

А. ДӘУЛЕТБАЙ, М. К. НАУРЫЗБАЕВ, Л. К. ҚҰДРЕЕВА

(Әл-Фараби Қазақ ұлттық университеті химия факультеті, Алматы, Қазақстан)

СУСЫЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ МОЛИБДЕННІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУ ҮРДІСТЕРІ

Аннотация. Қын балқитын металдар аса жоғары температураға төзімді, берік қасиетке ие, сонымен қатар құрамындағы көміртек, оттек және азоттың төмен мөлшерінде жоғары серпімділікке ие. Олар осы заманғы ғылым мен техникада өте маңызды. Гальваникалық қаптамаларда молибденнің қолданылуы материалдардың бетін коррозиядан қорғаудың тамаша әдістемесі болып табылады.

Тірек сөздер: металл, температура, қасиет, құрам, қолдану.

Ключевые слова: металл, температура, свойства, состав, использование.

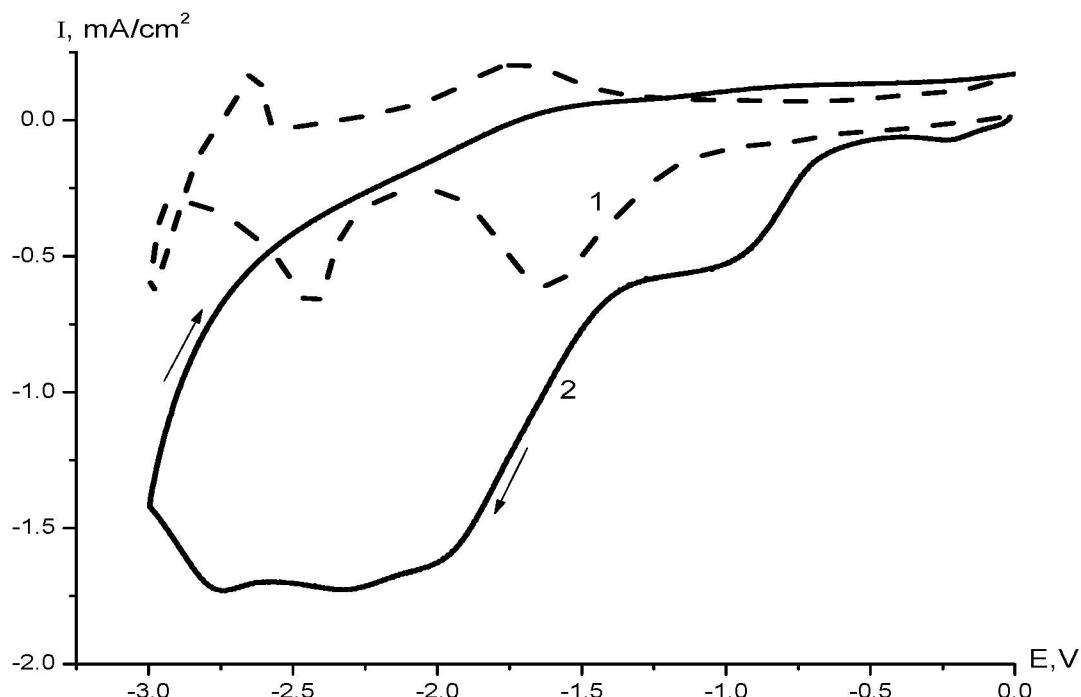
Keywords: metal, temperature, properties, composition, use.

Қыын балқытын металдардың электрототықсыздануы туралы көптеген пікірлер бар. Әдебиетте кейбір зерттеушілердің пікірі бойынша [1], катодта оксидті қатты (тотықтар және құрыш) қосылыштардың қалыптасуы (түзілу) қыын балқытын металдардың (молибденді қамтиды) электрохимиялық сипаттамаларының негізгі белгісі болып табылады. Басқа бір әдебиеттерде [2], бұндай қантамалардың түзілуі қыын балқытын металл ион полимерленуінің алғашқы электрохимиялық нәтижесі деп айтылған. Тотықсыздандыруға мұндай немесе басқаша қалыптасуларды алдын ала қабылдау туралы шешім жасау қыын. Дегенмен, алғашқы электрон қосылғаннан немесе полимерлену басталғаннан кейін алғашқы көп зарядты белсенді күй қалыптасуы сөсіз. Бұл жағдай сулы ерітінділердегі зерттеулермен ұқсас. Авторлардың көзқарасы бойынша, металл балқымалары мен сусыз ерітінділерде сілтілік металдар тотықсызданған күйдің тұрақтандырығыштық ролін атқарады. Ал сулы ерітінділерде бұл сутекке байланысты. Катодта құрамы оттекті қатты қосылыс түзіледі, бірақ мұндай ұсынылған механизмін күмәнді болып көрінеді.

Көп жылдар бұрын көптеген зерттеушілер молибденді электротұндыру үрдістерін жүргізді, бірақ олар қанағаттандырлық нәтижеге қол жеткізе алмады. Сусыз электролиттен (молибден тұздарының балқымаларына) металдық молибденді электротұндыру [3, 4] әдебиеттерде зерттелінген.

Соңғы жылдардан бері, әр түрлі салаларға қолдану үшін сусыз ерітінділер кең көлемде зерттелуде. Кейбір сусыз ерітінділер химиялық синтез [5, 6], металдарды электротұндыру [7-9], химиялық тұракты тоқ көздерінің электролиті [8], құшті конденсатор [10, 11] ретінде қолданылады. Көптеген зерттеушілердің молибденді темір тобындағы металдармен бірлікте тұндыру жұмыстары жетістікке жеткен [12-15]. Сулы жүйелерден молибденнің өзін электрохимиялық тұндыру мүмкін емес, себебі сулы жүйелерде молибден ионы OH^- ионымен бірден кешенді қосылыс түзеді [16-19]. Су – диметилсульфоксид жүйесінің қасиеттері көптеген зерттеушілердің енбектеріне арқау болды [20-23]. Бірақ ДМСО ерітіндісі қыын балқытын металдарды электрохимиялық тұндыру үшін орта

Никель электродын қолданып $1\text{M LiCl} + 0,01\text{M}$ аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен поляризациялық қисықтар түсірілді (1-сурет). Бұл циклдік поляризациялық қыықта үлкенди – кішілі бес (шамамен -0,25В; -1В; -1,95В; -2,3В; -2,75В) тотықсыздану шындары 0-ден -3 В-қа дейінгі циклдік аралықта тіркеледі. Тек фондық электролиттің (LiCl/DMCO) поляризациялық қисығымен фондық электролит қатысындағы аммоний молибдаты ($\text{LiCl}/\text{DMCO}/(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) ерітіндісінен алынған поляризациялық қисықты салыстырғанда тотықсыздану шындары потенциалдың он шамаларына қарай жылжитындығын байқауға болады (1-сурет).



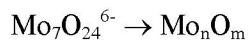
1-сурет – 1M LiCl ДМСО ерітіндісі (1) мен $1\text{M LiCl} + 0,01\text{M}$ аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінің (2) поляризациялық қисықтары, потенциал берілу жылдамдығы 50 мВ/с

Бірақ, потенциалдың электртерістілігі жоғары аймағында тым бійк шың пайда болады. ДМСО-ның тотықсыздануы үшін 1-суреттегі 1-қисықта алғашқы тотықсыздану (1,65 В) шынымен 2-суреттегі 2-қисықта үшінші тотықсыздану (-1,95 В) шыны сәйкес келеді. Дегенмен, 1-суреттегі 2-қисықта тотықсыздану шынның шамасы жоғары, себебі ерітінді құрамы әр түрлі болуына байланысты. Мысалы, ерітіндідегі аммоний молибдат иондарының тотықсыздану үрдісі жүруі мүмкін. Соған байланысты бұл аймақта молибденнің жоғары валентті оксидтері түзілуі мүмкін, әрі соңғы басқыштарда (2,3 В, -2,75 В) жаңа фаза немесе дендриттердің өсу үрдісі жүруі де мүмкін. Бұл болжамды 1-кестедегі шағын рентгенфлуоресцентті талдау (Portable XRF Innovex Alpha 200S) құрылғысы көмегімен алынған сандық мәліметтер нақтылай түседі. Себебі, потенциалдың терістілігі жоғарлаған сайын алынған қаптаманың құрамындағы молибденнің % үлесі жоғарлайды.

1-кесте – 1M LiCl + 0,01M $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ДМСО ерітіндісіндегі молибдаттың никель төсемесінде тотықсызданған молибденнің % үлесі

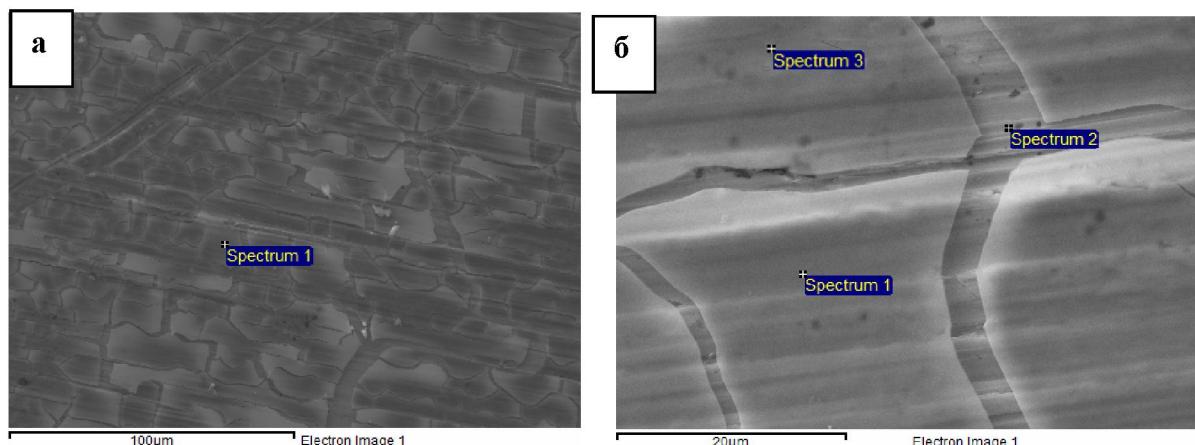
-E [В]	0,50	0,75	1,00	1,30	1,50	2,00	2,50
0,01M	0,00	0,10	0,15	0,19	0,25	0,35	0,50

Бұл жағдай қайтымсыз, себебі, поляризациялық қисықтың тотығу аймағында ешқандай шың тіркелмеген. Дегенмен, өте кішкене тотығу шындары -2,6 В және -1,65 В тіркеледі, бірақ бұл тотықсызданған ДМСО өнімдерінің тотығу үрдістері болуы мүмкін, себебі, бұл тотығу шындары ДМСО-ның тотығу (1-сурет 1-қисық) өнімдеріне сәйкес келеді. Электролит ерітіндісінде төмендегі үрдістер жүруі мүмкін.

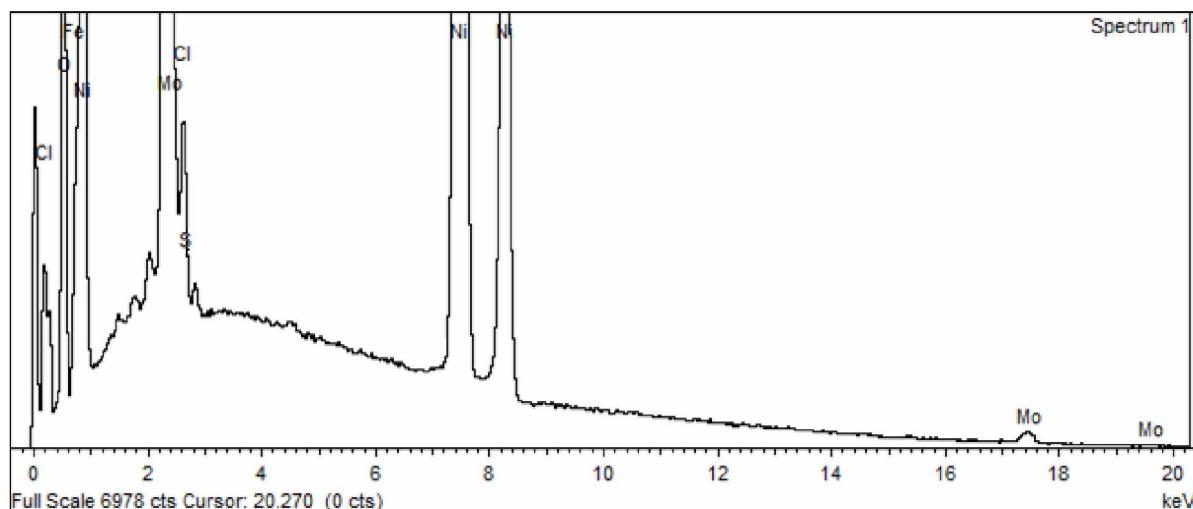


Алынған қаптамалардың сипаттамасы

1M LiCl + 0,01M аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен үлгі дайындалып алынды. Алынған үлгілердің СЭМ микрофото суреттері мен рентген талдау спектрлері алынып, талдау жасалды. Темір тобындағы элементтер сулы ерітінділерде бірге болған жағдайда молибденнің тотықсыздану потенциал аумағы -0,913 В болып келеді. -1,2 В-та 20 минут бойы үздіксіз потенциостатикалық электрототықсыздандыру арқылы сары-жасыл түсті никель электродында алынған үлгінің микросуреті мен рентген спектрі 2a, б және 3-суретте көрсетілгендей. Түзілген кластерлер біртекті болғанмен, қабыршақтанып, жарғышақтанып түзілетіндігін байқауға болады.



2-сурет – Тұрақты -1,2 В потенциалда никель төсемесінде тұнған кластерлердің СЭМ микро суреттері а, б, 1M LiCl + 0,01M молибдат ерітіндісі



3-сурет – сусызы1M LiCl + 0,01M аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен алынған
кластерлердің никель төсемесіндегі рентген спектрі

2-кесте – Сусызы1M LiCl + 0,01M аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен алынған кластерлердің EDS нәтижелері

Элементтер(%)	C	O	Cl	Mo	Ni	Жалпы
Спектр 1	6,08	6,57	0,18	8,78	78,39	100,00
Спектр 2	7,13	0,96	0,10	0,65	91,16	100,00
Спектр 3	5,98	6,30	0,21	9,08	78,43	100,00
Орташасы	6,61	3,76	0,14	4,71	84,78	100,00

Атап айтар болсақ, 2б-суретте электрод бетіне қапталған қаптама бетінің 3 (спектр 1, 2, 3) нүктесі түсірілді. Бұл нүктелердегі молибденнің мөлшері шамамен 8,78; 0,65; 9,08% массалық улесті құрайды (2-кесте). Мұнда да оттегінің мәлім мөлшердегі улесі, алынған кластерлердің молибден және молибден оксидті кластер екенінен дәлелдейді. Ондағы хлор мен күкірттің аз мөлшерде болуы фондық электролит пен ДМСО-ның ыдырау өнімдері болса керек. Қорыта айтқанда, алынған рентген спектрі мен EDS нәтижелері алынған қаптаманың құрамында молибден бар екендігін дәлелдейді.

Қорытындылай келсек, никель электродын қолдана отырып ДМСО ерітіндісінен молибден немесе молибден оксидті қосылысын алу жақсы нәтиже берді. ДМСО ерітіндісінің өзіне тән электрохимиялық ерекшеліктерінен басқа арзандығы мен улылығының төмендігімен ерекшеленетін реагент. Алынған қабыршақты кластерлердің түсіне негізделгенде құрамында оттек бар кластер екендігін де болжаяуға болады. Кластерлердің электрохимиялық қалыптасу барысында ерітіндінің құрамындағы иондар қаптама құрамына енеді (протондар, литий және аммоний иондары). ДМСО ерітіндісінде молибден немесе молибден оксидінің электрохимиялық тұнуы электртерістілігі неғұрлым жоғары потенциалда жүреді және ол ең алғаш рет алынып отыр. Электрод бетінде тым аз мөлшерде сутектің бөлінуі жүрі мүмкін және соған байланысты сутек протондарының әсерінен сары жасыл түсті молибден оксидті қаптама болуы мүмкін. Молибденің электрохимиялық тұнуы кезінде молибден оксидің бірге түзілетіндігін аппараттық деректер (спектроскопиялық) мен электрохимиялық зерттеулер сипаттайды. Яғни СЭМ микрофото суреттері мен EDS нәтижелері ДМСО ерітінділерінен молибден немесе молибден оксидті қосылыстардың түзілетінін дәлелдейді.

ӘДЕБИЕТ

1 Campbell T. T. Electrodeposition of Molybdenum, J. Electrochem. Soc., U.S. Bureau of Mines, Albany: Oregon, 1959, Feb. Vol. 106, issue 2. P. 119-122.

2 Meredith R.E., Campbell T.T. Electrodeposition studies of molybdenum, tungsten, and vanadium in organic solvents. Technical Report. 1962, Nov 01. P. 35.

- 3 Holbrey J. Seddon K. Ionic liqui. Clean Prod. Proc. 1999, July. Vol. 1. P. 223-236.
4 Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chem Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071-2083.
5 Endres F. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors. Chemphyschem. Germany, 2002, Feb. Vol. 3. P. 144-154.
6 Lin Y., Wen Sun I. Electrodeposition zinc from a Lewis acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. Electrochim Acta. 1999, Apr. Vol. 44. P. 2771-2777.
7 Takahashi S., Koura N., Kohara S., Saboungi M., Curtiss L. Technological and scientific issues of room-temperature molten salts. Plasmas Ions. 1999. Vol. 2. P. 91-105.
8 Brennecke J., Magin E. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. AIChE. 2001. Vol. 47. P. 2384-2389.
9 Ue M., Takeda M., Toriumi A., Kominato A., Hagiwara R., Ito Y. Application of low viscosity ionic liquid to the electrolyte of double-layer capacitors. Electrochim Soc. 2003. Vol. 150. P. 499.
10 Balducci A., Bardi U., Caporali S., Mastragostino M., Soavi F. Ionic liquids for hybrid supercapacitors. Electrochim Commun. 2004. Vol. 6. P. 566-570.
11 Bernede J.C., Pouzet J., Alaoui Z.K. Preparation and characterization of molybdenum diselenide thin films. Appl. Phys. 1990, Apr. Vol. 51. P. 155-159.
12 Castro R.J., Cabrera C.R. Silver Photoelectrodeposition at p-MoSe₂. Langmuir, 1995. Vol. 11. P. 1375.
13 Haruo N., Naboru W., Yoshimiro H., Yoshinori S. Non-stoichiometry and structure of molybdenum diselenide // Mater. Res. Bull. 1996, June. Vol. 31. P. 647-655.
14 Chandra S., Singh D.P., Srivastava P.C., Sahu S.N. Electrodeposited semiconducting molybdenum selenide film (optical, electrical and photoelectrochemical solar cells studies. Phys. D: Appl. Phys. (U.K.). 1984. Vol. 17. P. 2125.
15 Booth H., Merlub-Sobel M. Electrodeposition of metals from anhydrous ammonia. Phys Chem Lett. 1931. Vol. 35. P. 3303.
16 Kenttamaa J., Lindberg J.J., Volumres and heats of mixing of Dimethyl Sulfoxide. Suomen Kem. 1960. Vol. 33. P. 32.
17 Cowie J.M.G., Toporowski P. M. Association in the binary liquid system dimethyl sulphoxide – water. Can. J. Chem. 1961, Nov. Vol. 39. P. 2240-2243.
18 Lebel R.G., Goring Density D.A.I., Viscosity, Refractive Index, and hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide. J. Chem. Eng. Data. 1962, Jan. Vol. 7. P. 100-101.
19 Roshkovskii G.V., Ovchinnikova R.A., Penkina N.V., Viscosity and density of the water dimethylsulfoxide. Zh. Prikl. Khim. 1982. Vol. 55, N 8. P. 1858-1860.
20 Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L. Volumetric properties of aqueous solutions of diethylsulfoxide at temperatures 195.15K to 343K15. J. Chem. Thermodyn. 2005, Aug. Vol. 37. P. 768-777.
21 Kuvancheva A.M. The electrochemical processes of separation of magnesium from dimethylsulfoxide solutions: Dis. ... chemical candidate science: 02.00.05. Almaty, 2003. P. 41-45.
22 Kozlova N.B. Electrochemical dissolution of molybdenum, tungsten and their alloys in aqueous and aqueous-organic solutions of electrolytes: Dis. ... chemical candidate science. Almaty, 2003. P. 15.
23 Vas'ko A.T., Kovach S.K. Electrochemistry of Refractory Metals (Tekhnika, Kiev, 1983) [in Russian].

Резюме

A. Даuletбай, М. К. Наурызбаев, Л. К. Кудреева

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии, Алматы, Казахстан)

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА РАСТВОРОВ БЕЗВОДНОГО ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Металлы, тяжело поддающиеся плавке при очень высокой температуре, имеющие при изгибе крепкое качество, в состав которых входит углерод, азот в настоящее время науке и технике очень актуальны.

Ключевые слова: металл, температура, свойства, состав, использование.

Summary

A. Dauletbai, M. K. Nauryzbayev, L. K. Kudreeva

(Al-Farabi Kazakh national university, faculty of chemistry, Almaty, Kazakhstan)

PROCESSES OF OXIDIZATION OF ELECTROCHEMICAL MOLYBDENUM OFSOLUTIONS OF WATERLESS DIMETILSULFIDOKSID

Metals heavily yielding to melting at a very high temperature having strong quality at a bend, a carbon enters in the complement of that, nitrogen presently very actual science and technique.

Keywords: metal, temperature, properties, composition, use.

Поступила 01.04.2014г.