

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова ⁽¹⁾, наук. співробітник, к.х.н.А.С. Подиман ⁽¹⁾, інженерД.Б. Шахнін ⁽¹⁾, наук. співробітник, к.х.н.Д.-М.Я. Брускова ⁽²⁾, доцент, к.х.н.В.В. Малишев ^(1,2), професор, д.т.н.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА, ПОЛІРУВАННЯ ТА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МОЛІБДЕНУ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ РОЗПЛАВАХ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ⁽²⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ

Изучено электрохимическое поведение молибдена в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида, установлен состав и структура комплексов молибдена, образующихся при электрохимическом растворении металла в данных расплавах. Разработан метод электрохимической полировки поверхности молибдена. Выполнено электроосаждение молибдена в расплавленных аммонийных соединениях с использованием постоянного и переменного токов, изучена морфология осадка и особенности процессов. Свойства осажденного слоя изменялись в зависимости от плотности тока, токового режима, длительности импульсов, состава электролита и типа электродов.

Ключевые слова: молибден, низкотемпературный расплав, электрохимическое поведение, полирование, электроосаждение.

Досліджено електрохімічну поведінку молибдену в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду, встановлено склад і структуру комплексів молибдену, що утворюються під час електрохімічного розчинення металу в даних розплавах. Розроблено метод електрохімічного полірування поверхні молибдену. Виконано електроосадження молибдену в розплавлених амонійних сполуках з використанням методів сталого та змінного струму, визначено морфологію осаду й особливості процесів. Властивості осащеного шару залежать від густини струму, струмового режиму, тривалості імпульсів, складу електроліту та типу електродів.

Ключові слова: молибден, низькотемпературний розплав, електрохімічна поведінка, полірування, електроосадження

Molybdenum electrochemical behavior was studied in low-temperature melts based on carbamide and acetamide, composition and structure of molybdenum complexes for-ming during metal electrochemical dissolution in these melts were investigated. Electro-chemical method of polishing of the molybdenum surface was elaborated. The molybdenum was electrodeposited from molten ammonium compounds using both DC and AC methods. Deposits morphology and processes peculiarities were studied. The deposited layer properties depend on current density, current regime, pulse duration, electrolyte composition, and electrode type. Key words: molybdenum, low-temperature melt, electrochemical behavior, polishing, electrodeposition

Вступ. Інтенсивний розвиток сучасної науки та техніки в останні роки призвів до зростання видобутку і споживання тугоплавких металів. Без застосування таких металів є неможливим прогрес у ряді галузей науки та техніки: технічній фізиці, електроніці, в авіаційній, космічній і хімічній промисловості, металургії та медицині. Тугоплавкі метали, зокрема молибден, є жаростійкими та твердими, а за наявності малих домішок вуглецю, кисню, азоту – пластичними. Через високу вартість цих металів, на практиці намітилася тенденція заміни виробів з компактних металів деталями з гальванічно осадженими покриттями з них.

Аналіз досягнень. На значну увагу заслуговує електроосадження шару молибдену на пове-

рхню металевих конструкційних матеріалів через високу корозійну стійкість і прекрасні механічні властивості молибдену в багатьох агресивних середовищах. Розплавлені сольові електроліти для електроосадження молибдену можна класифікувати наступним чином: хлоридні [1-4], флуоридні [5-6], оксидні [7], флуоридно-оксидні [8-11] та хлоридно-оксидні [12]. У більшості вищезгаданих процесів електроосадження використовували високотемпературні розплавлені солі, де мають місце корозія продукту й електродного матеріалу. Тому значна увага приділяється дослідженням методів електроосадження з низькотемпературних розплавлених сольових систем [13-15].

Розплавлені амідні суміші є досить стабільними в широкому діапазоні температур. Властивості таких систем, зокрема: в'язкість, електро-

провідність, розчинність, залежать від складу суміші та температури. Завдяки такому розмаїттю фізико-хімічних характеристик існує багато напрямків застосування амідних розплавів [16-19]. Як електроосаджувальні ванни для електроосадження тугоплавких металів, окрім високо-температурних неорганічних солей, можна запропонувати низькотемпературні розплавлені амідні суміші, які здатні створювати стабільні розчини. На жаль, процеси електроосадження тугоплавких металів з таких низькотемпературних сольових розплавів на сьогодні досліджено ще недостатньо. Недавно було показано, що вольфраміву плівку можна осаджувати з низькотемпературного розплаву $CO(NH_2)_2-NH_4Cl$. Морфологія осадженого металу залежить від складу електроліту та від струмового режиму електролізу [20]. Розплавлені амонійні сполуки, що характеризуються низькою температурою плавлення та високою енергією активації, поведуть себе як вода, та як звичайна розплавлена сіль. Також було досліджено електророзчинення деяких оксидів і хлоридів металів у таких електролітах [21].

Постановка завдання. Метою роботи було вивчення електрохімічної поведінки, полірування та електроосадження молібдену в карбамідних і ацетамідних розплавах.

Методика експерименту. Електрохімічну поведінку молібдену в карбамідних та ацетамідних розплавах вивчали методом циклічної вольтамперометрії [22] за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. Як робочий електрод використовували молібденовий дріт із поверхнею $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, як допоміжний електрод – платинову пластину розміром $3,12 \text{ см}^2$, як електрод порівняння – Ag/Ag^+ , температура експериментів складала 353...413 К.

Склад і структуру комплексних сполук молібдену в процесі анодного розчинення металу в широкому діапазоні щільності струму визначали методом електронної спектроскопії поглинання за допомогою спектрофотометра «Specord UV-VIS». Швидкоохолоджені розплави досліджували методом ІЧ-спектроскопії на приладі «Specord-M 80». Ступінь окислення молібдену визначали гравіметричним і спектроскопічними методами. Карбамід, ацетамід, хлорид амонію та їх суміші сушили під вакуумом за температури 343...353 К. Для досліджень використовували розплавлений карбамід, евтектичну суміш карбамід- NH_4Cl (16,8 мол.%), ацетамід та евтектичну суміш ацетамід- NH_4Cl (11,3 мас. %).

Для здійснення електроосадження молібдену форміат і хлорид амонію висушували за

температури 333 К у вакуумі протягом 24 годин, після чого розмішували в ексикатор. Молібдат натрію висушували у вакуумі за температури 473 К. Всі наведені вище речовини очищували в атмосфері азоту в герметичному сухому боксі.

Експерименти виконували в розплавленій суміші $HCOONH_4-Na_2MoO_4$ за відсутності та наявності NH_4Cl . Реакційну комірку розмішували у кварцовому тиглі, що нагрівали у печі, де температуру фіксували за допомогою PID-контролера із точністю ± 2 град.

Електроосадження виконували в 50 мл електроліту без перемішування. Молібден осаджували на катоді товщиною 0,5 мм, довжиною 40 мм і шириною 10 мм. Використовували молібденовий анод, а катод був або мідним, або нікелевим. Всі електроди були механічно відполірованими із застосуванням паперу з нанесеним порошком SiC , а потім методом електрополірування у розчині кислоти за допомогою мікроструму. Очищену таким чином поверхню промивали дистильованою водою, висушували та промивали ацетоном. Процес електроосадження виконували в атмосфері сухого високоочищеного азоту. В кінці експерименту електроди виймали з розплавленого електроліту, промивали у дистильованій воді, висушували та розмішували в ексикаторі для подальшого дослідження.

Морфологію та склад електроосадженого шару визначали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДР). Всі експерименти виконували з використанням джерела постійного /змінного струму НСПС-03.

Результати й обговорення.

1. **Електрохімічна поведінка та полірування молібдену в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду.** На рис. 1(а) подано циклічну вольтамперограму молібденового електроду в розплавленому індивідуальному карбаміді. З аналізу одержаної поляризаційної кривої випливає, що молібден електрохімічно розчинюється в розплавленому карбаміді та процес його розчинення відбувається без пасивації. Згідно даним гравіметричного аналізу, під час електрохімічного розчинення у розплавленому карбаміді молібден переходить в розплав у вигляді шестивалентних іонів.

Електронні спектри поглинання знімали під час анодного розчинення молібдену в карбамідному розплаві за щільності струму $5 \dots 50 \text{ мА/см}^2$. На ЕСП зафіксовано смуги перенесення заряду за 28000, 33000, 38000 см^{-1} , які характеризують утворення ізоціанатних октаедричних

комплексів типу $[Mo(NCO)_6]$. Для підтвердження одержаних результатів були зняті інфрачервоні спектри швидкоохолодженого розплаву карбаміду після електролізу. В ІЧ-спектрах зафіксовано характерні частоти коливань NCO -групи: $\nu_{as}(NCO) - 2200 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(NCO) - 1332 \text{ см}^{-1}$, $\sigma(NCO) - 625 \text{ см}^{-1}$ та частоти коливань зв'язків $C-O$ та $C-N$ у молекулі карбаміду. Дані ІЧ-спектрів підтверджують утворення ізоціонатних комплексів $[Mo(NCO)_6]$. Таким чином, проаналізувавши сукупність експериментальних даних,

було показано, що молібден анодно розчинюється у карбамідному розплаві з утворенням іонів вищого ступеня окислення молібдену – $Mo(VI)$, а також комплексів типу $[Mo(NCO)_6]$.

Виходячи з форми катодної частини вольтамперограми молібденового електрода в розплавленому карбаміді (рис. 1-І,а), можна заключити, що утворена комплексна сполука не є електрохімічно активною, тому що відновлення іонів молібдену на циклограмі не спостерігається [23,24].

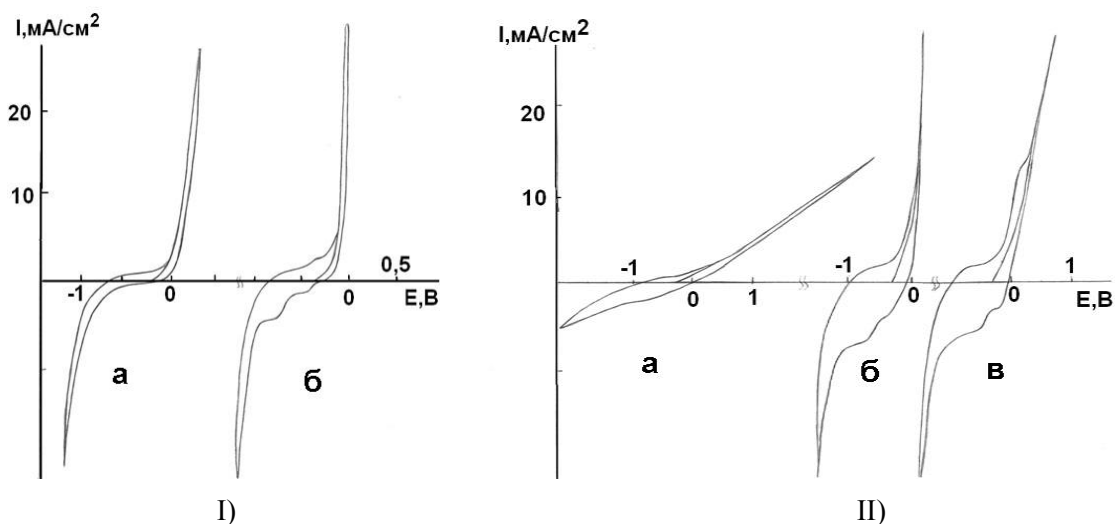


Рисунок 1 – Циклічні вольтамперограми молібденового електрода $V_{пол} = -0,1 \text{ В/с}$, $E_{пор} - Ag/Ag^+$
 I) в розплавленому карбаміді (а) та розплаві карбамід- NH_4Cl (б). $T = 393...413 \text{ К}$;
 II) в розплавленому ацетаміді (а) та розплаві ацетамід- NH_4Cl : (б) перша з'йомка циклограми, (в) – після поляризації чотирьох циклів. $T = 353...373 \text{ К}$

На рис. 1-І,б наведено цикловольтамперограму молібденового електрода, одержану в евтектичному розплаві карбамід- NH_4Cl , аналіз якої показує, що метал електрохімічно розчинюється. Анодне розчинення молібдену відбувається без пасивації. За даними гравіметричного аналізу встановлено, що за електрохімічним розчиненням молібден також, як і в розплавленому індивідуальному карбаміді, переходить в розплав у вигляді іонів $Mo(VI)$.

Для підтвердження створення у розплаві карбамід- NH_4Cl іонів $Mo(VI)$ виконували комплекс спектроскопічних досліджень. Одержані ЕСП за анодним розчиненням молібдену в карбамід-хлоридному розплаві характеризуються полосами перенесення заряду за 27000 , 32000 , 37000 см^{-1} . Виходячи з даних електронних спектрів та порівняння з літературними даними можна зробити висновок, що за електрохімічним розчиненням у розплаві карбамід- NH_4Cl молібден переходить в розплав у вигляді іонів $Mo(VI)$, аналогічно розчиненню в карбамідному розпла-

ві. При цьому в розплаві створюються квазіоктаедричні змішані комплекси металу типу $[MoCl_4(CO(NH_2)_2)_2]^{2+}$. Одержані результати було підтверджено ІЧ-спектрами швидкоохолоджених розплавів. На спектрі зафіксовано частоти коливань зв'язків $\nu(Mo-Cl) - 340 \text{ см}^{-1}$, $\nu(Mo-N) - 485 \text{ см}^{-1}$, а також зменшення частоти валентного зв'язку $C-N$ до 1405 см^{-1} .

Відновлення іонів $Mo(VI)$, як впливає з рис. 1-І,б, проходить ступінчасто у два етапи. Виходячи з форми кривих, було зроблено припущення, що обидва процеси відповідають однаковій кількості електронів, що приймають участь у процесі розрядження. Для визначення ступеня окислення проміжної сполуки виконували стаціонарний електроліз за потенціалу $-0,58 \text{ В}$ протягом $1,5$ годин для накопичення сполуки в розплаві. Потім виконували дослідження розплаву методом електронної спектроскопії. На електронних спектрах зафіксовано частоти коливань за 23200 , 18300 , 14500 см^{-1} , що згідно з літературними даними відповідає утворенню

комплексної сполуки $Mo(III)$ у вигляді змішаного комплексу $[Mo(KA)_2Cl^4]$ [22, 23]. Таким чином, відновлення іонів $Mo(VI)$ відбувається ступінчасто через утворення $Mo(III)$. Можна припустити, що подальше відновлення $Mo(III)$ проходить до металу, оскільки нахили першої та другої хвиль є приблизно однаковими. Внаслідок електролізу було одержано гальванічні осад на міді з характерним металевим блиском, які є добре зчепленими з основою. Проте, рентгенофа-

зовий аналіз показав, що вміст чистого металу у катодному осаді невеликий (приблизно 5...7 %), основну частину осаду складають оксигалогенідні сполуки нижчих ступенів окислення молибдену. На рис. 2 показано мікроструктуру молибденового покриття, одержаного з розплаву карбамід- NH_4Cl на підложці з міді. З наведених мікрофотографій видно, що частки металу щільно оточені нерозчинними солями.

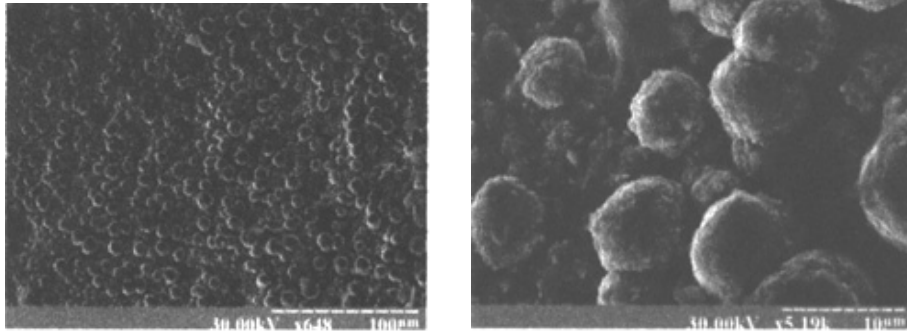


Рисунок 2 – Мікрофотографії молибденового покриття, осадженого на мідній підложці з розплаву карбамід - NH_4Cl

На рис. 1-П,а подано циклічну вольтамперограму молибденового електроду, яку одержали у розплаві ацетаміду за температури 373 К. Аналіз анодної частини вольтамперограми свідчить, що молибден розчинюється у розплаві без пасивації. За допомогою гравіметричного аналізу було встановлено, що під час електрохімічного розчинення метал переходить у розплав у вигляді іонів $Mo(VI)$.

За даними ЕСП, під час анодного розчинення молибдену в розплавленому ацетаміді за щільності струму 10...100 mA/cm^2 зафіксовано смуги перенесення заряду з кисню на метал за 32000 cm^{-1} 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» досліджуваних розплавів зафіксовано зменшення частоти валентного зв'язку $\nu(C-O)$ з 1660 cm^{-1} (індивідуальний ацетамід) до 1640 cm^{-1} , а також частоти коливань $\nu(Mo-O) - 630 cm^{-1}$, $\sigma(O-Mo-O) - 420 cm^{-1}$ [22,23]. Сукупність даних, одержаних за допомогою ЕСП та ІЧ-спектроскопії, свідчать, що під час анодного розчинення молибдену в розплавленому ацетаміді утворюється імідний комплекс типу $[Mo(CH_3CONH)_6]$, який не відновлюється на електроді, на що вказує форма катодної гілки циклограми. На ній відсутні які-небудь ефекти, які б відображали перебіг електродної реакції.

Додавання NH_4Cl до розплаву ацетаміду змінює форму циклічної вольтамперограми молибденового електроду. Через збільшення елект-

ропровідності розплаву кут нахилу анодної кривої суттєво збільшується (рис. 1-П,б). Розчинення металу протікає без яких-небудь обмежень. Проте через 3...4 з'йомки, на анодній частині циклограми з'являється хвиля, яка відображує пасивацію молибденового електроду та зростає за часом. Гравіметричний метод аналізу показує, що в розплаві ацетамід- NH_4Cl також, як і в чистому ацетаміді, під час електрохімічного розчинення металу утворюються іони $Mo(VI)$. На електронних спектрах, які знімали у процесі анодного розчинення молибдену в розплаві ацетамід- NH_4Cl за щільності струму 10...100 mA/cm^2 , було зафіксовано смуги перенесення заряду за 32000, 36000, 26000 і 30000 cm^{-1} та на ІЧ-спектрах швидко «загартованих» розплавів частоти коливань $\nu(Mo-O) - 620$, $\sigma(O-Mo-O) - 415$ та $\nu(Mo-Cl) - 365 cm^{-1}$ [22,23]. Дані ЕСП і ІЧ-спектроскопії свідчать, що за анодним розчиненням молибдену в розплаві ацетамід- NH_4Cl утворюються змішані хлоридно-імідні комплекси типу $[MoCl_4(CH_3CONH_2)_2]$.

Процесу відновлення комплексу, що утворився у розплаві після розчинення молибдену, відповідає хвиля на катодній гілці циклограми. Розшифрування катодної частини циклічних вольт-амперних кривих виконували загальноприйнятим способом. Графіки у координатах $E - \lg(i/i_d - i)$ є прямими лініями, а в координатах $E - \lg(i_d - i)$ – значно відхиляються від прямої лінії. Таким чином, експериментальні вольтамперні залежності краще описуються рівнянням Гей-

ровського-Ільковича [25]. Розшифровка одержаних даних у напівлогарифмічних координатах показала, що хвиля відновлення відповідає одоелектронному процесу. Значення передлогарифмічного коефіцієнту для температури 453 К становить $2,3R \cdot T / n \cdot F = 0,069$, розраховане значення тангенсу кута нахилу прямої в координатах $E - \lg(i/i_d - i)$ дорівнює 0,072.

Для підтвердження цього результату на платиновому електроді виконували накопичувальний електроліз протягом двох годин. Одержані електронні спектри зафіксували смуги перенесення заряду за 25600 та 23800 см^{-1} , що за літературними даними [22,23] відповідає утворенню іонів Mo(V) у вигляді $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CONH})_6]$. Подальшого відновлення комплексу Mo(V) на циклограмі не спостерігається. Ймовірно, сполука Mo(V) є малорозчинною та пасивує поверхню молибденового електроду, в цьому разі подальше відновлення Mo(V) може зовсім не відбуватися чи відбуватися за значно негативних потенціалів за межею потенціалу катодного розряду фону. Але після тривалого електролізу на поверхні катоду не було виявлено утворення будь-якого осаду.

На основі виконаних досліджень було зроблено 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, під час з'йомки декількох циклів вольтамперної кривої спостерігається пасивація поверхні молибдену, що і дає змогу електрохімічно відполірувати метал. При цьому застосування ацетамідвмісного розплаву як розчинника, порівнянно з карбамідним, дозволяє знизити температуру процесу та електропровідність робочого розплаву, що призводить 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. %) $\text{-NH}_4\text{Cl}$. Для додаткового зменшення швидкості обробки металу та підвищення ступеня блиску поверхні молибдену застосовували поверхнево-активну речовину кількістю 1,5...2,0 мас. %. Електрополірування молибдену виконували у відкритій ванні реверсивним струмом із щільністю 200...400 A/m^2 протягом 5 хвилин електролізу. Клас чистоти поверхні при цьому збільшується на три порядки, а блиск досягає 85 %. Якість поверхні молибдену після електрохімічного полірування відповідає всім вимогам, що висуваються до полірованої поверхні.

2. *Електроосадження молибдену з низькотемпературного розплаву амонійної солі.* В табл. 1 подано результати й умови електроосадження молибдену з розплавленої бінарної системи $\text{HCOONH}_4\text{-NH}_4\text{Cl}$ з використанням постійнострумового та зміннострумового методів.

Властивості осажденного шару досліджували методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) й атомно-силової мікроскопії (АСМ). З одержаних результатів видно, що зміннострумове електроосадження з використанням монополярних прямокутних імпульсів значно покращило якість електроосаженного шару.

На рис. 3 наведено результати СЕМ шару, осаженного за щільності постійного струму 10 і 25 mA/cm^2 із розплавлених електролітів складу $\text{HCOONH}_4\text{-NH}_4\text{Cl-Na}_2\text{MoO}_4$. Було досліджено морфологію осаджених шарів у області низької щільності струму. Встановлено, що за низької щільності струму створювався електроосаджений шар молибдену з нерегулярною кристалічною структурою. Під час зростання щільності струму розмір зерен осаженного шару зменшувався. Зрозуміло, що щільність струму значно впливає на якість шару молибдену, осаженного з використанням постійнострумового методу. За низької щільності струму, наприклад за 10 mA/cm^2 , на катоді відбувається повільне відновлення молибдат-іонів. При цьому, швидкість зростання зародків кристалічних зерен перевищує швидкість нових зародків, що призводить до збільшення розмірів зерен осаженного молибдену, як показано на рис. 3,а.

Таблиця 1 – Експериментальні умови та результати електроосадження молібдену в розплавлених електролітах амонійної солі за 423 К

Субстрат	Склад розплаву (моль %)	Кількість електрики (кулон)	Щільність струму (мА/см ²)	Форма струму	Зовнішній вигляд осаду
Ni	з NH_4Cl	5000	25	П.С.	дрібнокристалічна нерівномірна структура субстрата
Ni	з NH_4Cl	5000	50	П.С.	дрібнокристалічний
Ni	з NH_4Cl	5000	120	П.С.	дрібніший порошкоподібний з низьким вмістом Мо
Ni	з NH_4Cl	5000	25	З.С. $t_{on}/t_{off} = 3:1$	дрібнокристалічні однорідні частинки з вищим вмістом Мо
Ni	з NH_4Cl	5000	50	З.С. $t_{on}/t_{off} = 3:1$	дрібнокристалічні однорідні частинки з вищим вмістом Мо
Ni	з NH_4Cl	5000	120	З.С. $t_{on}/t_{off} = 3:1$	дрібніший порошкоподібний
Ni	без NH_4Cl	3000	15	З.С. $t_{on}/t_{off} = 3:1$	нещільно кристалічний

Промітка: П.С. - постійний струм, З.С. - змінний струм

Методом СЕМ вивчено шар молібдену, що електроосаджено на різні основи з розпавленої бінарної амідної системи, що містить 5 моль % Na_2MoO_4 за температури 423 К. Добре видно, що молібден можна осадити як на мідному, так і на нікелевому анодах. Із результатів рентгенівської дисперсійної спектроскопії випливає, що спів-відношення вмісту елементів $Mo : Cu$ є близьким до 1 : 0,79 для мідного катоду та елементів $Mo : Ni$ – близьким до 1 : 1,17 для нікелевого катоду відповідно. Це свідчить про можливість одержання шару молібдену за допомогою процесу електроосадження за сталим струмом. Для визначення впливу струмового режиму та щільності струму на процес електроосадження виконано електроосадження молібдену з розплавлених електролітів за імпульсним струмовим режимом з щільністю струму від 10 до 120 мА/см². Виявилося, що швидкість електроосадження протягом імпульсу струму може бути значно підвищеною під час використання імпульсного режиму порівняно з постійнострумовим режимом. Добре відомо, що для зміннострумового процесу електроосадження кристалізація електроосадженого шару є дуже важливим фактором зростання гальванічного покриття, оскільки прямо впливає на його структуру та, відповідно, і на властивості. Кристалізація є процесом інкорпорування ад-атомів чи ад-іонів у кристалічні

решітки. Кристалізацію можна проходити зростанням старих кристалів або утворенням нових. Зазначені процеси постійно конкурують і зазнають впливу різних факторів. Висока швидкість поверхневої дифузії, низька популяція ад-атомів і низькі перенапруги на поверхні є факторами, що сприяють зростанню старих кристалів. І навпаки, низька швидкість поверхневої дифузії, велика кількість ад-атомів і високі перенапруги на поверхні прискорюють нуклеацію. Оскільки щільність під час імпульсу струму зазвичай є значно вищою за відповідну щільність постійного струму, популяція ад-атомів на поверхні протягом імпульсу струму за зміннострумовим електроосадженням є вищою, ніж за постійнострумовим електроосадженням. Тому за зміннострумовим електроосадженням відбувається зростання швидкості нуклеації та, як результат, утворюються більш дрібнозернисті осадки. Виявилося, що співвідношення тривалості імпульсу струму до тривалості міжімпульсного інтервалу t_{on}/t_{off} під час зміннострумового електроосадження виявилось важливим фактором, що впливає на морфологію осадженого шару. Частота імпульсів струму була сталою та для електроосадження було вибрано відношення $t_{on}/t_{off} = 3:1$.

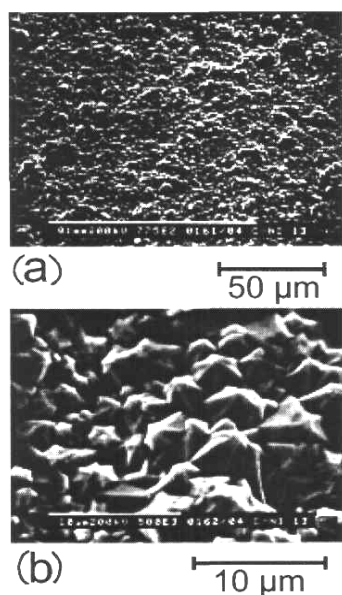


Рисунок 3 – Фотографії шару молибдену, електроосадженого з розплавленого електроліту, одержані методом СЕМ. Температура – 423 К, електроліт: $\text{HCOONH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{MoO}_4$, постійнострумовий режим, щільність струму: (а) - 10 mA/cm^2 , мідний субстрат, (б) - 25 mA/cm^2 , нікелевий субстрат

На рис. 4 наведено зображення електроосадженого шару для серії електроосаджень з $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 3 : 1$, одержані методом СЕМ. Вони свідчать, що зміннострумове електроосадження з низькою щільністю струму імпульсу призводить до покращення якості осадів, зокрема зменшення шорсткості їх поверхні, та до підвищення швидкості їх осадження. Вплив форми імпульсів струму на морфологію поверхні осадженого шару наведено в табл. 1. Склад електроосадженого шару було досліджено методом ЕДР. Найвищий вміст молибдену в шарі спостерігали для процесу зміннострумового електроосадження. На рис. 5 подано результати дослідження методом ЕДР молибденового шару, одержаного за імпульсним режимом. Вміст молибдену становить 83 і 65 % за щільності струму імпульсу 25 і 50 mA/cm^2 , відповідно, з $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 3 : 1$ в обох випадках. Виявилося, що під час зниження щільності струму імпульсу вміст молибдену в одержаному осаді зростає.

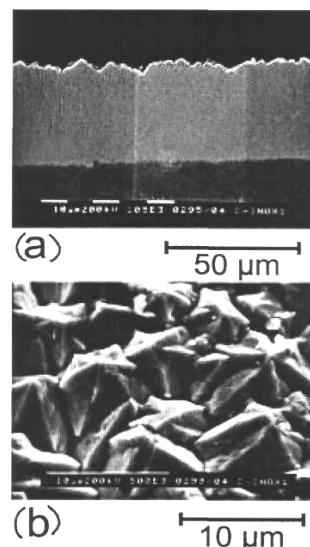


Рисунок 4 – Електронні мікрофотографії поперечного перерізу (а) та поверхні (б) молибдену покриття на нікелевій основі. Розплав: $\text{HCOONH}_4\text{-NH}_4\text{Cl-Na}_2\text{MoO}_4$, $T = 423 \text{ K}$, $i_{kp} = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 3 : 1$

Раніше було з'ясовано, що розчинність Na_2WO_4 і K_2WO_4 є мінімальною для чистого розплаву та збільшується зі зростанням концентрації NH_4Cl і температури [12]. Тому було досліджено вплив додавання малої кількості NH_4Cl на стабільність молибдату та на морфологію електроосадженого молибдену. Результати свідчать, що розчинність Na_2MoO_4 є мінімальною для чистого форміату амонію та зростає зі зростанням концентрації NH_4Cl . Розчинність Na_2MoO_4 в розплавах форміату амонію є меншою порівняно з розчинністю сполук перехідних металів і зростає зі зростанням концентрації NH_4Cl . Така поведінка може пояснюватися утворенням амінокомплексів з аніонами молибдату. В розплавленому форміаті амонію з додаванням NH_4Cl утворюється осад, що складається з щільних і однорідних зерен, а в розплаві без додавання NH_4Cl осаджується неоднорідний шар. Як показано в табл. 1, одержання осадів з вищим вмістом молибдену можливе з $\text{HCOONH}_4\text{-NH}_4\text{Cl}$ системи, де NH_4Cl додано як допоміжний електроліт. Тому дослідження комплексоутворення іонів молибдату в розплавлених амідних сумішах є досить цікавим з огляду на можливість електроосадження молибдену з низькотемпературних розплавів.

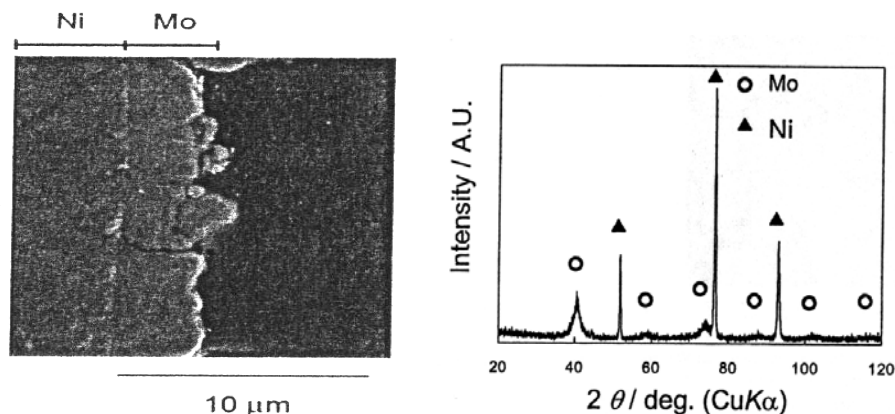


Рисунок 5 – Результати аналізу методом ЕДР та мікрофотографія поперечного перерізу зразка шару молибдену, електроосадженого на нікелевому субстраті, густина струму імпульсу, $i_p = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t_{on}/t_{off} = 3:1$

Висновки.

1. Досліджено електрохімічну поведінку молибдену в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду. Знайдено метод електрохімічного полірування поверхні молибдену з використанням евтектичного розплаву ацетамід (88,7 мас. %)- NH_4Cl .

2. Проведено електроосадження молибдену в розплавлених амонійних сполуках з викорис-

танням методів сталого та змінного струму в області температур від 403 до 423 К. Властивості осадженого шару залежать від щільності струму, струмового режиму, тривалості імпульсів, складу електроліту та типу електродів. Компактний осад утворюється під час використання змінного струму із щільністю $i_p = 25 \text{ mA/cm}^2$ і тривалістю імпульсів струму 75 % від загальної тривалості циклу.

Бібліографічний список

1. **Senderoff, S.** The Electrolytic Preparation of Molybdenum from Chloride Melts [Text] / S. Senderoff, G. W. Mellors // J. Electrochem. Soc. – 1967. – Vol. 114. – P. 556-560. – Bibliog: p. 560.
2. **Senderoff, S.** Electrodeposition of coherent deposits of molybdenum from a chloride melt [Text] / S. Senderoff, A. Brenner // J. Electrochem. Soc. – 1954. – Vol. 101. – P. 31-35. – Bibliog: p. 35.
3. **Смирнов, М. В.** Диффузия трехвалентного молибдена в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов [Текст] / М. В. Смирнов, О. А. Рыжик, Г. Н. Казанцев // Электро-химия. – 1965. – Т. 1. – С. 59-62. – Библиог.: с. 62.
4. **White, S. H.** The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VIA transition metals [Text] / S. H. White, U. M. Twardoch // J. Appl. Electrochem. – 1987. – Vol. 17. – P. 225-242. – Bibliog: p. 239-242.
5. **Senderoff, S.** Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. VI Mechanism of deposition of molybdenum and tungsten from fluoride melts [Text] / S. Senderoff, G.W. Mellors // J. Electrochem. Soc. – 1967. – Vol. 114. – P. 586-587. – Bibliog: p. 587.
6. **Mellors, G. W.** Electrodeposition of refractory metals [Text] / G.W. Mellors, S. Senderoff. – Can. Patent CA 688546, C25D 3/66 (2006.01). – Publ. 09.06.1964. – 9 p.
7. **McCawley, F. X.** Electrodeposition of Molybdenum Coatings [Text] / F. X. McCawley, C. Wyche, D. Schlain // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116. – P. 1028-1033. – Bibliog: p. 1033.
8. **Koyama, K.** Electrodeposition of molybdenum in $\text{KF-K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-K}_2\text{MoO}_4$ fused salts [Text] / K. Koyama, Y. Hashimoto, S. Omori // Trans. Jap. Indust. Metals. – 1984. – Vol. 24. – P. 265-275. – Bibliog: p. 274-275.
9. **Terawaki, K.** Electrodeposition of molybdenum in molten $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ [Text] / K. Terawaki, K. Koyama, Y. Hashimoto, S. Omori, // J. Jap. Indust. Metals. – 1986. – Vol. 50. – P. 303-307. – Bibliog: p. 307.
10. **Koyama, K.** Effect of B_2O_3 on electrodeposition of molybdenum in $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ molten salts [Text] / K. Koyama, Y. Hashimoto, S. Omori, K. Terawaki // Denki Kagaki. – 1984. – Vol. 52. – P. 368-369. – Bibliog: p. 369.
11. **Koyama, K.** Smooth electrodeposits of molybdenum in $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ fused salt melts [Text] / K. Koyama, Y. Hashimoto, S. Omori, K. Terawaki // J. Less-Common Met. – 1986. – Vol. 123. – P. 223-231. – Bibliog: p. 230-231.
12. **Барабошкин, А. Н.** Получение молибденовых покрытий электролизом хлоридно-молибдатного расплава [Текст] / А. Н. Барабошкин, А. Ф. Шунайлов, В. А. Мартынов, З. С. Мартемьянова // Труды ИЭХУФ АН СССР. – 1970. – Вып. 15. – С. 67-69. – Библиогр.: с. 69.
13. **McManis, G. E.** The electrochemistry of nitrate-amide melts: Reactions of nickel and copper in nitrate-amide

- melts / G. E. McManis, A. N. Fletcher, D. E. Bliss, M. H. Miles // J. Appl. Electrochem. – 1986. – Vol. 16. – P. 229-238. – Bibliog: p. 230-231.
14. **McManis, G. E.** Room temperature discharge characteristics of $\text{Li}/\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--LiNO}_3$ -amide cells using silver salts as active cathode materials [Text] / G. E. McManis, A. N. Fletcher, D. E. Bliss, M. H. Miles // J. Appl. Electrochem. – 1986. – Vol. 16. – P. 920-928. – Bibliog: p. 927-928.
 15. **Phani, K. L. N.** Investigations on electrochemical and thermodynamic properties of electrode-electrolyte systems [Text] / K. L. N. Phani. Ph. D. thesis. Indian Institute of Technology, Madras, 1988. – 175 p. – Bibliog.: pp. 168-175.
 16. **Wallace, R. A.** Fused-Acetamide Thermal Cells [Text] / R. A. Wallace, P. F. Bruins // J. Electrochem. Soc. – 1967. – Vol. 114. – P. 212-215. – Bibliog: p. 215.
 17. **Wallace, R. A.** Density and viscosity of fused KCl-acetamide electrolytes [Text] / R. A. Wallace // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1973. – Vol. 9. – P. 601-604. – Bibliog: p. 604.
 18. **Wallace, R. A.** Electrochemistry of fused KCl-acetamide electrolytes [Text] / R. A. Wallace // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1973. – Vol. 35. – P. 3641-3645. – Bibliog: p. 3645.
 19. **Lovering, D. G.** Molten Salt Techniques [Text] / D. G. Lovering, R. J. Gale. – Plenum press, N.Y., 1983. – Vol. 1. – 272 p.
 20. **Yang, C. C.** Electrodeposition of tungsten in the molten binary system $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{Cl}$ [Text] / C. C. Yang, S. H. Wu, K. S. Shen // Proc. 5th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, August 24-29, 1997, Dresden, Germany. – P. 583.
 21. **Nishimura, Y.** A study on conductivity, density and viscosity of molten salt systems [Text] / Y. Nishimura, Y. Hayakawa // Denki Kagaku. – 1972. – Vol. 40. – P. 335-338. – Bibliog: p. 338.
 22. **Плэмбек, Дж.** Электрохимические методы анализа [Text] / Дж. Плэмбек. Пер. с англ. – М. : Мир, 1985. – 496 с. – Библиография в конце каждой главы. – Тираж 3900 экз.
 23. **Накамото, К.** ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений [Текст] / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с. – ISBN 5-03-001749-6. – Библиография в конце каждой главы. – Тираж 1700 экз.
 24. **Ливер, Э.** Электронная спектроскопия неорганических соединений [Текст] / Э. Ливер. В 2-х ч. Пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – Ч. 2 – 445 с. – Библиогр.: с. 434-436. – Тираж 1000 экз.
 25. **Дмитревич, И. Н.** Электрохимические методы анализа [Текст] / И. Н. Дмитриевич, А. А. Комиссаренков. – СПб. : СПб ГТУ РП, 2012. – 95 с. – Библиогр.: с. 94. – Тираж 200 экз.

Стаття надійшла до редакції 24.07.2015 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа