

11. Коршунов В.Н. // Электрохимия. -1995. -1, № 10. -С. 1122—1136.
12. Wakkad S.E.S.El., Hieling A. // Phys. Chem. -1953. -57, № 2. -Р. 203—206.
13. Васильев В.В., Шорохова В.И., Кованова С.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 7. -С. 1006—1011.
14. Sulima O.V., Bett A.W., Wagner J. // Electrochem. Sos. -2000. -147, № 5. -Р. 1910—1914.
15. Fisher C.W., Leslie N. // J. Vac. Sci. Technol. -1976. -13, № 1. -Р. 59—63.
16. Справочник по электрохимии / Ред. А.М. Сухотин. -Л.: Химия, 1981.
17. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. -М.: Мир, 1971.
18. Справочник по растворимости / Под. ред В.В. Кафарава. -Л.: Наука, 1969. -Т. III, кн. II.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 14.02.2007

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, А.В.Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова

ЕЛЕКТРОХІМІЯ МОЛІБДЕНУ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ РОЗПЛАВАХ

Досліджено електрохімічну поведінку молібдену в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду, встановлено склад і структуру комплексів молібдену, що утворюються при електрохімічному розчиненні металу в даних розплавах. Показано, що відновлення комплексних сполук, що утворилися під час анодного розчинення молібдену в змішаних розплавах карбамід— NH_4Cl та ацетамід— NH_4Cl , відбувається за різними механізмами. Розроблено спосіб електрохімічного полірування поверхні молібдену.

Інтенсивний розвиток сучасної науки і техніки в останні роки призвів до росту видобутку і споживання тугоплавких металів. Без застосування цих металів неможливий прогрес у ряді галузей науки і техніки — технічній фізиці, електроніці, в авіаційній, космічній і хімічній промисловостях, металургії і медицині. Тугоплавкі метали, зокрема молібден, жароміцні, жаростійкі та тверді, а при малих домішках вуглецю, кисню, азоту — пластичні. Через високу вартість цих металів у практиці намітилася тенденція заміни виробів з компактних металів деталями з гальванічно осадженими покриттями з них. Застосування гальванопокриттів тугоплавких металів є одним з найбільш поширених методів захисту виробів від корозії, підвищення їх зносостійкості, електропровідності, жароміцності, поверхневої твердості.

Електродний потенціал молібдену в водних електролітах має більш негативні значення, ніж потенціал водороду, тому електрохімічне виділення металу з водних розчинів практично неможливе. Використання йонних розплавів усуває недоліки водних розчинів, оскільки при електрохімічному виділенні молібдену з розплавлених середовищ відсутні електрохімічні обмеження. Тому велику кількість публікацій як в нашій країні, так і за кордоном присвячено дослідженню електрохімічної поведінки молібдену в високотемпературних йонних розплавлених електролітах. Електрохімічне виділен-

ня молібдену та молібденових покриттів здійснюються з декількох типів високотемпературних розплавлених електролітів — галогенідних (хлоридних та фторидних), галогенідно-оксидних, розплавів на основі вольфраматів та молібдатів, фосфатів, боратів та силікатів лужних і лужно-земельних металів. Використання галогенідних розплавів дозволяє осаджувати найбільш чистий метал на Мо-підложку, а при використанні галогенідно-оксидних та оксидних розплавів стає можливим осаджувати метал на різні матеріали, в тому числі на залізо та сталь. Незважаючи на велику кількість робіт, поки ще немає одностайної думки щодо механізму електроосадження металу.

Ціль даної роботи полягає у визначенні особливостей електрохімічної поведінки молібдену в низькотемпературних йон-органічних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду.

Електрохімічну поведінку молібдену в карбамідних та ацетамідних розплавах вивчали методом циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості робочого електроду використовували молібденовий дріт із поверхнею $6.7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, в якості допоміжного — платинову пластину розміром 3.12 см^2 , в якості електроду порівняння — Ag/Ag^+ . Експерименти проводили при температурі $80\text{—}140^\circ\text{C}$.

Склад і структуру комплексних сполук моліб-

© С.А. Кочетова, А.В.Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова, 2007

дену в процесі анодного розчинення металу в широкому діапазоні щільностей струму визначали методом електронної спектроскопії поглинання за допомогою спектрофотометра Specord UV-VIS. Швидкоохолоджені розплави досліджували методом ІЧ-спектроскопії на приладі Specord-M 80. Ступінь окиснення молібдену встановлювали гравіметричним і спектроскопічними методами. Карбамід, ацетамід, хлорид амонію та їх суміші сушили під вакуумом при 70–80 °С. Для досліджень використовували розплавлені карбамід, евтектичну суміш карбамід—NH₄Cl (16.8 % мол.), ацетамід та евтектичну суміш ацетамід—NH₄Cl (11.3 % мас.).

На рис. 1, *a* представлено циклічну вольтамперограму молібденового електроду в розплавленому індивідуальному карбаміді. З аналізу одержаної поляризаційної кривої випливає, що метал електрохімічно розчинюється в розплавленому карбаміді, процес розчинення молібдену відбувається без пасивації. Згідно з даними гравіметричного методу аналізу, при електрохімічному розчиненні в розплавленому карбаміді молібден переходить в розплав у вигляді шестивалентних йонів.

Електронні спектри поглинання знімали під час анодного розчинення Мо в карбамідному розплаві при щільностях струму $j = 5\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$. На ЕСП зафіксовані смуги переносу заряду при 28000, 33000, 38000 cm^{-1} , які характеризують утворення ізоціанатних октаедричних комплексів типу $[\text{Mo}(\text{NCO})_6]$. Для підтвердження одержаних результатів були зняті інфрачервоні спектри швидкоохолодженого розплаву карбаміду після електролізу. В ІЧ-спектрах зафіксовані характерні частоти коливань NCO-групи: $\nu_{as}(\text{NCO}) = 2200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{NCO}) = 1332 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma(\text{NCO}) = 625 \text{ cm}^{-1}$ та частоти коливань зв'язків

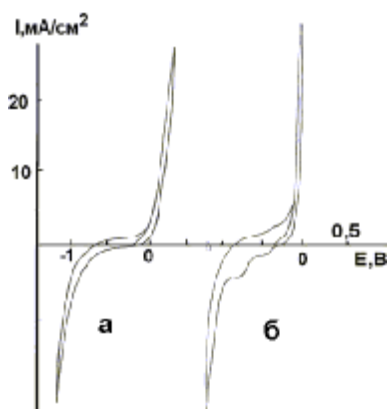


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми молібденового електроду в розплавленому карбаміді (*a*) та розплаві карбамід—NH₄Cl (*б*). $T = 120\text{--}140 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, електрод порівняння — Ag/Ag⁺.

зків C–O та C–N у молекулі карбаміду. Дані ІЧ-спектрів підтверджують утворення ізоціанатних комплексів $[\text{Mo}(\text{NCO})_6]$. Таким чином, проаналізувавши сукупність експериментальних даних, ми показали, що молібден анодно розчинюється в карбамідному розплаві з утворенням йонів вищого ступеня окиснення молібдену — Мо (VI) у вигляді комплексів типу $[\text{Mo}(\text{NCO})_6]$.

Форма катодної частини вольтамперограми молібденового електроду в розплавленому карбаміді (рис. 1, *a*), свідчить про те, що утворена комплексна сполука не є електрохімічно активною, тому що відновлення йонів Мо на циклограмі не спостерігається.

На рис. 1, *б* наведено цикловольтамперограму молібденового електроду, зняту в евтектичному розплаві карбамід—NH₄Cl, аналіз якої показує, що метал електрохімічно розчинюється. Анодне розчинення молібдену відбувається без пасивації. За даними гравіметричного аналізу встановлено, що при електрохімічному розчиненні молібден також, як і в розплавленому індивідуальному карбаміді, переходить у розплав у вигляді йонів Мо (VI).

Для підтвердження утворення в розплаві карбамід—NH₄Cl йонів Мо (VI) проводився комплекс спектроскопічних досліджень. Отримані ЕСП при анодному розчиненні Мо в карбамід-хлоридному розплаві характеризуються полосами переносу заряду при 27000, 32000, 37000 cm^{-1} . За даними електронних спектрів та при порівнянні їх з літературними, можна зробити висновок, що при електрохімічному розчиненні в розплаві карбамід—NH₄Cl молібден переходить у розплав у вигляді йонів Мо (VI), аналогічно розчиненню в карбамідному розплаві. При цьому в розплаві утворюються квазіоктаедричні змішані комплекси металу типу $[\text{MoCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^{2+}$. Одержані результати були підтверджені ІЧ-спектрами швидкоохолоджених розплавів. На спектрі зафіксовані частоти коливань зв'язків $\nu(\text{Mo-Cl}) = 340 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mo-N}) = 485 \text{ cm}^{-1}$, а також зменшення частоти валентного зв'язку C–N до 1405 cm^{-1} .

Відновлення йонів молібдену (VI), як впливає з рис. 1, *б*, проходить ступінчасто в два етапи. Виходячи з форми кривих, ми припустили, що обидва процеси відповідають однаковій кількості електронів, які приймають участь у процесі розряду. Для визначення ступеня окиснення проміжної сполуки проводили стаціонарний електроліз при потенціалі -0.58 В протягом 1.5 год для накопичення сполуки в розплаві. Потім проводили дослідження розплаву методом електронної спектроскопії. На електронних спектрах зафіксовані частоти коливань при 23200, 18300, 14500 cm^{-1} , що, згідно з літератур-

ними даними, відповідає утворенню комплексної сполуки Мо (III) у вигляді змішаного комплексу $[\text{Mo}(\text{КА})_2\text{Cl}_4]^-$. Таким чином, відновлення йонів Мо (VI) відбувається ступінчасто через утворення молибдену (III). Можна припустити, що подальше відновлення Мо (III) проходить до металу, оскільки нахили першої та другої хвиль приблизно однакові. Внаслідок електролізу були одержані гальванічні осадки на міді з характерним металевим блиском, добре зчеплені з основою. Однак рентгенофазовий аналіз показав, що вміст чистого металу в катодному осаді невеликий (приблизно 5—7%), основну частину осаду складають оксигалогенідні сполуки нижчих ступенів окиснення молибдену. На рис. 2 показана мікроструктура молибденового покриття, отриманого з розплаву карбамід— NH_4Cl на підложці з Cu. З наведених мікрофотографій видно, що частки металу щільно оточені нерозчинними солями.

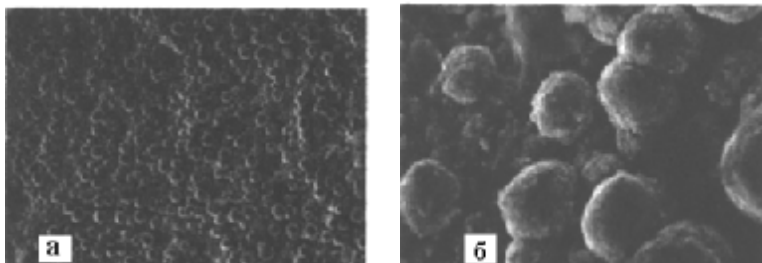


Рис. 2. Мікрофотографії молибденового покриття, осадженого на мідній підложці з розплаву карбамід— NH_4Cl .

На рис. 3, а представлена циклічна вольтамперограма молибденового електроду, яку знімали в розплаві ацетаміду при 100°C . Аналіз анодної частини вольтамперограми свідчить про те, що Мо розчиняється в розплаві без пасивації. За допомогою гравіметричного аналізу було встановлено, що при електрохімічному розчиненні метал переходить в розплав у вигляді йонів Мо (VI).

За даними ЕСП, при анодному розчиненні Мо в розплавленому ацетаміді ($j = 10\text{—}100 \text{ mA/cm}^2$) зафіксовані смуги переносу заряду з кисню на Me при 32000 та 36000 cm^{-1} , які можна віднести до переходів: $1t_{1g}(\pi) \rightarrow 2t_{2g}(\pi^*)$ та $2t_{1u}(\pi + \sigma) \rightarrow 2t_{2g}(\pi^*)$. В ІЧ-спектрах “швидкоохолоджених” розплавів зафіксовано зменшення частоти валентного зв'язку $\nu(\text{C—O})$ з 1660 cm^{-1} (індивідуальний ацетамід) до 1640 cm^{-1} , а також зафіксовані частоти коливань $\nu(\text{Mo—O})$ — 630 cm^{-1} , $\sigma(\text{O—Mo—O})$ — 420 cm^{-1} . Сукупність даних, отриманих за допомогою ЕСП та ІЧ-спектроскопії, свідчить про те, що при анодному розчиненні Мо в розплавленому ацетаміді утворюється імідний комплекс типу $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CONH})_6]$.

Нейтральний комплекс, що утворюється, не відновлюється на електроді, на що вказує форма катодної гілки циклограми. На ній відсутні будь-які ефекти, що відображають перебіг електродної реакції.

Додавання NH_4Cl до розплаву ацетаміду змінює форму циклічної вольтамперограми молибденового електроду. Через зростання електропровідності розплаву кут нахилу анодної кривої суттєво збільшується (рис. 3, б). Розчинення металу протікає без будь-яких обмежень. Але після 3—4 зйомок на анодній частині циклограми з'являється хвиля, що відображає пасивацію молибденового електроду, яка росте з часом. Гравіметричний метод аналізу показує, що в розплаві ацетамід— NH_4Cl також, як і в чистому ацетаміді, при електрохімічному розчиненні металу утворюються йони Мо (VI). На електронних спектрах, які знімали в процесі анодного розчинення молибдену в розплаві ацетамід— NH_4Cl при щільностях струму $j = 10\text{—}100 \text{ mA/cm}^2$

були зафіксовані смуги переносу заряду при 32000 , 36000 , 26000 і 30000 cm^{-1} та на ІЧ-спектрах швидко “загартованих” розплавів частоти коливань $\nu(\text{Mo—O})$ — 620 , $\sigma(\text{O—Mo—O})$ — 415 та $\nu(\text{Mo—Cl})$ — 365 cm^{-1} . Дані ЕСП та ІЧ-спектроскопії свідчать про те, що при анодному розчиненні Мо в розплаві ацетамід— NH_4Cl утворюються змішані хлоридно-імідні комплекси типу $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH})_2]$.

Процесу відновлення комплексу, що утворився в розплаві після розчинення молибдену, відповідає хвиля на катодній гілці циклограми. Розшифровка катодної частини циклічних вольт-амперних кривих проводилася загально-

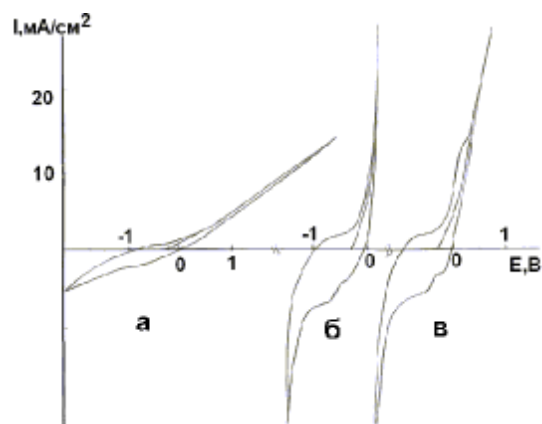


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми молибденового електроду в розплавленому ацетаміді (а) та розплаві ацетамід— NH_4Cl : б — перша зйомка циклограми, в — після поляризації 4 циклів. $T = 80\text{—}100^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ V/s}$, електрод порівняння — Ag/Ag^+ .

прийнятим способом. Графіки у координатах $E - \lg(i/i_d - i)$ являють собою прямі лінії, а в координатах $E - \lg(i_d - i)$ вони значно відхиляються від прямої. Таким чином, експериментальні вольт-амперні залежності краще описуються рівнянням Гейровського-Ільковича. Розшифровка одержаних даних у полулогарифмічних координатах показала, що хвиля відновлення відповідає одноелектронному процесу. Значення предлогарифмічного коефіцієнту для температури 80 °С становить $2.3RT/nF = 0.069$, розраховане значення тангенсу кута нахилу прямої в координатах $E - \lg(i/i_d - i)$ дорівнює 0.072.

Для підтвердження цього результату на платиновому електроді проводився накопичувальний електроліз на протязі двох годин. Зняті електронні спектри зафіксували смуги переносу заряду при 25600 та 23800 cm^{-1} , що за літературними даними відповідає утворенню йонів Мо (V) у вигляді $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CONH})_6]^+$. Подальшого відновлення комплексу Мо (V) на циклограмі не спостерігається. Вірогідно, сполука Мо (V) малорозчинна та пасивує поверхню молибденового електроду, в цьому разі подальше відновлення Мо (V) може зовсім не відбуватися чи відбуватися при значно негативних потенціалах за межею потенціалу катодного розряду фону. Але після тривалого електролізу на поверхні катоду не було виявлено утворення будь-якого осаду.

На основі проведених досліджень був розроблений спосіб електрохімічного полірування поверхні молибдену. Карбамідні розплави не можуть бути використані для електрополірування молибдену, тому що внаслідок великої швидкості розчинення мають місце значні витрати металу. На відміну від карбамідних розплавів, в ацетамід-хлоридному розплавленому електроліті, як вже було зазначено, при зйомці декількох циклів вольт-амперної кривої спостерігається пасивація поверхні молибдену, що і дає змогу електрохімічно відполірувати метал. При цьому застосування ацетамідвмісного розплаву в якості розчинника, в порівнянні з карбамідним, дозволяє знизити температуру процесу та електропровідність робочого розплаву, що приводить до зменшення швидкості розчинення металу, завдяки чому витрати молибдену під час електрополірування значно зменшуються.

Для обробки поверхні молибдену та його сплавів використовували евтектичний розплав ацетамід (88.7 % мас.) — NH_4Cl . Для додаткового зменшен-

ня швидкості обробки металу та підвищення ступеня блиску поверхні молибдену застосовували поверхнево-активну речовину у кількості 1.5—2.0 % мас. Електрополірування молибдену проводили у відкритій ванні реверсивним струмом ($j = 200\text{—}400 \text{ A/m}^2$) протягом 5 хв електролізу. Клас чистоти поверхні при цьому збільшується на три порядки, а блиск досягає 85 %. Якість поверхні Мо після електрохімічного полірування відповідає всім вимогам, що висуваються до полірованої поверхні.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение молибдена в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида, определены состав и структура комплексов молибдена, образующихся при электрохимическом растворении металла в данных расплавах. Показано, что восстановление комплексных соединений, образовавшихся при анодном растворении молибдена в смешанных расплавах карбамид— NH_4Cl и ацетамид— NH_4Cl , происходит по разным механизмам. Разработан способ электрохимического полирования поверхности молибдена.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of molybdenum in low-temperature melts on the basis of a carbamide and acetamide is investigated, the composition and structure of complexes of the molybdenum which formed at electrochemical dissolution of metal in this melts are certain. Reduction of the complex connections which have formed at anode dissolution Mo in mixed carbamide— NH_4Cl and acetamide— NH_4Cl melts is shown, that, occurs on different mechanisms. The method of electrochemical polishing of a surface of molybdenum is developed.

1. *Барабощкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. -М.: Наука, 1976.
2. *Шурдумов Б.К., Каров Е.Г., Шурдумов Г.К.* Химия и технология молибдена и вольфрама. -Нальчик: Металлургия, 1971. -Вып. 1. -С. 87.
3. *Васько А.Т., Ковач С.К.* Электрохимия тугоплавких металлов. -Киев: Наук. думка, 1983.
4. *Буряк Н.И., Бандур В.А., Безарошвили Л.Р., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 3-4. -С. 231—235.
5. *Мальшев В.В., Новоселова И.А., Шаповал В.И.* // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**. -С. 1233.
6. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
7. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.