

УДК 541.13; 541.13.7

БАЕШОВ А.Б., ИВАНОВ Н.С., ЖУРИНОВ М.Ж.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано электрохимическое поведение молибдена в сернокислых растворах потенциодинамическим методом. Изучено влияние скорости развертки потенциала, концентрации серной кислоты, температуры электролита и предварительной поляризации на участок активного растворения молибдена. При снятии циклических поляризационных кривых показано, что в катодном цикле не происходит обратного восстановления растворившегося молибдена.

Одной из важнейших научно-технических проблем современности является переработка отходов тугоплавких металлов. При этом практически все известные технологии основаны на высокотемпературном химическом растворении в концентрированных кислотах. Электрохимические методы позволяют проводить обработку отходов в мягких условиях, однако для их успешного практического внедрения необходимо проведение всесторонних исследований и в этой связи изучение электрохимического поведения молибдена в сернокислых растворах является актуальной задачей.

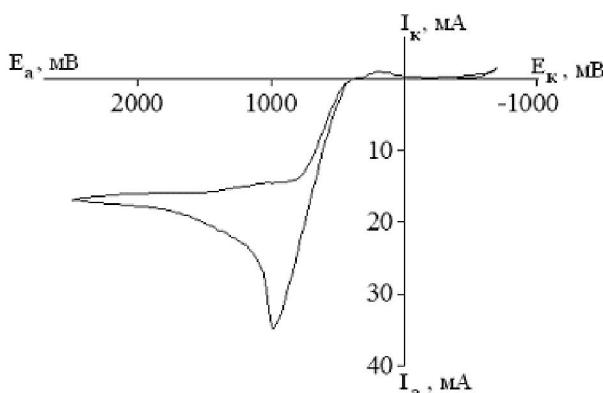
Снимались циклические анодно-катодные, катодно-анодные и анодные поляризационные кривые в растворах серной кислоты относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном KCl ($E=+0,203\text{ В}$). Стационарный потенциал молибдена в 1М растворе серной кислоты колеблется в пределах $+0,18-0,21\text{ В}$. На анодно-катодной поляризационной кривой, изображенной на рисунке 1, отмечается начало растворения молибдена при потенциале $0,37\text{ В}$ с максимумом при $1,01\text{ В}$ и далее наблюдается область растворения молибдена в транспассивном состоянии, т.е. через слой оксидной пленки, при этом выделения кислорода не происходит. На катодно-анодной поляризационной кривой происходят явления аналогичные описанным выше, однако максимум тока окисления ниже на $10,7\text{ mA}$, что может быть вызвано тормозящим влиянием гидрида металла, образующимся в катодном цикле.

Растворение молибдена протекает с образованием его кислородных соединений различной валентности, при этом на электроде наблюдается образование фиолетового осадка состава H_xMoO_n . При смещении потенциала в катодном направлении при потенциале $0,32\text{ В}$ наблюда-

ется катодный ток восстановления оксидной пленки и далее при потенциале $-0,52\text{ В}$ – выделение водорода, т.е. восстановления растворившегося молибдена не происходит.

Процессы, происходящие при анодном растворении молибдена, рассмотрены в ряде работ [1, 2]. В системе молибден-кислород известно пять индивидуальных окисных фаз: д-фаза MoO_2 , г-фаза $\text{MoO}_{2,75}$, в-фаза $\text{MoO}_{2,87}$, вг-фаза $\text{MoO}_{2,89}$, б-фаза MoO_3 . Кроме того, имеются еще промежуточные фазы: (б+вг)-фаза $\text{MoO}_{2,90}$ и (д+г)-фаза, соответствующая оксиду $\text{MoO}_{2,5}$.

В работе [3] авторы приходят в выводу, что пассивирующая пленка на молибдене состоит в основном из д-фазы MoO_2 , а не из г-фазы $\text{MoO}_{2,75}$, как указывалось в работах [1, 2]. Эти данные согласуются с результатами работ [4, 5], где показано, что именно реакция окисления MoO_2 до шестивалентного состояния определяет скорость анодного активирования этого металла, а не прямое окисление металлического молибдена до шестивалентного состояния. Таким образом, процесс анодного растворения молибдена тормозит-



$\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$, $t=25^\circ\text{C}$, $V=50 \text{ мВ/с}$

Рис. 1. Циклическая анодно-катодная поляризационная кривая молибденового электрода

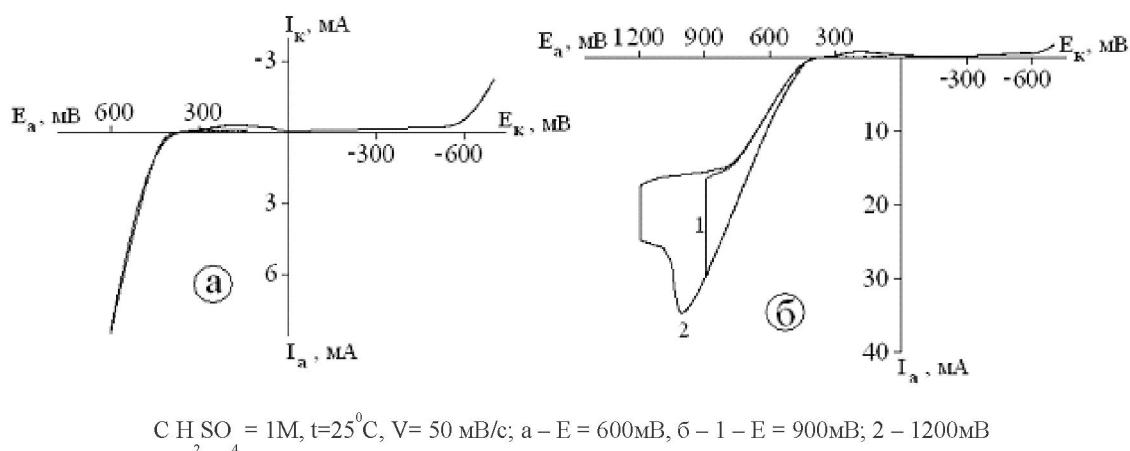


Рис. 2. Циклические анодно-катодные поляризационные кривые с промежуточным потенциостатическим электролизом

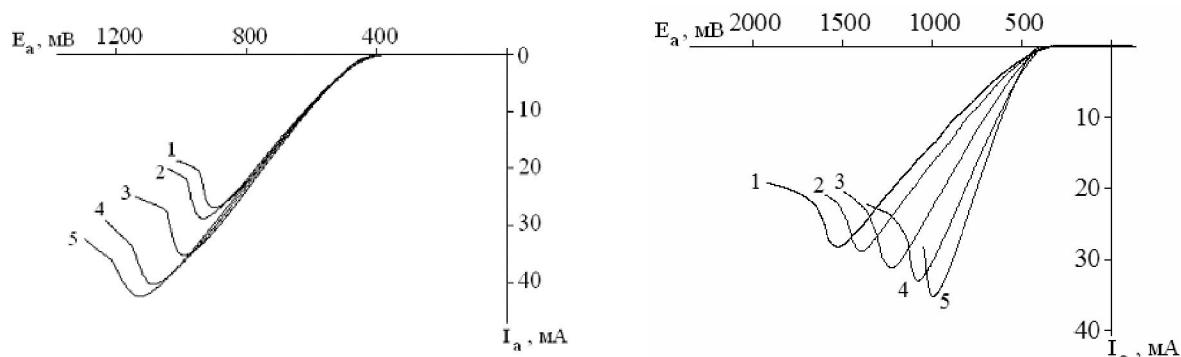
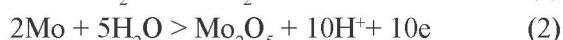


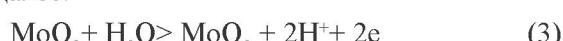
Рис. 3. Анодные поляризационные кривые молибденового электрода при разных скоростях развертки

ся вследствие образования сравнительно толстой пленки из плохо проводящих и труднорастворимых б- и (б+вг)-фаз [3].

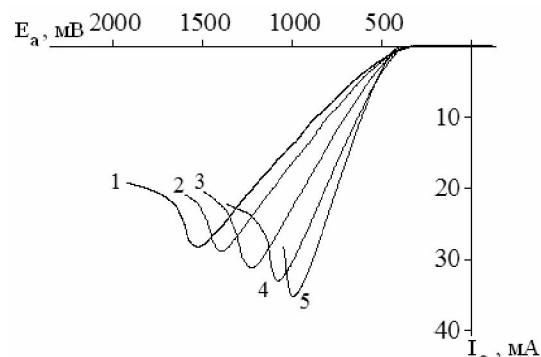
Авторы [6] изучали электрохимическое поведение молибдена в 1M серной кислоте и предположили, что окисление происходит по следующим реакциям:



В свою очередь, этот оксид может окисляться далее:



На рисунке 2 изображены циклические анодно-катодные поляризационные кривые с промежуточ-

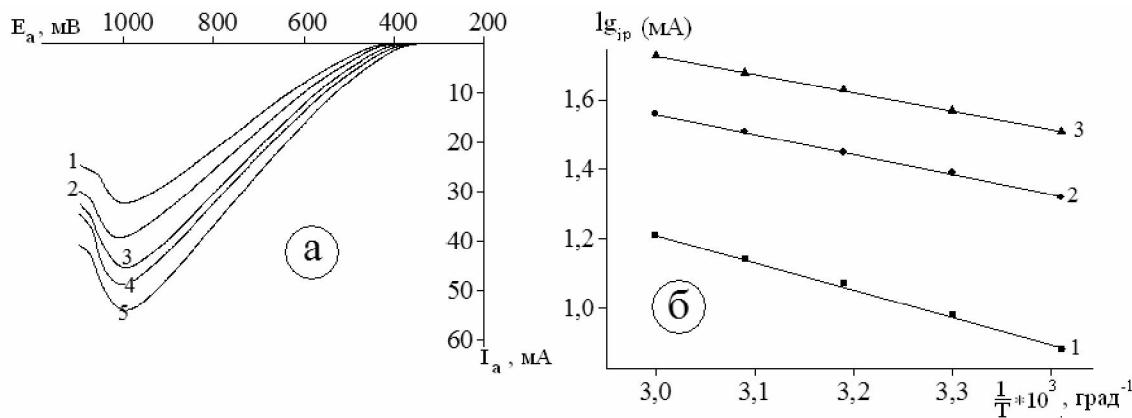


$t=25^\circ\text{C}$, $V=50\text{ mV/c}$; раствор $x\text{H}_2\text{SO}_4 + y\text{Na}_2\text{SO}_4$: 1 – 1M Na_2SO_4 ; 2 – 0,75M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,25\text{M H}_2\text{SO}_4$; 3 – 0,5M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$; 4 – 0,25M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,75\text{M H}_2\text{SO}_4$; 5 – 1M H_2SO_4

Рис. 4. Анодные поляризационные кривые молибденового электрода при разных концентрациях серной кислоты

жуточным потенциостатическим электролизом в течение 1 минуты при потенциалах +0,6В, +0,9В и +1,2В. Установлено, что при задержке потенциала на +0,6В падения тока практически не происходит, что свидетельствует о равенстве скоростей электрохимической стадии и последующего химического растворения продуктов электролиза. Потенциостатический электролиз при +0,9В и +1,2В сопровождается падением тока с 30mA до 16,5mA и с 25mA до 17mA соответственно. Таким образом, пассивация электрода вызывается не только оксидной пленкой, но и нерастворимыми продуктами электролиза.

Далее исследовался участок активного растворения молибдена в интервале потенциалов от +0,38В до +1,2В. Изучено влияние скорости



$\text{C } \text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$, $V = 50 \text{ mV/c}$; $a - t, ^\circ\text{C}$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; $b - \Delta E, \text{ мВ}$: 1 – 400; 2 – 600; 3 – 800
Рисунок 5 – а – Анодные поляризационные кривые молибденового электрода при разных температурах раствора;
б – зависимость логарифма тока от $1/T$ при различных перенапряжениях

развертки потенциала на ход анодных кривых в 1M растворе серной кислоты.

Как видно из рисунка 3, с увеличением скорости развертки максимум тока окисления молибдена возрастает, а потенциал пика тока растворения молибдена смещается в сторону положительных значений, все это свидетельствует о диффузионном контроле скорости процесса. В данном случае диффузии продуктов электролиза в глубь раствора препятствует плотный осадок на поверхности электрода.

Исследовано влияние концентрации серной кислоты на участок активного растворения молибдена при постоянной ионной силе раствора. Из рисунка 4 видно, что с ростом концентрации ионов водорода в растворе от 1M раствора сульфата натрия до 1M раствора серной кислоты с шагом 0,25M, происходит увеличение анодных максимумов тока окисления молибдена и смещение их потенциалов в катодном направлении. Такое влияние протонов на анодное растворение молибдена указывает на их непосредственное участие в электрохимическом окислении металла.

Изучено влияние температуры электролита и установлено, что ее повышение вызывает рост анодных максимумов токов окисления молибдена, также при этом увеличивается угол наклона анодных кривых, что свидетельствует о повышении скорости процесса, при этом не происходит смещения потенциала пика тока. Из угловой зависимости $1/T - \lg_{10} I_p$ (рисунок 5б) рассчитана энергия активации, величина которой составила при перенапряжениях 400, 600 и 800 мВ соответственно, 7,778, 7,259 и 5,885 кДж/моль соответственно,

что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме.

Также установлено, что не происходит значительных изменений в ходе анодных кривых при потенциалах предварительной поляризации в области $-0,3\text{V} \div +0,3\text{V}$, когда на молибдене не происходит ни катодных, ни анодных процессов. Если поляризацию молибдена проводить после выделения водорода на нем, наблюдается значительное смещение максимума тока и уменьшение наклона поляризационной кривой. Это может быть вызвано тормозящим влиянием гидридов молибдена, образовавшихся при катодном выделении водорода. После предварительной поляризации при потенциале $+0,6\text{V}$, также происходит торможение скорости процесса, что вызвано пассивацией продуктами электролиза, так как этот потенциал входит в область активного растворения молибдена.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований получены новые научно обоснованные результаты, позволяющие осуществлять подбор оптимальных условий при разработке технологий утилизации молибденовых отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Поздеева А. А., Антоновская Э.И., Сухотин А. М. Пассивность молибдена. // Защита металлов.-1965.-Т.1, №1.-С.20-28.

2 Pozdeeva A.A., Antonovskaja E.I., Sukhotin A.M. // Corrosion.Sci., V.6.-1966.-P.149.

3 Сухотин А. М., Поздеева А. А., Антоновская Э.И. Пассивность металлов и электрохимия их окислов. Молибден. // Труды института прикладной химии. Москва, 1971.-В.67.-С.5-17.

4 Heumann T., Hauck G. Zur Frade der kinetik der molybdanautlösung in electrolyten, Z. Metallkunde, 56 (2), 1965. S.75-78.

5 Heumann T., Hauck G. Z. Reaktions kinetik der anodischen auflösung von molibdan und raitgeseze der oxidschichtbildung in alkalischen und sauren elektrolyten // Ber. Bunsenges phys.Chem., 71. – 1967, №4. - S.404-410.

6 Бундже В.Г., Горбачева В.М., Дунаев Ю.Д., Кирьяков Г.З. Электрохимическое поведение молибдена и вольфрама в кислых и нейтральных растворах // Электроды и электролиты. АН КазССР. Труды института химических наук.-1967.-Т.15.- С.15-20.

Резюме

Күкірт қышқылды ортада потенциодинамикалық әдіс арқылы молибденнің электрохимиялық қасиеті зерттелінді. Молибденнің қарқынды еру аймақтарына потенциал берілу жылдамдығының, күкірт қышқылы концентрациясының, электролит температурасының және алдын ала поляризациялаудың әсерлері зерттелді. Циклдік поляризациялық қысықтарды түсіру кезінде еріген молибденнің элементті түріне дейін тотықсыздандайтыны көрсетілді.

Summary

Electrochemical behavior of molybdenum in sulfuric acid solution by registration potentiodynamic polarization curves. The influence of velocity of potential unrolling, the temperature of the electrolyte, concentrations of the sulfuric acid on process of electrochemical dissolution of molybdenum was studied. It is shown, that the recovery of molybdenum in cathode cycle does not occur.

*АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы*

Поступила 24.05.2010 г.