

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ВОДНО – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Даулетбай А., Казакбаева Б.

Казахский Национальный университет имени аль – Фараби,
Казахстан, Алматы, ул. Карасай батра, 95 а, *Kudreeva@mail.ru, Akbar-81@mail.ru*

При анализе процессов переноса на границе металл- окисел обычно считают, что металл непосредственно контактирует с высшим окислом. В действительности эта граница имеет более сложное строение, которое должно существенно влиять на все реакции перехода. На границе существует переход от чистого металла к металлу, насыщенному кислородом, и далее через спектр окислов низшей валентности к высшему окислу. Ширина такого переходного слоя будет зависеть от многих факторов. Особенностью анодного растворения молибдена и вольфрама, как и любого сложного электрохимического процесса, является стадийность механизма процесса.

Смысл стадийного протекания электрохимической реакции растворения молибдена сводится к представлению о том, что образование многозарядного иона металла Mo^{+n} из металла Mo может происходить не в одну стадию, а путем последовательного отщепления электронов, то есть в несколько последовательных стадий. Результаты анализа поверхности металлов электронно-микроскопическим и рентгеноспектральными методами позволили уточнить механизм роста окисла. Механизмы роста окисла в водных водно - диметилсульфоксидных средах подобны. В пользу такой точки зрения свидетельствуют поляризационные характеристики в водно-диметилсульфоксидной среде. Как известно, наклон поляризационной прямой характеризует сопротивление пленки на поверхности электрода и, соответственно, ее толщину. С увеличением концентрации воды сопротивление пленки закономерно уменьшается, также, как и с увеличением концентрации $LiCl$ от 0,25М до 2М сопротивление пленки уменьшается.

С ростом концентрации воды в растворе начинает сказываться существенная растворимость составляющих пленки в водно- диметилсульфоксидных электролитах. С использованием уравнения для переноса в сильных полях были определены толщины анодных пленок и расстояние между соседними дефектами в них. С увеличением концентрации воды толщина пленки увеличивается плавно. Предполагается, что этот процесс следует общим закономерностям формирования анодных оксидных пленок, а скорость роста пленки выражена в виде трех слагаемых: миграция, диффузия ионов под действием градиента концентрации, растворение материала пленки.

С увеличением концентрации воды в электролите происходит закономерное увеличение проводимости пленки. С увеличением скорости вращения электрода скорость электрохимического растворения молибдена и вольфрама уменьшается, несколько интенсивное перемешивание способствует подводу к поверхности молекул электролита, принимающих непосредственное участие в формировании поверхностной пленки, которая и тормозит процесс растворения молибдена и вольфрама. Для вольфрама область пассивного состояния ограничена потенциалом перепассивации, которая, по-видимому, соответствует доокислению и образованию кислородных соединений WO_3 .