

УДК 541.183.3

**Э.А.Салахова, Д.Б.Тагиев, Й.Э.Ализаде, К.И.Гаджиева,
Н.Н.Ханкишиева, А.Ф.Гейбатова, П.Э.Калантарова, И.И.Джаббарова**
Институт Катализа и Неорганической химии им. М.Нагиева,
Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики
elza_salahova@mail.ru

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

<https://doi.org/10.30546/2520-2049.72.3.2024.316>

Ключевые слова: рений, молибден, тонкие покрытия, электрохимическое осаждение, сплавы, плотность тока

На основании исследования вольтамперных зависимостей при катодном электровосстановлении ионов рения и молибдена из сульфатных электролитов были установлены условия осаждения рения и молибдена. Было изучено влияние различных факторов: содержание компонентов в электролите, плотности тока, температуры, кислотности растворов и др. на состав и качество покрытий. При изучении влияния скорости развертки потенциала на процесс осаждения рения из сульфатного электролита установлено, что предельный ток имеет диффузионную природу. Установлено, что процесс электроосаждения молибдена из сульфатного электролита сопровождается, в основном, химической поляризацией. Было изучено влияние скорости развертки потенциала на катодный процесс Mo. При изучении влияния скорости развертки потенциала на характер поляризации показывает, что увеличение скорости развертки потенциала в различной степени ускоряет процесс осаждения молибдена. На основании экспериментальных данных, для получения тонких покрытий рения и молибдена найден оптимальный режим и состав электролита.

**E.Ə.Salahova, D.B.Tağıyev, Y.E.Əlizadə, K.İ.Hacıyeva, N.N.Xankışiyeva,
A.F.Heybətova, P.Ə.Kələntərova, İ.İ.Cabbarova**

SULFAT ELEKTROLİTİNDE RENİUM VƏ MOLİBDENİN ELEKTROLİTİK ÇÖKMƏSİNİN KATOD POLYARİZASIYASI

Açar sözlər: *renium, molibden, nazik təbəqə, elektrolitik çökmə, ərintilər, cərəyan sıxlığı*

Voltamper asılılıqlarının tədqiqi əsasında sulfat elektrolitlərindən renium və molibden ionlarının katod elektroreduksiyası zamanı renium və molibdenin çökmə şəraiti müəyyən edilmişdir. Müxtəlif amillərin: elektrolitdəki komponentlərin tərkibi,

cərəyan sıxlığı, temperatur, məhlulların turşuluğu və s. örtüklerin tərkibinə və keyfiyyətinə təsiri öyrənilmişdir. Reniumun sulfat elektrolitindən çökmə prosesinə potensialın dəyişmə sürətinin təsirini öyrənərkən müəyyən edilmişdir ki, hədd cərəyanı diffuziya təbiətinə malikdir. Müəyyən edilmişdir ki, molibdenin sulfat elektrolitindən elektrolitik çökmə prosesi əsasən kimyəvi polyarizasiya ilə müşahidə olunur. Potensialın dəyişmə sürətinin katod prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Potensialın dəyişmə sürətinin polyarizasiyanın təbiətinə təsirindən görünür ki, potensialın dəyişmə sürətinin artması molibdenin çökmə prosesini müxtəlif dərəcədə sürətləndirir. Təcrübə nəticələrə əsasən renium və molibdenin nazik örtüklerini almaq üçün optimal şərait və elektrolitin tərkibi müəyyən edilmişdir.

*E.A.Salakhova, D.B.Tagiyev, Y.E.Alizade, K.I.Hajiyeva, N.N.Khankishiyeva,
A.F.Heybatova, P.E.Kalantarova, I.I.Jabbarova*

CATHODIC POLARIZATION DURING ELECTRODEPOSITION OF RHENIUM AND MOLYBDENUM FROM SULFATE ELECTROLYTE

Keywords: *renium, molybdenum, thin coatings, electrochemical deposition, alloys, current density*

Based on the study of current-voltage dependences during the cathodic electroreduction of rhenium and molybdenum ions from sulfate electrolytes, the conditions for the deposition of rhenium and molybdenum were determined. The influence of various factors such as the content of components in the electrolyte, current density, temperature, acidity of solutions, etc. on the composition and quality of coatings was studied. When studying the effect of potential sweep rate on the process of rhenium deposition from sulfate electrolyte, it was established that the limiting current has a diffusion nature. It was found that the process of electrodeposition of molybdenum from a sulfate electrolyte is accompanied mainly by chemical polarization. The influence of potential sweep rate on the cathodic process was studied. As can be seen, the increase in the potential sweep rate accelerates the process of molybdenum deposition to varying degrees. Based on experimental data, the optimal mode and electrolyte composition for obtaining thin rhenium and molybdenum coatings were determined.

Введение

В последнее время большой интерес во всем мире проявляют сплавы рения, которые применяются в авиационной и космической технике [1-5].

О перспективности электроосаждения рения из сульфатного электролита описано в работе [6-10]. Кислые и умеренно кислые электролиты являются наиболее стойкими и растворимость перрената в них наибольшая, что позволяет вести электролиз при высоких плотностях тока. Кроме того, из сульфатных электролитов рений выделяется с относительно большой химической чистотой и с большим выходом по току.

Электрохимия соединений молибдена до сих пор является достаточно

актуальной областью для проведения научных исследований [11-15]. Сложность электрохимических процессов с участием соединений молибдена проявляется в существовании большого количества промежуточных степеней окисления, а также значительной адсорбируемостью соединений молибдена на электродах. Несмотря на значительный объем экспериментального материала, до сих пор нет определенной ясности в вопросе о кинетике электродных реакций в присутствии соединений молибдена [16-17]. Адсорбция этих соединений, в принципе, возможна в широкой области потенциалов, что безусловно, влияет на кинетику реакций, протекающих на электродах. Адсорбируясь, соединения молибдена могут включаться в состав электродных осадков, что, безусловно, влияет на свойства получаемых материалов. Практическое применение получаемых при этом материалов может быть очень многогранно. Данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей процессов катодного восстановления ионов молибдена и рения из сернокислых электролитов в зависимости от состава электролита, катодной плотности тока и температуры. С этой целью были проведены исследование катодных процессов при восстановлении рения и молибдена в сульфатном электролите на Pt электроде. Исследования проводились в растворах состава (моль/л):

1. Состав электролита для рения (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-1}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005Bc⁻¹; t=75°C; электрод – Pt.

2. Состав электролита для молибдена (моль/л): $1,5 \cdot 10^{-3}$ Na₂MoO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005Bc⁻¹; t=75°C; электрод – Pt.

Методика эксперимента

В качестве рабочего электрода были использованы электроды из платины с видимой поверхностью 0,07 см². Трехэлектродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод площадью 4 см² и хлорсеребряный электрод сравнения. Осаждение пленок для исследования структуры и состава проводили на Pt и Ni подложках площадью 2,0 см². Рабочая температура при электроосаждении 75°C, время осаждения 60 мин. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. Рентгено дифракционный анализ полученных пленок проводился на установке ДРОН-5 при Cu K α-излучении. Пленки получали в гальваностатическом режиме без перемешивания электролита. Для анализа катодный осадок растворялся при нагревании в концентрированной HNO₃ кислоте. Количество молибдена определяли также отдельно роданидным комплексом колориметрическим методом на приборе SPECORD 50 PLUS.

Экспериментальная часть

Известно, что природа поляризации при разряде какого-либо металла не изменяется при одинаковых условиях его разряда совместно с катионами другого металла. В данной работе природа поляризации определена как для рения, так и для молибдена в отдельности. Было показано, что для выяснения типа катодной поляризации и изучения механизма электродного процесса необходимо изучение зависимости силы тока от температуры.

1. Катодная поляризация при электроосаждении рения из сульфатного электролита.

С целью изучения влияния температуры на скорость электродного процесса на электроосаждение рения из сульфатного электролита снимались поляризационные кривые в интервале температур 20–90⁰. Как видно из рис.1. с увеличением температуры кривая восстановления рения сдвигается в область более положительных потенциалов. В исследованном интервале температур поляризационные кривые имеют предельные токи. С ростом температуры увеличивается скорость реакции электровосстановления, которая сопровождается возрастанием предельных токов. Следовательно, с повышением температуры увеличивается область допустимого значения плотности тока, при котором получаются осадки хорошего качества.

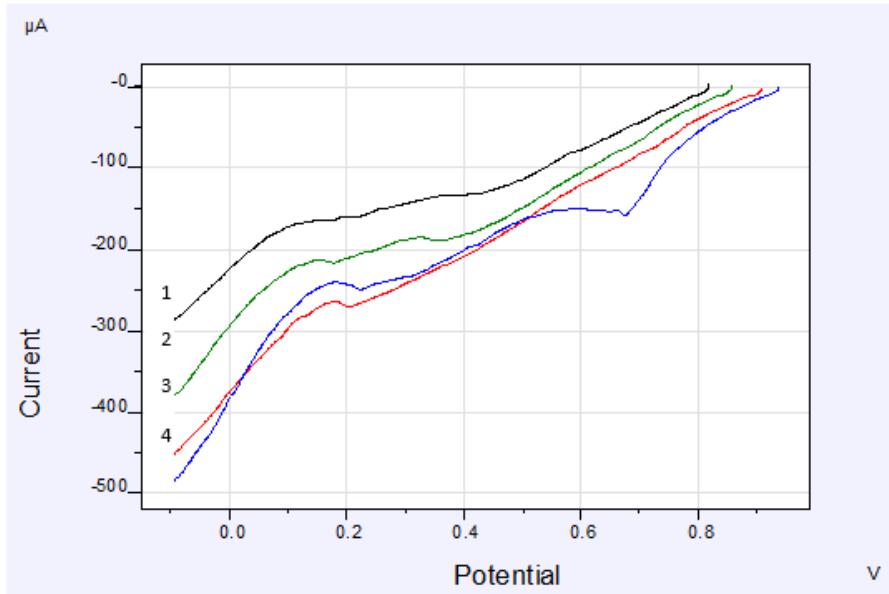


Рис. 1. Поляризационные кривые рения полученные из сернокислых электролитов при различных температурах 1-25 °C, 2 - 45 °C, 3-75 °C, 4-90 °C.

Состав электролита (моль/л)

$3,5 \cdot 10^{-3}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005 Вс

Однако, повышение температуры электролита в различной степени ускоряет электроосаждение рения в зависимости от величины катодного потенциала. Так, если предельный ток при температуре 25⁰С появляется при потенциале + 0,20 в, то при 90⁰С он достигает своего максимального значения. При изучении влияния скорости развертки потенциала на процесс осаждения рения из сульфатного электролита установлено, что предельный ток имеет диффузионную природу. Для подтверждения этих результатов, а также для более точного определения значения потенциалов, соответствующих различным стадиям электродного процесса, была определена природа поляризации на отдельных участках поляризационных кривых с применением температурно-кинетического метода. Для определения типа поляризации, то есть природы медленной стадии, определяющей скорость электродного процесса, на основе данных рис.1, строилась зависимость $\lg i_k - \frac{1}{T}$ (рис.2). Как видно, в координатах $\lg i_k - \frac{1}{T}$ (рис.2.) наблюдается линейная зависимость и угол наклонов не одинаков. Далее было вычислена эффективная энергия активации, которая изменяется аналогично. Согласно уравнению $\lg i_k = \text{const} - \frac{A_{\text{эфф}}}{2,303 RT}$ и по наклону прямых

$\lg i_k - \frac{1}{T}$ графически определяли значение $A_{\text{эфф}}$. Зависимость рассчитанных этим методом значений $A_{\text{эфф}}$ от потенциала электрода представлена на рис. 3.

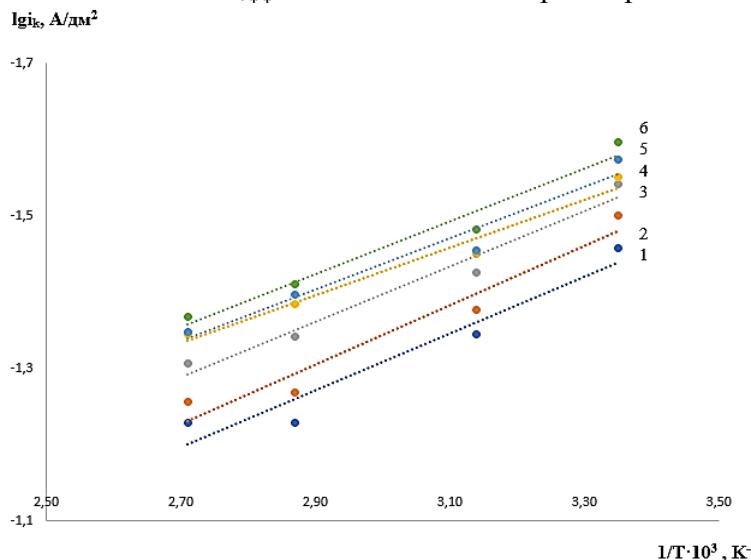


Рис. 2. Зависимость плотности тока от температуры для рения при различных потенциалах 1-0,02; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 0,25.

Состав электролита (моль./л): $3,5 \cdot 10^{-3}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4

Данные приведенные на рис. 3, показывают, что с изменением катодного потенциала эффективная энергия активации с перва увеличивается, затем резко уменьшается и в дальнейшем опять умещается.

При низких значениях поляризации резкое ускорение процесса электровосстановления в основном связано с увеличением активности восстанавливающихся ионов металлов в растворе, т.е. имеет место обычное ускорение химической реакции с повышением температуры.

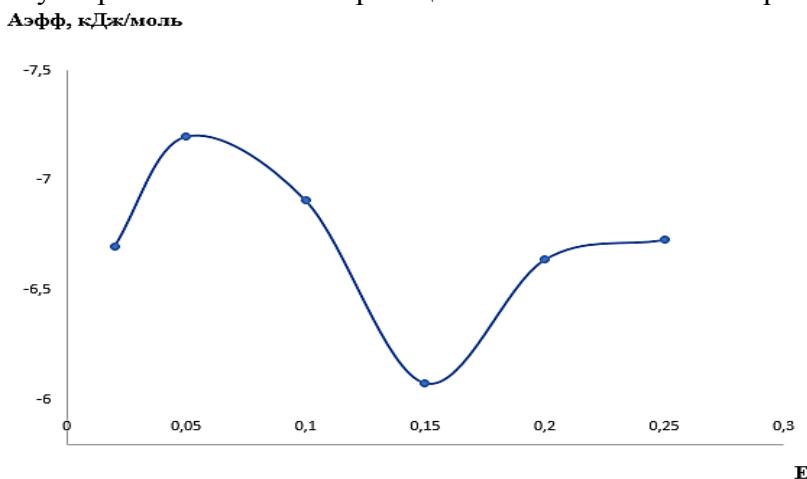


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации $A_{\text{эфф}}$ от E

Установленная закономерность дает основание сделать вывод, что при катодных потенциалах до 0,05 В процесс электроосаждения рения из сульфатного электролита сопровождается в основном химической поляризацией, а далее при 0,05 – 0,15 В процесс контролируется смешанной кинетикой. Малая величина эффективной энергии активации в катодных потенциалах ее незначительная независимость от потенциала показывают, что в данном случае скорость катодного процесса лимитируется лишь диффузией разряжающихся ионов к поверхности катода, т.е. понижением концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода. Полученные результаты дают основание считать, что скорость катодного процесса на начальных стадиях ограничивается затруднениями химического характера и лишь в зоне предельного тока определяется диффузией. Также, для выявления причин, затрудняющих электродный процесс осаждения рения в исследуемых электролитах изучено влияние скорости развертки потенциала на характер поляризации, которая представлено на рис. 4. Как видно из рисунка, увеличение скорости развертки потенциала в различной степени ускоряет процесс осаждения рения. При скорости развертки потенциала выше 2 мВ/сек, скорость процесса осаждения увеличивается, а при скоростях развертки ниже 2 мВ/сек наблюдается незначительный рост

предыдущего тока. При высоких скоростях развертки потенциала процесс лимитируется диффузионной поляризацией, так как зависимость $i_p - \sqrt{V}$ носит прямолинейный характер (рис. 5).

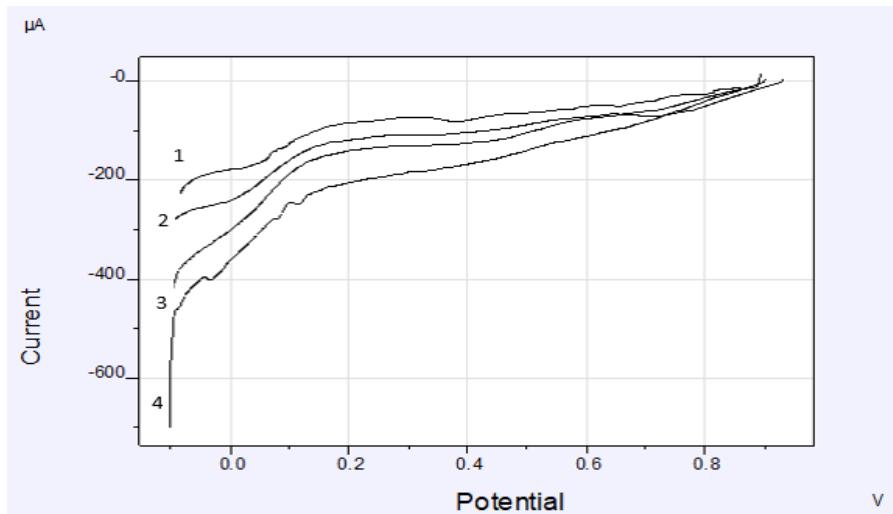


Рис. 4. Поляризационные кривые рения из сернокислых электролитов при различных развертках 1-0,005 В/с, 2 - 0,04 В/с 3 — 0,08 В/с 4—0,1 В/с . Состав электролита (моль./л): $3,5 \cdot 10^{-3}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; t=75°C

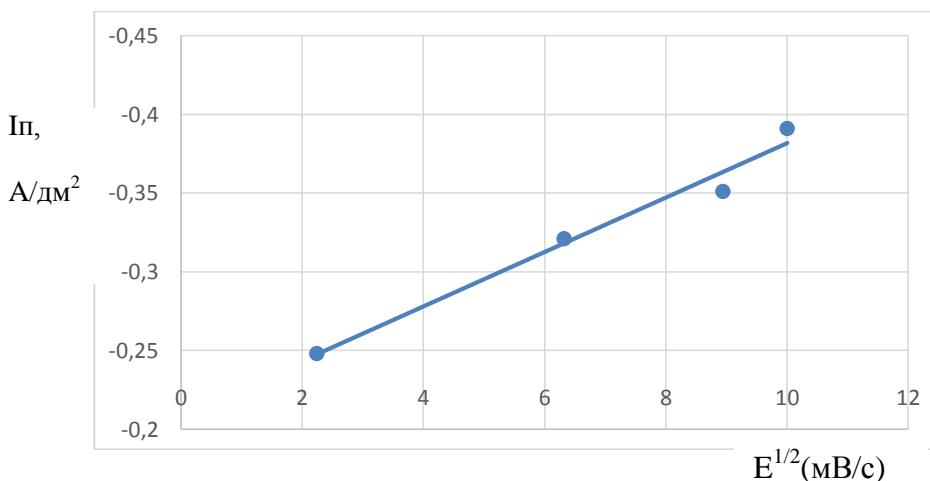


Рис.5. Зависимость пика тока от скорости развертки потенциала. Состав электролита (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-3}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; t=75°

Таким образом, на основании экспериментальных данных, найден оптимальный режим, изучена кинетика и механизм электроосаждения рения из сульфатного электролита и рекомендуется следующий состав электролита (моль/л): Состав электролита (моль/л) $3,5 \cdot 10^{-1}$ KReO₄ + $2,0 \cdot 10^{-3}$ H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005 Вс t=75°C.

2. Катодная поляризация при электроосаждении молибдена из сульфатного электролита.

Об электроосаждении молибдена в литературе имеется очень мало работ. Авторами [10-15] были проведены опыты по электроосаждению молибдена из сульфитного электролита. Установлено, что наиболее благоприятной средой являлась сернокислая. Электролит имеет следующий состав (моль/л): $1,5 \cdot 10^{-1}$ Na₂MoO₄ + $1,23 \cdot 10^{-3}$ H₂SO₄. Настоящая работа проводилась с целью выяснению возможности получения нанопокрытий Mo из сульфатного электролита. Были сняты циклические поляризационные кривые молибдена из сульфатного электролита при различных температурах (рис.6). Электролиз вели при интервале температур 25-90°C. Установлено, что с увеличением температуры восстановление молибдена ускоряется. Для установления природы поляризации была изучена зависимость между $\lg i_k$ от $1/T$. Как видно из рис.7. в координатах $\lg i_k - 1/T$ наблюдается линейная зависимость и угол наклонов здесь не одинаков. Далее была вычислена эффективная энергия активации, данные которых представлены на рис.8. Из рисунка видно, что в интервале потенциалов +0,02 до -0,12. В значение А_{эфф} уменьшается незначительно и составляет 30–20 кДж/моль и мало зависит от потенциала поляризации, что соответствует химической природе поляризации. Таким образом, рений и молибден из указанного электролита осаждаются различной природой поляризации и для электроосаждения обоих компонентов самым благоприятным является сернокислый электролит.

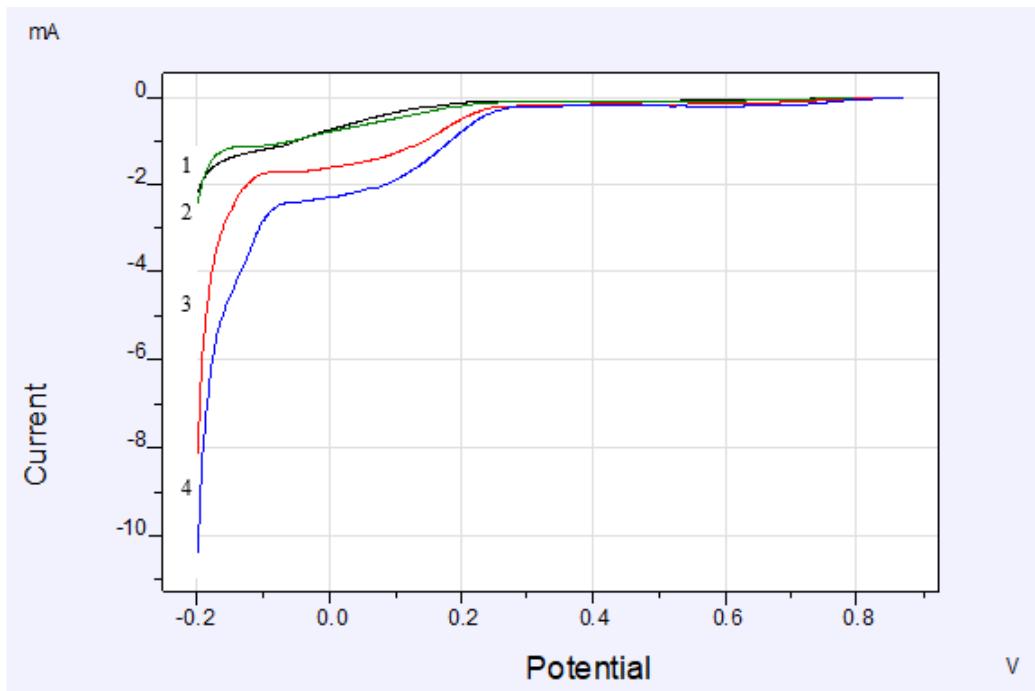


Рис.6. Поляризационные кривые молибдена из сернокислых электролитов при различных температурах 1-25 °C, 2 - 45 °C, 3-75 °C, 4-90 °C. Состав электролита (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-3}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005 Вс

$$I_{gik}, \text{A}/\text{дм}^2$$

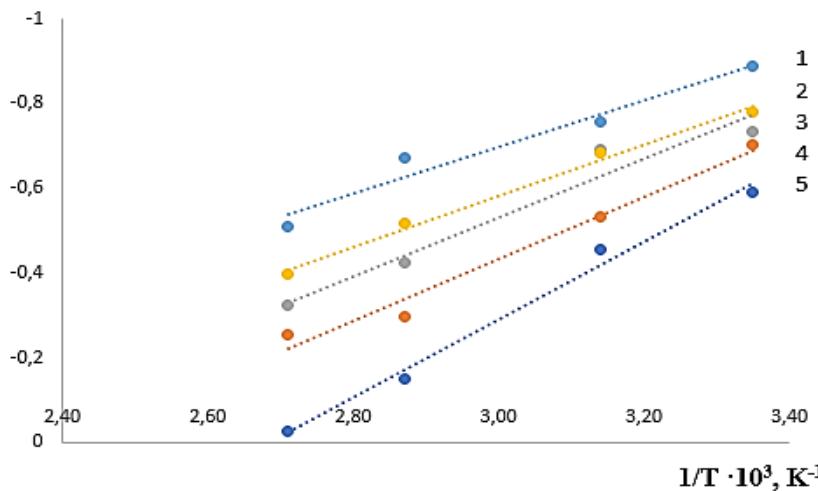


Рис.7. Зависимость плотности тока от температуры при различных потенциалах: 1- (-0,02); 2-(-0,05); 3-(-0,1); 4- (-0,15); 5-(-0,18)
Состав электролита (моль/л) $1,5 \cdot 10^{-3}$ Na₂MoO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4

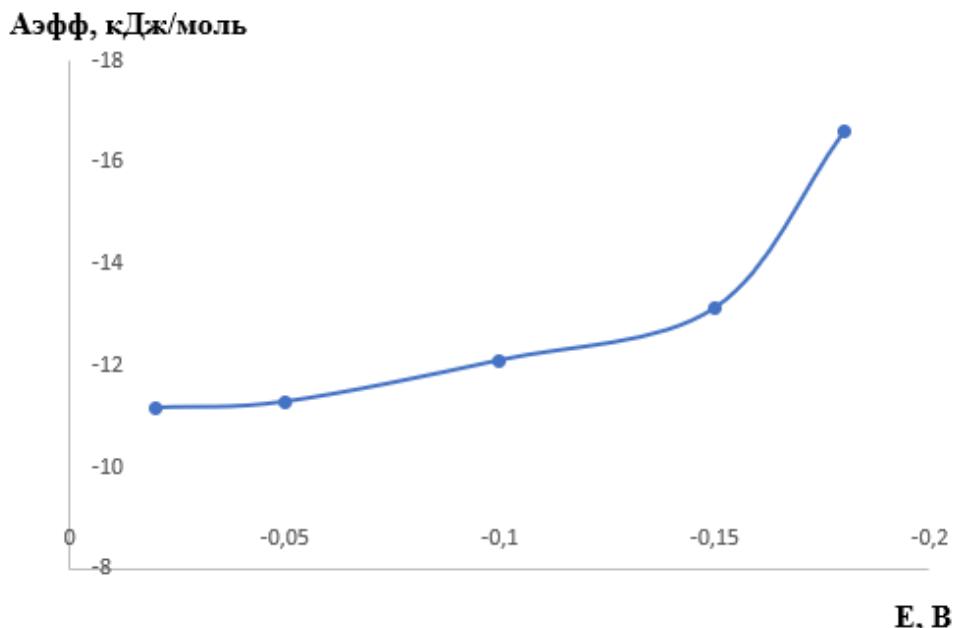


Рис.8. Зависимость эффективной энергии активации $A_{\text{эфф}}$ от E

В дальнейшем, для выявления причин, затрудняющих электродный процесс осаждения молибдена в исследуемых электролитах, было изучено влияние скорости развертки потенциала на катодный процесс. Влияние скорости развертки потенциала на характер поляризации представлено на рис.9. Из рисунка видно, что увеличение скорости развертки потенциала в различной степени ускоряет процесс осаждения молибдена. При высоких скоростях развертки потенциала процесс лимитируется диффузионной поляризацией, так как зависимость $i_p - \sqrt{V}$ носит прямолинейный характер (рис. 10). Такой характер зависимости наблюдается в тех случаях, когда процессу разряда предшествует химическая реакция диссоциации комплексного аниона. Определяя причину наблюдаемой химической поляризации, можно полагать, что торможение электродного процесса обуславливалось либо кинетическими ограничениями, вызванными протеканием химической реакции диссоциации комплексного аниона на разряжающиеся ионы, либо химическим взаимодействием поверхности с продуктами электролиза и образованием на поверхности электрода пассивирующей пленки.

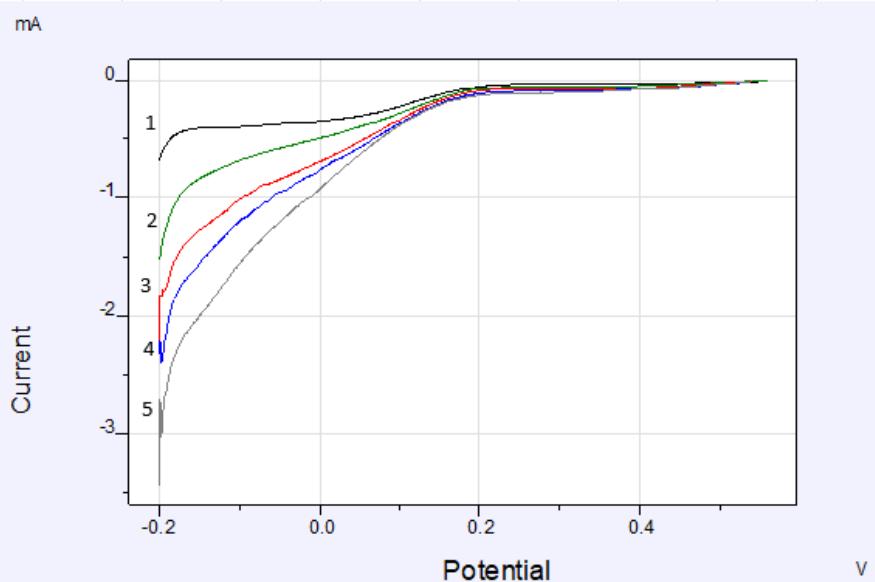


Рис.9. Поляризационные кривые молибдена из сернокислых электролитов при различных развертках. Состав электролита (моль./л): $1,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2,0 \text{ H}_2\text{SO}_4$; pH=0,4; 1 – 0,005 Bc^{-1} , 2 – 0,02 Bc^{-1} , 3 – 0,06 Bc^{-1} 4 – 0,1 Bc^{-1} $t=75^\circ\text{C}$.

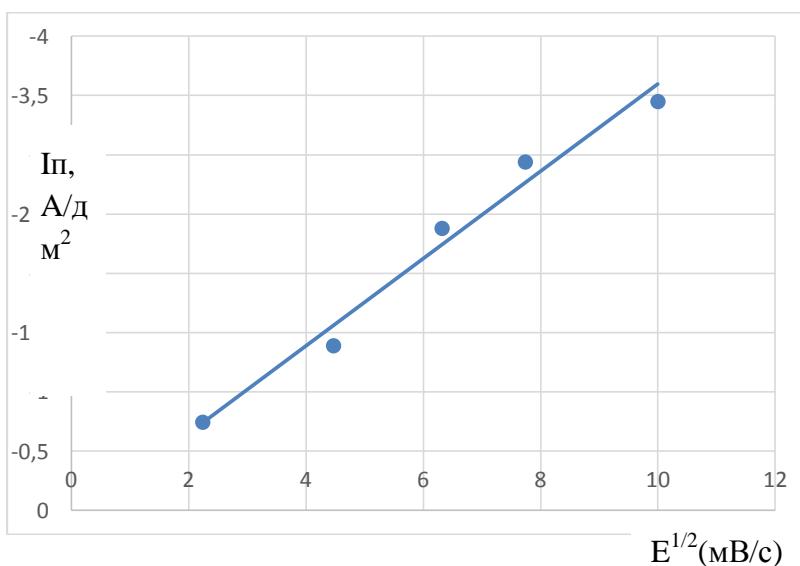


Рис.10. Зависимость пика тока от скорости развертки потенциала.
Состав электролита (моль./л): $1,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2,0 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Заключение

1. Как показали проведенные опыты, температура оказывает существенное влияние на скорость изучаемого процесса. С ростом температуры увеличивается скорость реакции электровосстановления рения, что сопровождается возрастанием высоты волны.
2. На основании результатов можно прийти к заключению, что электроосаждения рения из сульфатного электролита сопровождается, в основном, химической поляризацией.
3. Было изучено влияние скорости развертки потенциала на катодный процесс. Влияние скорости развертки потенциала на характер поляризации видно, что увеличение скорости развертки потенциала в различной степени ускоряет процесс осаждения молибдена.
4. Таким образом, на основании экспериментальных данных, для получения тонких покрытий рения и молибдена рекомендуется следующий состав электролита (моль/л):

1. Состав электролита для рения (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-3}$ KReO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005Bc t=75°C., электрод – Pt.
2. Состав электролита для молибдена (моль/л): $1,5 \cdot 10^{-3}$ Na₂MoO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005Bc t=75°C. электрод – Pt.
 $1,5 \cdot 10^{-3}$ Na₂MoO₄ + 2,0 H₂SO₄; pH=0,4; V=0,005Bc t=75°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Speranskaya E.F.* In coll. Electrochemistry of Rhenium. Publishing House “Gylym”, 1990, Alma-Ata, 253p. (in Russian)
2. *Pallant A.A.* Monograph Metallurgy of rhenium. Nauka, 2007, 29P. (in Russian)
3. *Naor Adi, Noam Eli.az, et al.* Direct Experimental Support for the Catalitic Effect of Iron-Group Metals on Electrodeposition of Rhenium. Elec.Sol.-State Let.2010,13№12, c.D91-D93
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3489532/meta>
4. *Naor A., Eliaz N.* Ammtiac quarterly. Properties and applications of rhenium and its alloys, 2010, 5(1)p.11-15 <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2013.1503>
5. *James E.* Renium; Propereties, uses and occurrence, 2016, p. 130
6. *E. Salakhova, V. Majidzade, F. Novruzova, P.Kalantarova and R. Huseynova.* The Electrodeposition of Rhenium in Alkaline and Acidic Elektrolytes J. Chem. Chem. Eng. 6 (2012) 489-494.
7. *Salakhova E.A.; Novruzova F.S.; Medjidzade V.A.* The Electrodeposition of Rhenium in Chloride-Sulphate Electrolyte. Scientific Works of the Technical University 2007, VI (1), 85-88.

8. Salakhova E.A., Medjidzade V.A. The Electrodeposition of Rhenium in Sulphate Electrolyte. The Chemical Problems Journal 2006, 3, 588-590.
9. Salakhova E.A., Aliyev A.M. Obtaining the thin semiconductive covering Re-Se from sulphate electrolyte, Journal of Advanced in Materials and Physics Chemistry, China, 2012, 2(4), 253-255. <https://doi.org/10.4236/ampc.2012.24B064>
10. Salakhova E.A., Tagiyev D.B., Ramazanov M.A., Agamaliyev Z.A., Ibrahimova K.F., Kalantarova P.E. Electrochemical production of nanocoatings in the Re-Cu-Se system and their morphology. "Chemistry and Chemical Technology", 2021.Vol 64. No2. C. 34-40. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216402.6298>
11. Haftbaradaran A., Parvini-Ahmadi N., Yazdani S. Electrodeposition and characterization of metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing high acetate concentrations, Surface & Coatings Technology. Volume 324, 15 September 2017, pages 1-6 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.024>
12. Siti Nur Hasan, Min Xu&Edouard Asselin. Electrodeposition of metallic molybdenum and its alloys – a review. Canadian metallurgical Quarterly. The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science. Volume58, Issue1, August2018, p.1-18, <https://doi.org/10.1080/00084433.2018.1511252>
13. Domanski, Daniel Feliks Raphael. The electrodeposition of metallic molybdenum thin - film coatings from aqueous electrolytes containing molybdate ions. 2015. <https://open.library.ubc.ca/soa/cIRcle/collections/ubctheses/24/items/1.0216002>
14. Mary Joecile Ksycki¹ and L.F.Yntema². The Electrodeposition of Molybdenum from Aqueous Solutions. Journal of The Electrochemical Society, Volume 96, Number 1
15. Makyta M., Zatko P., and Bezdička P. Electrodeposition of Molybdenum from Molten Salts. Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, CSE-842 36 Bratislava Received 21 January 1992
16. Rajak Syed, Ghosh S.K., Sastry P.U., Sharma G., Hubli R.C., Chakravarthy J.K. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. Surface and Coatings Technology. Volume 261, January 2015. Pages 15-20 DOI:[10.1016/j.surfcoat.2014.11.073](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.073)
17. Syed, R.; Ghosh, S.K.; Kain, V.; Tripathi, R.P. Electrochemical investigation of molybdenum deposition from oxide-based molten salt electrolyte. International Conference on Conference on Electrochemistry in Advanced Materials, Corrosion, and Radiopharmaceuticals February 15-17, 2018, India, p-74.