК не совпадают между собой и при обратном ходе наблюдается гистерезис в интервале температур 293–368 К. Катодная поляризационная кривая описывает выделение водорода (рис. 1, а–в). С повышением температуры в интервале 353–368 К (рис. 1, г, д) появляются две волны. Это, возможно, обусловлено катодным восстановлением германат-аниона по реакциям:



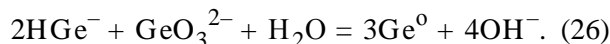
с образованием гидридов германия GeH , GeH_2 и GeH_4 . Из рис. 1 следует, что GeH_4 образуется при потенциале $E^0 = -1.24$, GeH_2 — при -1.020 и GeH при -1.024 В (отн. н.в.э). Реакции гидридообразования (19)–(21) происходят при сдвиге потенциала в отрицательную сторону. То есть потенциал восстановления тетрагидрида германия достигает более отрицательного значения по сравнению с дигидридом GeH_2 и моногидридом GeH . Следует отметить, что германий в щелочном электролите рассматривается как четырехзарядный катион Ge^{4+} , что позволяет разделить электродный процесс на две электрохимические ((22), (23)) и одну химическую реакцию ((24)):



При изучении процессов в щелочных средах установлено, что реакция катодного восстановления германия протекает только до образования гидрогерман-иона, а не элементарного германия:



В свою очередь гидрогерман-ионы химически взаимодействуют с находящимися в электролите GeO_3^{2-} , образуя наночастицы германия на поверхности электрода по реакции:

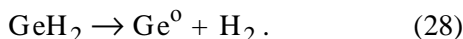
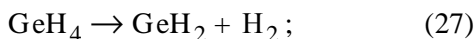


На поляризационной кривой (рис. 1, г, д) наблюдаются две волны, первая из которых соответствует потенциалу образования гидрида германия по реакциям (20) и (21).

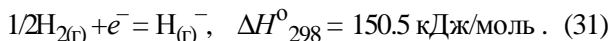
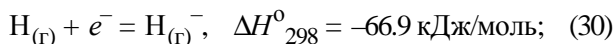
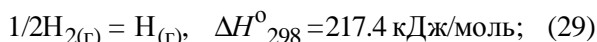
Образующийся вследствие разряда гидроксония атомарный водород диффундирует в глубь монокристалла германия, в результате чего появляются структурные дефекты в кристаллической решетке (германия полупроводника). Эти дефекты вместе с адсорбированным на поверхности германия водородом $GeH_{\text{хем}}$ создают новые дополнительные центры рекомбинации и генерации носителей тока. При потенциалах, более отрицательных, чем $E^0 = -0.867$ В, скорость рекомбинации резко возрастает. Это явление может быть связано с внедрением в кристаллическую решетку водорода, с образованием химической связи с атомами германия. Величина потенциала $E^0 = -0.867$ В очень близка к потенциалу реакции

образования гидрида германия по реакции (24) и хорошо совпадает с данными работы [17].

Вторая поляризационная волна с повышением температуры растет, что, по-видимому, указывает на процесс разложения GeH_4 по реакциям:



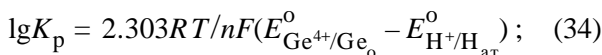
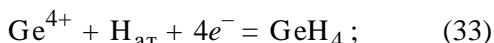
На поверхности катода происходит разряд ионов гидроксония согласно механизму Фольмера (16) и образуется атомарный водород, а из него — хемосорбированный водород $\text{GeH}_{\text{хем}}$, который проникает в германий в виде протонов и превращается в гидрид-ион (H^-). Когда водород выступает в качестве окислителя, он ведет себя как галоген, формируя аналогичные галидам гидриды. Образование ионов H^- из молекулы H_2 — процесс эндотермический (энтальпия образования $\Delta H^0_{298} = 150.5$ кДж/моль):



Стандартный электродный потенциал полуреакции



$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ат}}} = -2.1065$ В (отн. н.в.э) [17]. Стандартный электродный потенциал германия $E^0_{\text{Ge}^{4+}/\text{Ge}^0} = 0.124$ В (отн. н.в.э). Исходя из этих данных константу равновесия (K_p) в системе (32) можно рассчитать следующим образом:

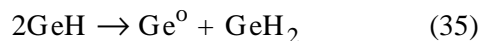


она составляет $2.21 \cdot 10^2$. Равновесие уравнения (33) при образовании атомарного водорода смещено при катодной поляризации в сторону GeH_4 .

Германий образует с водородом соединения GeH_2 , $(\text{GeH}_2)_x$ и $(\text{GeH})_2$ гидриды — ненасыщенные германоводороды (германы). Природа химической связи Ge–H в моногермане ковалентная. Молекулы гидридов неполярные и межмолекулярные взаимодействия между ними обусловлены сравнительно слабыми силами. Физико-химические свойства германов, такие, как температура плавления 107.3, кипения 84.3, разложе-

ния 523 К и другие, свидетельствуют об их устойчивости. Величина энтальпии образования ΔH^0_{298} равна 157.44 кДж/моль, энергия диссоциации GeH_4 — 251 кДж/моль, энергия связи Ge–H в GeH_4 — 690, Ge–Ge в высших германах — 37.9 ккал/моль, теплота образования $\text{GeH}_4 = -21.6$ ккал/моль (298 К), расстояние Ge–H и его производных — GeH_4 1.52 Å : Ge_2H_6 2.41 Å. Растворимость GeH_4 при 20 °С составляет 0.1 мг на 100 мл H_2O [20].

Наряду с электрохимической десорбцией атома водорода по механизму Фольмера–Гейровского в результате взаимодействия с ионами гидроксония и электроном на поверхности германия возможны реакции (24) и (35)



с образованием не только хемосорбированного GeH_2 , но и GeH_4 .

Кинетические параметры выделения водорода и гидридов германия определяли из ПК, приведенных на рис. 1. Как видно из полученных результатов, при повышении температуры поляризационные кривые плавно смещаются в сторону положительных значений потенциала. Причем стандартный потенциал с повышением температуры смещается в сторону отрицательного значения. На рис. 2 показана зависимость стационарных потенциалов от температуры. Как видно, наблюдается линейная зависимость $E_{\text{ст}} - T$. Необходимо отметить, что это может быть следствием изменения скорости реакций (18), (19) при катодной поляризации и протекании реакции эле-

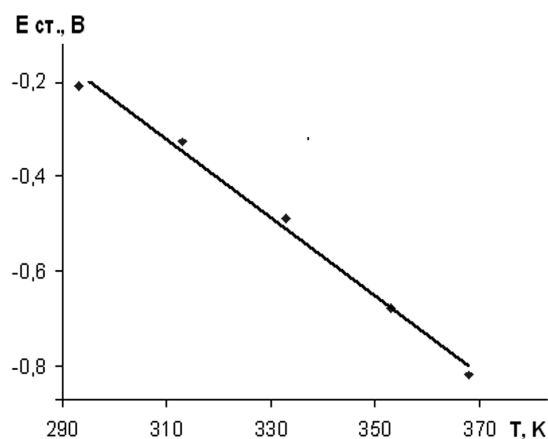


Рис. 2. Зависимость стационарного потенциала платинового электрода в электролите (2 н. NaOH, $[\text{Ge}^{4+}] = 22$ г/л) от температуры.

ктрохимической десорбции Я.Гейровского.

Катодное выделение водорода в щелочных электролитах, содержащих германат-анион GeO_3^{2-} или $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$, которое сопряжено с процессами образования гидридов германия, отражается на кинетических параметрах электродного процесса.

Предварительные исследования показали, что выход по току гидроксида германия значительно зависит от материала катода. На рис. 3 приведена зависимость выхода германия на катоде от значения потенциала нулевого заряда для металлов Cd, Pb, Ti, Zn, Sn и др. Из рисунка видно, что с увеличением потенциала нулевого заряда выход по току возрастает, для катодных металлов Cd, Pb, Sn — с 35.5 до 38 %. Потенциал нулевого заряда — важный показатель, характеризующий строение и свойства заряженных межфазных границ, а также структуру двойного электрического слоя, который отражается на технологических показателях данного процесса. Другая важная кинетическая характеристика, которая эффективно предсказывает протекание того или иного химического процесса в техническом электролизе, это перенапряжение водорода. Высокое перенапряжение выполняет положительную роль, уменьшая количество электричества, расходуемое на побочные реакции восстановления водорода, сопутствующие основной реакции получения гидроксида германия. Поскольку равновесный потенциал германия (-0.867 В) отрицательнее потенциала системы Ge/GeH_4 и равновесного потенциала водорода, образование GeH_4 возможно только вследствие высокого перенапряжения восстановления ионов водорода на германии. На рис. 3, б показана зависимость выхода по току гидроксида германия от величины перенапряжения водорода на материале катода. Выход по току гидроксида возрастает от 27.7 % на Ti до 41.9 % на Pb.

ВЫВОДЫ. Разработаны физико-химические основы электрохимического синтеза гидроксида германия в щелочных электролитах, содержащих соединения германия. Установлена зависимость выхода по току гидроксида германия от перенапряжения водорода и потенциала нулевого заряда материала катода. Определены оптимальные технологические режимы интенсификации получения

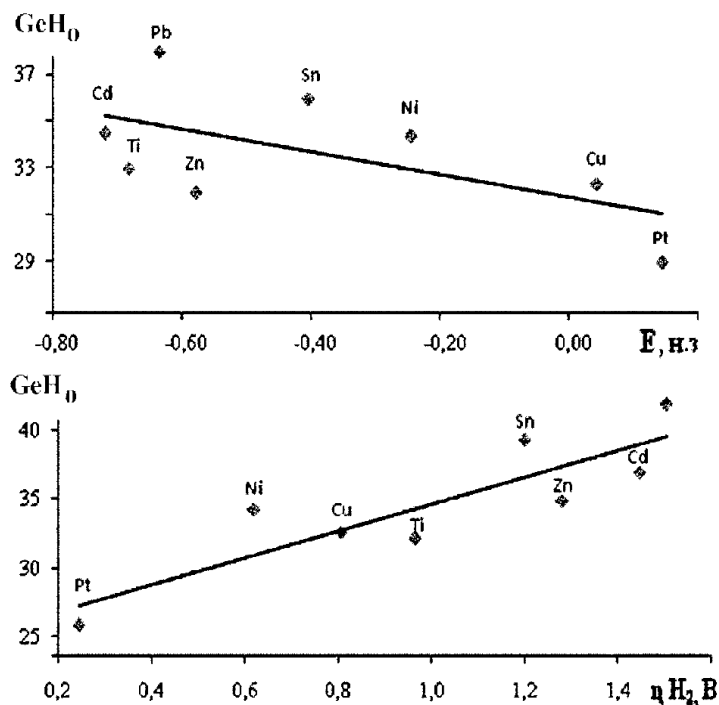


Рис. 3. Зависимость выхода по току гидроксида германия от значений потенциала нулевого заряда (а) и перенапряжения водорода на электродах (б).

гидроксида германия и представлены экспериментальные данные по образованию GeH_4 и $(\text{GeH}_2)_x$ с высоким выходом по току. Элементарный германий, полученный термическим разложением гидроксида германия, синтезированного электрохимическим способом, отвечает квалификации ос.ч.

Электрохимический метод синтеза гидроксида германия целесообразно применять в технологическом производстве германия высокой чистоты, поскольку уже на стадии синтеза гидроксида германия происходит снижение содержания таких примесей, как фосфин, арсин и сероводород. Полученный элементарный германий является перспективным материалом для электронной и оптоэлектронной промышленности.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати електрохімічного синтезу гідриду германію при катодній поляризації в лужних електролітах. Встановлено залежність виходу гідриду германію за струмом (ВГС) від перенапруги водню, потенціалу нульового заряду і матеріалу катода. Визначено, що ВГС зростає в ряду катодів з кадмію, свинцю, олова від 27.7 до 41.9 % GeH_4 . Показано можливість інтенсифікації синтезу гідриду германію та представлено експериментальні дані отримання

GeH₄ і (GeH₂)_x з високим виходом за струмом. Запропоновано механізм протікання побічних реакцій відновлення водню в процесі утворення гідриду германію на металевих катодах з високим потенціалом перенапруги водню.

SUMMARY. The paper presents the results of an electrosynthesis of germanium hydride with cathodic polarization in alkaline electrolytes. The dependence of the current yield of germanium hydride (CVGH) on hydrogen overpotential, zero-charge potential and cathode material has been established. It has been shown that CVGH increases in the series of cadmium, lead, tin cathodes from 27.7 to 41.9% GeH₄. The possibility of raising the rate of germanium hydride production is shown, and experimental data on the preparation of GeH₄ and (GeH₂)_x with high current yield are presented. A mechanism of hydrogen reduction side reactions proceeding during germanium hydride formation on metallic cathodes with high hydrogen overpotential is proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кременецкий А.Б., Шадрман Ф.А. // Металлы Евразии. -2000. -№ 3. -С. 44.
2. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. Германий, его соединения и сплавы. -Екатеринбург: Изд-во Уральск. отд. РАН, 2002.
3. Молчалов Г.М., Колотилова М.А., Аксенов А.В. // Изв. Акад. инж. наук. Рос. Федерации. -2004. -№ 7. -С. 69.
4. Grimmer A.R. // Galvanotechnik. -2004. -95, № 12. -С. 3026—3027.
5. Zhang Xin-hui // J. Power Sourc. -2004. -28, № 1. -Р. 17, 18.
6. Коровин С.С., Бужин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы: Химия и технология. -М.: МИСиС. -2003. -Т. 3. -С. 376.
7. Zhu Jianhua, Dalal Vikram L., Ring M.A. // J. Non - Cryst. Solids. -2004. -338-340. -Р. 651—654.
8. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // Электрохимия. -1972. -8, № 7. -С. 955—972.
9. Кобозев Н.И. // Журн. физ. химии. -1952. -26, № 1. -С. 112—135.
10. Кобозев Н.И. // Там же. -1952. -26, № 3. -С. 438—451.
11. Воротынец В.М., Балабанов В.В., Абдраханов Р.Р. // Высокочистые вещества. -1991. -№ 6. -С. 121—128.
12. Сперанская У.Ф. // Электрохимия. -1967. -3, № 10. -С. 1212—1213.
13. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. -М.: Наука, 1974.
14. Резников Р.С., Сельдяков Ю.П. Промышленные полупроводниковые детекторы. -М.: Атомиздат, 1975.
15. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. -Л.: Химия, 1969.
16. Пат. UA № 70405, МПК (2012) C25C 1/00, C01B 6/00. -Опубл. 11.06. 2012; Бюл. № 11.
17. Milazzo G., Caroli S. Tables of Standard Electrode Potentials. -New York; Brisbane; Toronto: Jhon Wiley and Sons, 1978.
18. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода. -М.: Наука, 1988.
19. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
20. Тананаев М.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.

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

Поступила 30.09.2014