

Электрохимическое поведение оксидов кобальта и молибдена в карбамидных расплавах при 135°C

С. А. Кочетова, Л. В. Богданович, А. Д. Писаненко, *С. В. Девяткин

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
г. Киев, 03142, Украина, *e-mail: devyatkin@yahoo.com*

Поступила в редакцию 10.02.2020

После доработки 05.06.2020

Принята к публикации 08.06.2020

Изучено электрохимическое поведение оксидов кобальта и молибдена в расплавленном карбамиде при 135°C. Методом циклической вольтамперометрии определены потенциалы и предельные токи разряда кобальта и молибдена. На основании проведенных исследований подобран режим электролиза для получения покрытий кобальт-молибден.

Ключевые слова: кобальт, молибден, электролиз, карбамид

УДК 544.654.2

DOI: 10.5281/zenodo.4045858

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое поведение кобальта и молибдена хорошо изучено в водных электролитах [1, 2] и расплавах [3]. Электрохимия же кобальта и молибдена в ион-органических расплавах не изучена. Для исследований мы отобрали карбамид как фоновый расплав. Карбамид относится к слабопроводящим расплавам, электропроводность расплавленного карбамида составляет $0,00436 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [4]. Его электропроводность обусловлена изомеризацией карбамида до изоцианата аммония. Металлы могут быть разделены на три группы: непассивирующиеся в карбамидном расплаве (Pt, Pd), слабо (W, Ti) и сильно пассивирующиеся (Nb, Ta) [5]. В данной работе будет исследована возможность электрохимического совместного соосаждения кобальта и молибдена с целью получения интерметаллидов данных металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические эксперименты проводились в кварцевой ячейке при температуре 135°C. Все соли, которые использовали для исследований ((NH₂)₂CO, CoO, MoO₃, AgNO₃), были марки Х.Ч. Вольтамперные исследования проводились в стеклоуглеродном тигле, который служил вспомогательным электродом. Рабочим электродом был стержень из стеклоуглерода ($S = 0,4\text{--}0,6 \text{ см}^2$), серебряный электрод Ag/(NH₂)₂CO – AgNO₃ (0,1 вес.%) использовали в качестве электрода сравнения. Вольтамперные исследования проводились с применением потенциостата Elektroflex EF453 (Венгрия). В ходе экспериментов по электролизу в качестве

катодов использовали никелевые пластины, в качестве анода и емкости для расплава – стеклоуглеродный тигель. Катодный продукт анализировали методами оптической и электронной микроскопии (JEOL SM-35), а также с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3м).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость и электрохимическое поведение CoO в карбамидных расплавах изучались при температуре 135°C. CoO растворяется в карбамиде при температуре 135°C до 5 вес.%, что позволяет проводить вольт-амперные исследования и эксперименты по электролизу. Типичная циклическая вольтамперная кривая для карбамидного расплава, содержащего CoO, изображена на рис. 1. На вольт-амперной кривой наблюдается один катодный пик и в анодной части – один анодный пик.

Зависимость предельного тока и потенциала волны от концентрации оксида кобальта в расплаве (рис. 2) и скорости развертки потенциала (рис. 3) свидетельствует о необратимости наблюдаемого процесса.

Электролизом карбамидных расплавов, содержащих оксид кобальта, при плотностях тока 10–20 мА/см² были получены покрытия Co на никелевых катодах.

Рентгенофазовый анализ образцов после электролиза расплава (NH₂)₂CO-CoO не позволил определить состав покрытия, так как оно было очень мелкокристаллическим. Для укрупнения кристаллической структуры покрытия образцы отжигались в печи при 600°C в потоке Ag. На рис. 4 приведена рентгенограмма после отжига, на ней четко видны пики, характерные для металлического Co.

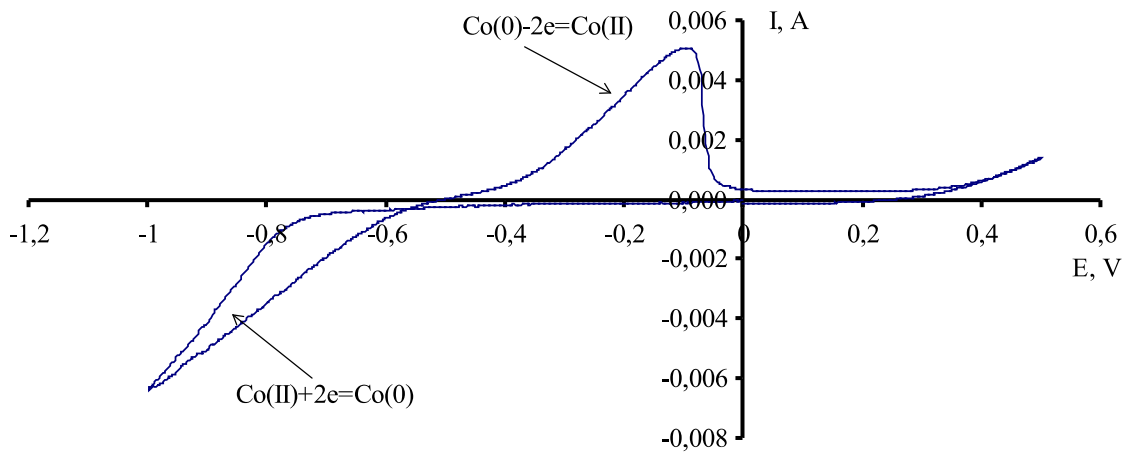


Рис. 1. Циклическая вольт-амперная кривая расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$ (7×10^{-5} моль/см³) при 135°C, $\nu = 0,01$ В/с, $S = 0,47$ см².

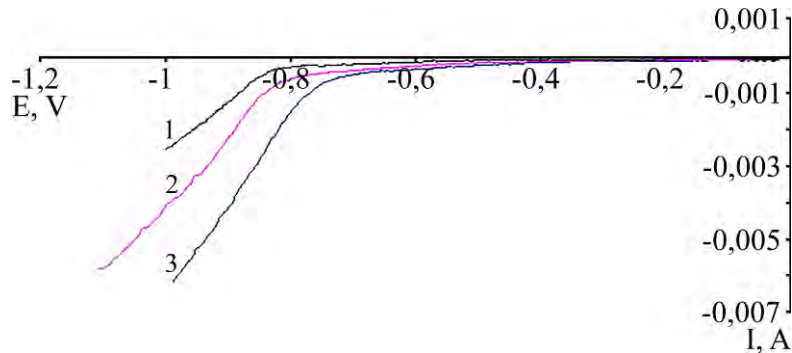


Рис. 2. Линейные вольт-амперные зависимости карбамидного расплава при различных концентрациях CoO : 1 – 3×10^{-5} моль/см³; 2 – 7×10^{-5} моль/см³; 3 – $1,4 \times 10^{-4}$ моль/см³ при 135°C, $\nu = 0,01$ В/с, $S = 0,47$ см².

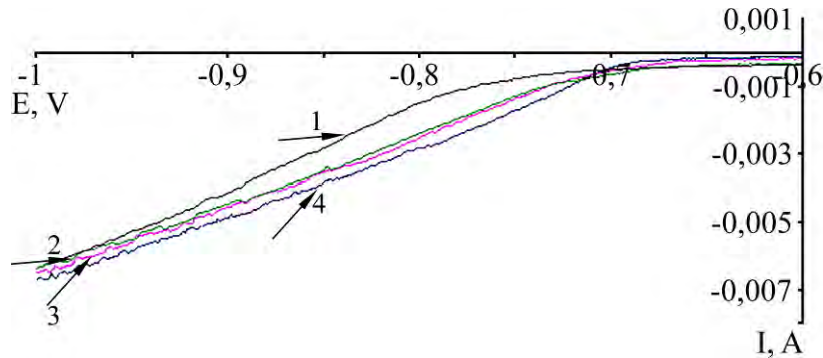


Рис. 3. Линейные вольт-амперные зависимости расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$ ($1,4 \times 10^{-4}$ моль/см³) при различных скоростях поляризации: 1 – $\nu = 0,01$ В/с; 2 – $\nu = 0,02$ В/с; 3 – $\nu = 0,05$ В/с; 4 – $\nu = 0,1$ В/с при 135°C, $S = 0,47$ см².

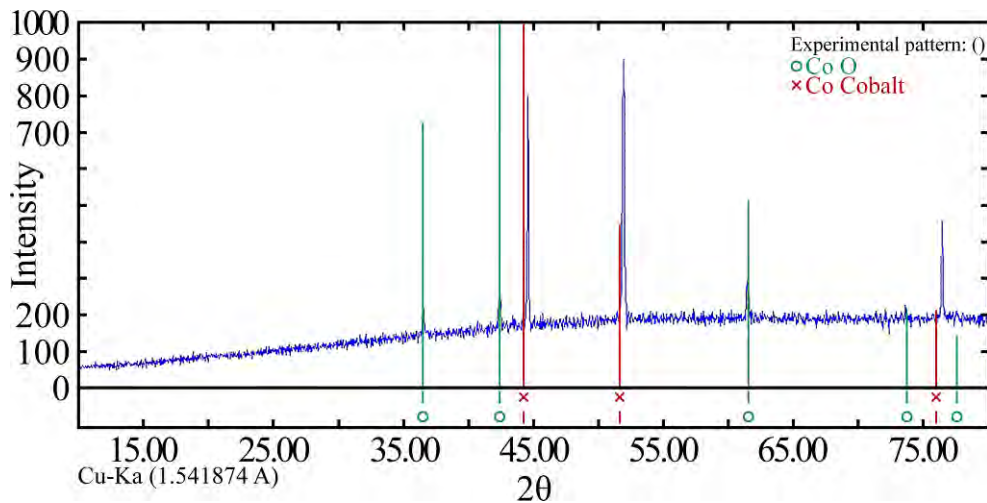


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия Co полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$ после отжига в печи при 600°C в потоке Ar .

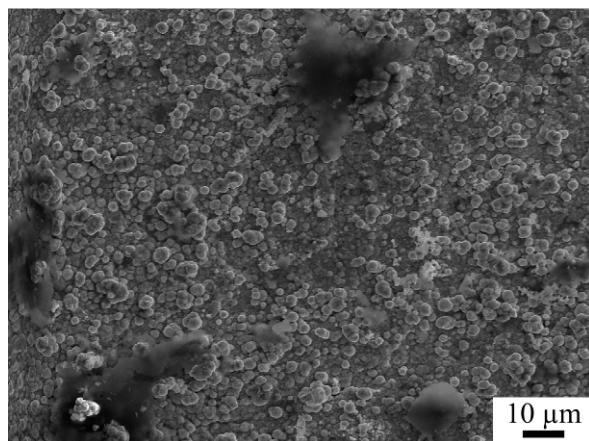


Рис. 5. Морфология покрытия Co, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$.

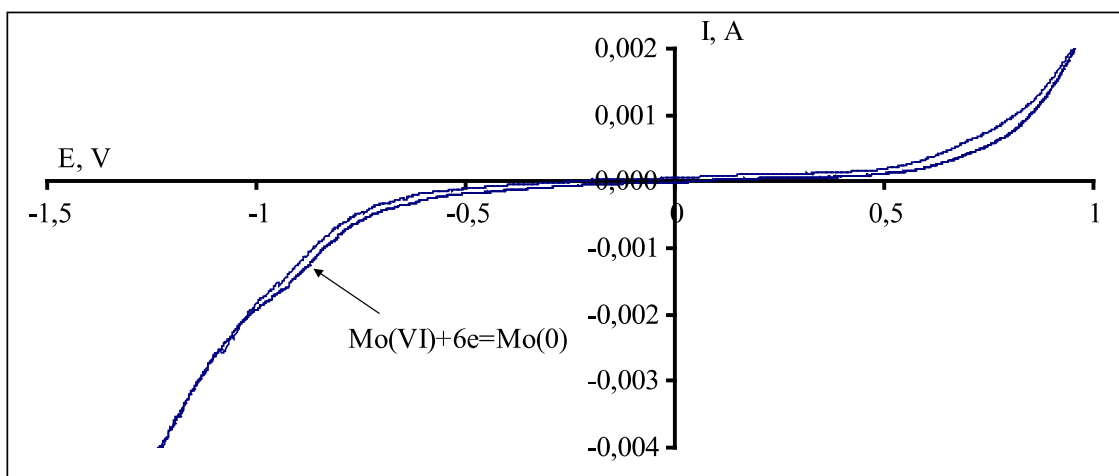


Рис. 6. Циклическая вольтамперная кривая расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-MoO}_3$ ($7,7 \times 10^{-5}$ моль/см³) при 135°C, $\nu = 0,01$ В/с, $S = 0,5$ см².

На рис. 5 приведена морфология сферолитного покрытия Co, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$.

На основании вольт-амперных исследований и экспериментов по электролизу расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$ можно сделать вывод, что Co(II) необратимо восстанавливается до металла в одну стадию.

Циклическая вольтамперная кривая карбамидного расплава, содержащего MoO_3 , изображена на рис. 6. Зависимость предельного тока и потенциала волны от концентрации оксида молибдена в расплаве и скорости развертки потенциала свидетельствует о необратимости наблюдаемого процесса.

Зависимости предельного тока и потенциала волны от концентрации оксида молибдена и его соединений в расплаве и скорости развертки потенциала характеризуют наблюдаемый процесс как необратимый, с последующей необратимой химической реакцией, которой является взаимодействие получившегося металлического молибдена с оксидом молибдена в расплаве с образованием нерастворимого оксида молибдена низших степеней окисления [6].

Электролизом карбамидных расплавов, содержащих соединения оксидов молибдена, при

плотностях тока 10–20 мА/см² были получены микронные покрытия Mo на никелевых катодах. Остановка роста покрытия связана с формированием пассивной пленки из оксида молибдена низших степеней окисления, нерастворимых в карбамидных расплавах. Рентгенофазовый анализ показал наличие MoO_2 в порошках металлического молибдена, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-MoO}_3$ при плотностях тока 50–60 мА/см².

На рис. 7 приведена морфология слоистого покрытия Mo, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-MoO}_3$.

Типичная циклическая вольтамперная кривая для карбамидного расплава, содержащего CoO-MoO₃ изображена на рис. 8.

В катодной области вольтамперных кривых наблюдается разряд молибдена до металла, а затем при более отрицательных потенциалах, по сравнению с системой $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO}$, разряд кобальта до металла, что связано с образованием в расплаве прочного оксидного комплекса CoMoO_4 . Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия плавленых расплавов $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ показали наличие пиков характерных для CoMoO_4 . В анодной части вольт-амперных кривых наблюдается окисление кобальта.

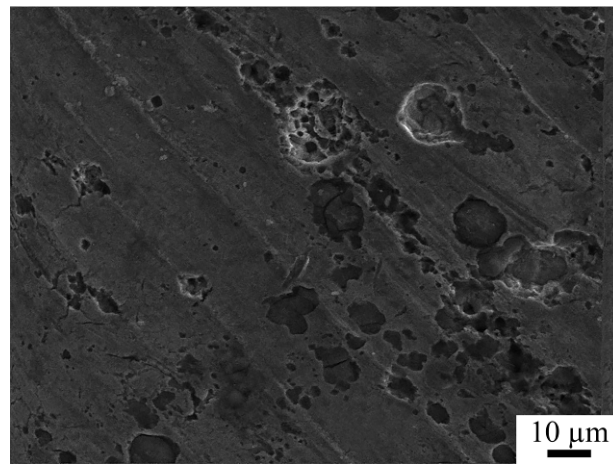


Рис. 7. Морфология покрытия Mo, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{MoO}_3$.

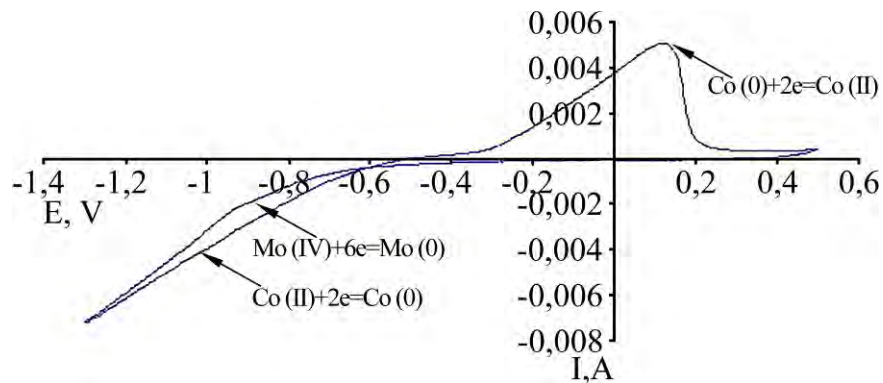


Рис. 8. Циклическая вольтамперная кривая расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}$ (5×10^{-5} моль/ cm^3) – MoO_3 (8×10^{-5} моль/ cm^3) при 135°C , $\nu = 0,01$ В/с, $S = 0,48$ cm^2 .

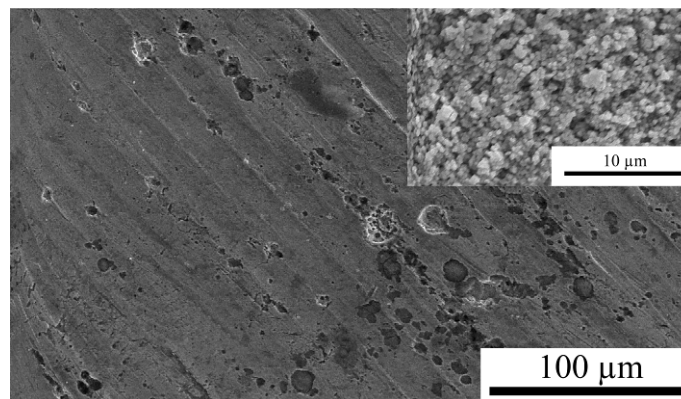


Рис. 9. Морфология покрытия Co-Mo, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}-\text{MoO}_3$.

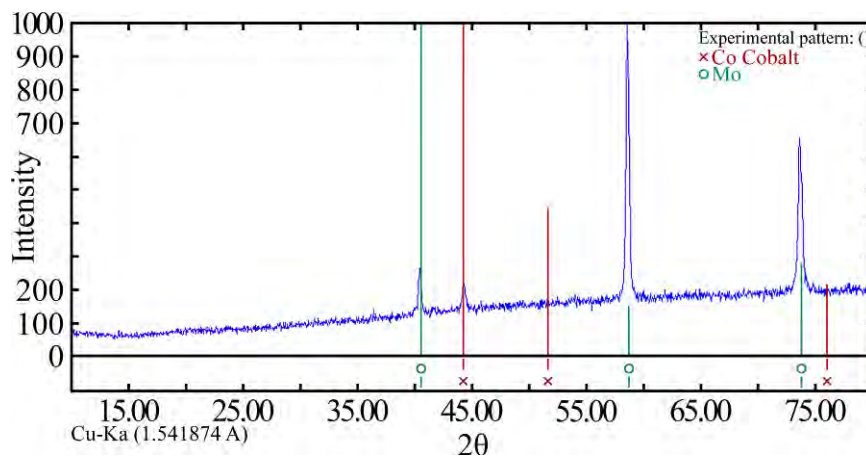


Рис. 10. Рентгенограмма покрытия Co-Mo полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{CoO}-\text{MoO}_3$ после отжига в печи при 400°C в потоке Ar.

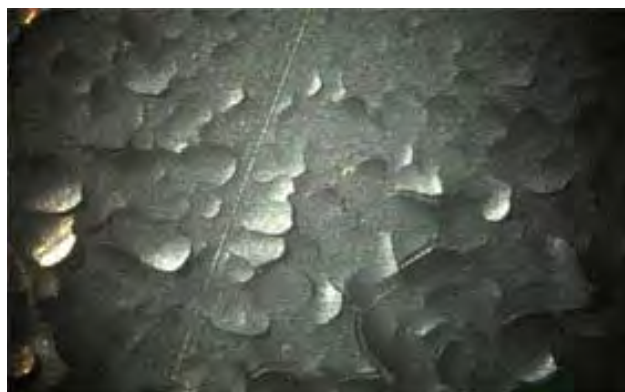


Рис. 11. Морфология покрытия Co-Mo на никелевом катоде после электролиза расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ и после отжига в печи при 600°C в потоке Ar ($100\times$).

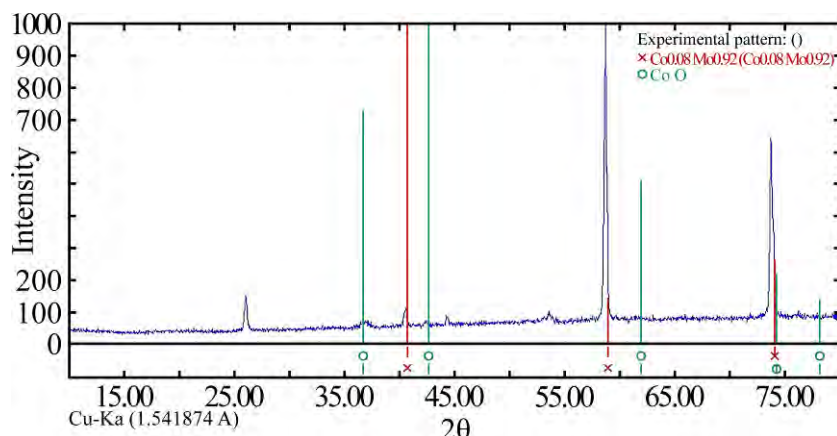


Рис. 12. Рентгенограмма покрытия Co-Mo полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ после отжига в печи при 600°C в потоке Ar.

Электролиз расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах с использованием различных добавок (NH_4F , NH_4Cl , KCl , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), были получены микронные покрытия, состав которых невозможно определить из-за небольшого количества катодного осадка.

Для увеличения толщины покрытия использовали запрограммированный режим электролиза: электролиз проводили в течение нескольких секунд при потенциале восстановления молибдена, нескольких секунд при потенциале восстановления кобальта и нескольких секунд при потенциале окисления молибдена с дальнейшим циклированием на протяжении 4–6 часов. Запрограммированным режимом электролиза расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ были получены Co-Mo покрытия на никеле толщиной до 10 мкм.

На рис. 9 приведена морфология покрытия Co-Mo, полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$. Покрытие Co-Mo имеет сферолитно-слоистую структуру [7].

Рентгенофазовый анализ образцов после электролиза расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ не позволил определить состав покрытия, так как оно было очень мелкокристаллическим.

Для укрупнения кристаллической структуры покрытия образцы отжигались в печи при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в потоке Ar. На рис. 10 приведена рентгенограмма после отжига, на ней четко видны пики, характерные для металлического Mo и Co.

При отжиге в печи при 600°C в потоке Ar образцов, полученных программным электролизом, происходило разрушение покрытия (рис. 11) из-за различия коэффициентов термического расширения Ni ($13,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), Co ($12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) и Mo ($5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [8].

На рис. 12 приведена рентгенограмма покрытия Co-Mo на Ni электроде полученного электролизом расплава $(\text{NH}_2)_2\text{CO-CoO-MoO}_3$ и после отжига в печи при 600°C в потоке Ar, на ней четко видны пики, характерные для интерметаллида Mo-Co и кобальта.

На основании вольтамперных исследований и экспериментов по электролизу карбамидных расплавов, содержащих оксиды кобальта и молибдена, можно сделать вывод, что образование интерметаллидов Mo-Co происходит только после нагрева катодного продукта до 600°C . При более низких температурах образование интерметаллидов Mo-Co не наблюдается, так как энергия активации образования интерме-

таллидов составляет десятки кДж/моль [9], а свободная энергия Гиббса образования интерметаллидов Mo-Co составляет единицы кДж/моль [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований электрохимического поведения карбамидных расплавов, содержащих оксиды кобальта и молибдена, можно сделать вывод, что при использовании запрограммированного режима электролиза, возможно получение смешанного покрытия Co-Mo с последующим отжигом при 600°C в потоке Ar для получения интерметаллидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Subramania A., Sathiya Priya A.R. *Int J Hydrog.* 2007, **32**, 2843–2847.
2. Gomez E., Pellicer E., Valle's E. *Surf Coat Technol.* 2005, **197**, 238–246.
3. Sarychev S., Devyatkin S. *ECS Meeting Abstracts.* 2008, MA2008 02, 3031.
4. Ключко М.А., Стрельников А.А. *ЖХХ.* 1960, **5**(11), 2483–2490.
5. Tumanova N.Kh., Devyatkin C.V. Boiko O.I. *Ukrainian Chemical Journal.* 2004, (7/8), 78–84.
6. Nicholson R.S., Shain I. *Analytical Chemistry.* 1964, **36**(4), 706–722.
7. Барабошкин А.Н. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей.* М.: Наука, 1976. 280 с.
8. Дриц М.Е. *Свойства элементов.* М.: Металлургия. 1985, 672 с.
9. Жеманюк П.Д., Белоконь Ю.А., Чейлитко А.А., Леховицер З.А., и др. *Металлургия.* 2008, **39**(1), 74–78.
10. De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., et al. *Cohesion in Metals.* Amsterdam: North-Holland. 1989. 758 p.

Summary

The electrochemical behavior of cobalt and molybdenum oxides in molten carbamides at 135°C was studied. Using the method of cyclic voltammetry, the potentials and the limiting currents of the discharge of cobalt and molybdenum were determined. Based on the studies, the electrolysis mode was selected to obtain cobalt-molybdenum coatings.

Keywords: cobalt, molybdenum, electrodeposition, carbamide