

Elektrocheminės Na_2MoO_4 redukcijos ant $\text{Se}|\text{SnO}_2$ |stiklas paviršiaus dėsningumai

D. Sinkevičiūtė, N. Dukštienė

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas sinkeviciute.dovile@gmail.com*

J. Baltrušaitis

*Centrinė mikroskopijos tyrimų laboratorija, Ajosvos universitetas,
76 EMRB, Ajova IA 52242, JAV*

A. Guobienė

*Kauno technologijos universiteto Fizikinės elektronikos institutas,
Savanorių pr. 271, LT-50131 Kaunas, Lietuva*

Gauta 2009 m. gruodžio 7 d.; priimta spaudai 2010 m. sausio 26 d.

Ciklinės voltamperometrinės analizės, rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos ir lateraliųjų jėgų mikroskopijos metodais tirta Na_2MoO_4 elektrocheminė redukcija $0,22 \text{ mol/dm}^3$ natrio citrato tirpale. Nustatyta, kad ant SnO_2 |stiklas paviršiaus, padengto selenu, potencialų srityje nuo $-0,20 \text{ V}$ iki $-0,80 \text{ V}$ ($\text{KCl}_{(\text{sat})}|\text{AgCl}$, Ag elektrodo atžvilgiu) pradinio elektrolizės momentu susidaro polivalentinio molibdeno oksido danga. Iš rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos analizės duomenų nustatytas deguonies ir molibdeno atominių koncentracijų santykis yra lygus 2,9. Dangos kristalinių užuomazgų susidarymo ir augimo mechanizmas tirtas chronoamperometrinių kreivių metodu. Chronoamperometrinių kreivių analizė

$\frac{I^2}{I_m^2} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$ ir $\frac{I^2}{I_m^2} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)^2$ koordinatėse rodo, kad vyrauja progresyvus kristalinių užuomazgų susidarymo ir augimo

mechanizmas. Užuomazgų susidarymo greitis AN_∞ priklauso nuo Na_2MoO_4 koncentracijos elektrolite ir potencialo.

Įvadas

Įvairios cheminės sudėties molibdeno junginiai su selenu ir deguonimi vis plačiau pritaikomi įvairiose šiuolaikinėse technologijose. Terminiškai stabili sluoksninė $\text{MoO}_2|\text{MoSe}_2$ membrana yra perspektyvus keitiklis – nedidelis cheminis reaktorius, išgaunantis vandeniliu praturtintas dujas iš gamtinių dujų, kuro elementuose [1]. Teigiama [2], kad ant platinos nusodinta $\text{MoSe}_2|\text{MoO}_x$ danga pasižymi katalizinėmis savybėmis metanolio elektrodinės oksidacijos reakcijose. Mo-O-Se dangos, kaip elektrodai, gali būti panaudojamos saulės energijos konversijos celėse.

Pastaraisiais metais nemažai dėmesio skiriama elektrocheminiam tokių dangų gavimo metodui ir jų savybių tyrimui. Kauno technologijos universitete iš citratinio elektrolito ($\text{pH } 8,3$) ant SnO_2 |stiklas paviršiaus nusodintos plonos Mo-O-Se dangos [3, 4]. Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodu dangose, atsižvelgus į $\text{Mo}|\text{Se}$ santykį, randami Se , MoSe_2 , MoSeO_x , MoO_2 , MoO_3 , $\text{Mo}_x(\text{OH})_y$ junginiai. Dangos susidarymo mechanizmas siejamas su pirmine selenito rūgšties redukcija ir elementinio seleno susidarymu [5]. Vis dėlto lieka neaiškūs bendri molibdeno ir seleno elektrocheminio sąsėdžio dėsningumai.

Literatūroje plačiai nagrinėta selenito rūgšties redukcija ant SnO_2 |stiklas paviršiaus [6, 7].

Na_2MoO_4 redukcija ant SnO_2 |stiklas paviršiaus iš citratinio elektrolito aptarta [8]. Tačiau nerasta publikacijų, skirtų Na_2MoO_4 redukcijos vyksmo tyrimams ant Se paviršiaus, nusodinamų dangų cheminės sudėties ir struktūros analizei. Nusodinamų nanokristalinių dangų struktūrą nulemia užuomazgų susidarymo mechanizmas.

Kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmai gali būti dviejų rūšių – momentinis ir progresyvus.

Literatūroje yra pateikiama keletas metodų, kaip nustatyti kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmą ir parametrus, susijusius su užuomazgų formavimusi [9–11], tačiau dažniausiai naudojamas Scharifker ir Hills [10] modelis.

Pagal šį modelį momentinis susidarymo mechanizmas pagrįstas greitu kristalinių užuomazgų augimu ant mažo skaičiaus aktyvių centrų, kurie susidaro tuo pačiu metu, ir aprašomas lygtimi [10, 11]:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,9542}{t_m} \left\{ 1 - \exp \left[1,2564 \cdot \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2; \quad (1)$$

čia I – srovės stipris, μA ; I_m – maksimalus srovės stipris, μA ; t – trukmė, s; t_m – momentas, atitinkantis maksimalų srovės stiprį, s.

Pagrindiniai dydžiai, nusakantys momentinį kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmą, yra difuzijos koeficientas (D) ir susidariusių kristalinių užuomazgų skaičius (N_∞).

Difuzijos koeficientas apskaičiuojamas pagal formulę [10]:

$$I_m^2 \cdot t_m = 0,1629 (zFc)^2 \cdot D; \quad (2)$$

čia z – jono valentingumas; F – Faradėjaus konstanta, 96500 C/mol; c – elektrolito koncentracija, mol/cm³; D – difuzijos koeficientas, cm²/s.

Susidariusių užuomazgų skaičius apskaičiuojamas pagal formulę [10]:

$$I_m = 0,6382zFD c_0 (kN_\infty)^{1/2}; \quad (3)$$

čia z – elektronų skaičius, dalyvaujantis reakcijoje; N_∞ – susidariusių užuomazgų skaičius, cm⁻²; $k = \left(\frac{8\pi c_0 M}{\rho} \right)^{1/2}$; M – nusodintos medžiagos molekulinė masė, g/mol; ρ – tankis, g/cm³.

Nuolatinis užuomazgų susidarymas ir augimas ant didelio skaičiaus paviršiaus aktyvių centrų būdingas progresyviu susidarymo mechanizmui. Šis mechanizmas nusakomas lygtimi [9, 10]:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,2254}{t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \cdot \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2. \quad (4)$$

Pagrindiniai dydžiai, nusakantys progresyvių kristalinių užuomazgų susidarymą, yra difuzijos koeficientas (D) ir kristalinių užuomazgų susidarymo greitis (AN_∞).

Difuzijos koeficientas apskaičiuojamas pagal formulę [10]:

$$I_m^2 \cdot t_m = 0,2598 (zFc)^2 \cdot D. \quad (5)$$

Kristalinių užuomazgų susidarymo greitis apskaičiuojamas pagal formulę [10]:

$$I_m = 0,4615zFD^{1/4} c_0 (k'AN_\infty)^{1/4}; \quad (6)$$

čia AN_∞ – užuomazgų susidarymo greitis, cm²/s;
 $k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c_0 M}{\rho} \right)^{1/2}$.

Šis darbas yra anksčiau vykdytų mokslinių tyrimų tęsinys. Jame analizuojami pirminiai Na₂MoO₄ redukcijos ant Se|SnO₂|stiklas elektrodo citratiniame elektrolite procesai. Taip pat aptariami kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmai.

Tyrimų metodika

Darbe naudoti elektrolitai, kurių pagrindinės sudedamosios dalys: natrio molibdatas (Na₂MoO₄) ir selenito rūgštis (H₂SeO₃). Kaip fono elektrolitas naudotas 0,22 mol/dm³ natrio citrato tirpalas. Naudoti reagentai: Na₂MoO₄·2H₂O (grynumas > 99 %, Sigma-Aldrich, Vokietija), SeO₂ (grynumas > 99 %, Reachim, Rusija), natrio citratas (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O, grynumas > 99 %, Lachema, Čekijos Respublika). Tyrimai atlikti su 20 °C temperatūros elektrolitais, kurių pH 8,3. Iki reikiamo pH elektrolitas koreguotas 6 mol/dm³ NaOH arba 1 mol/dm³ H₂SO₄ tirpalais.

Darbinis elektrodas SnO₂|stiklas plokštelė padengta selenu. Selenas ant SnO₂|stiklas paviršiaus nusodintas citratiniame elektrolite, kuriame buvo 0,001 mol/dm³ H₂SeO₃, esant -0,8 V potencialui. Tam naudotas potenciostatas PI-50-1 (Rusija) kartu su programuotu PR-8 (Rusija) ir termostatuojama trijų elektrodų celė JSE-2. Elektrolitas maišytas magnetine maišykle. Elektrolizės trukmė 10 min. Baigus elektrolizę, plokštelė nuplauta distiliuotu vandeniu ir nusausinta filtro popieriumi. Gauta Se|SnO₂|stiklas paviršiaus geometrinis plotas – 3,84 cm².

Elektrocheminiai tyrimai atlikti Autolab PGSTAT (Ecochem, Olandija) potenciostatu / galvanostatu. Duomenys apdoroti ir kaupti kompiuterizuotąją GPES[®]-4,9 įranga. Potencialo skleidimo greitis 0,05 V/s.

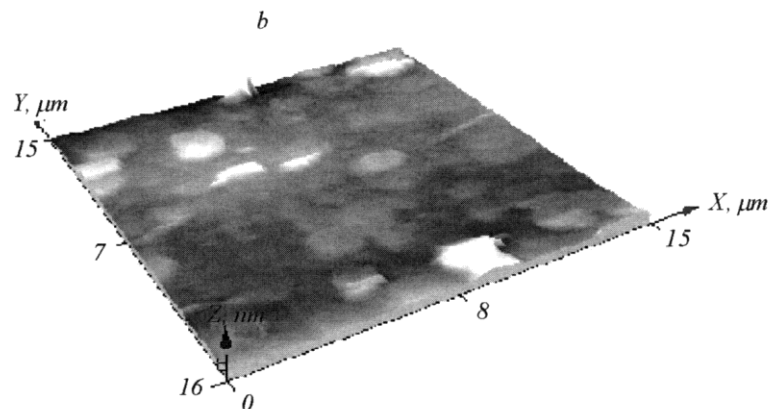
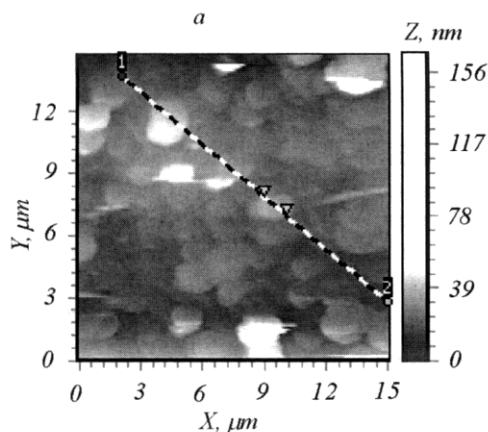
Pagalbinis elektrodas – 40 cm ilgio ir 1,0 mm skersmens platinos viela, susukta į spiralę, kurios paviršiaus plotas lygus 12,5 cm². Lyginamasis elektrodas – sidabro chloridinis KCl(sotus)|AgCl, Ag elektrodas. Potencialai nurodyti šio elektrodo atžvilgiu.

Nusodintų dangų paviršiaus morfologija tirta atominės jėgos mikroskopijos metodu (AJM). Lateralinių jėgų mikroskopijos (LJM) metodu galima aptikti cheminės sudėties pokyčius, esant net tai pačiai dangų paviršiaus morfologinei struktūrai. AJM ir LJM analizė atlikta mikroskopu Novascan NT-206 (Baltarusija). Prietaiso skiriamoji vertikali geba 0,2–0,4 nm, lateralinė – šoninė – 2,0 nm. Skenavimo matricos dydis 512 × 512 taškų. Maksimalūs bandinio parametrai – 15 × 15 × 3 μm (plotis – ilgis – aukštis). Skenavimo greitis x – y plokštumoje lygus 10 μm/s.

Dangų infraraudonojo spektro molekulinė atspindžio spektrinė analizė atlikta spektrofotometru Perkin Elmer Spectrum GX (JAV), kurio skiriamoji geba lygi 0,3 cm⁻¹. Atspindžio spektras užrašytas 2000–600 cm⁻¹ srityje SnO₂|stiklas plokštelės atžvilgiu. Duomenys kaupti ir apdoroti kompiuteriu, naudojant sujungimo su kompiuteriu plokštę ir Spectrum programą. Eksperimentiniai spektrai lyginti su literatūros duomenimis.

Mo-O-Se dangų elementinė sudėtis nustatyta rentgeno fotoelektroninės spektrinės analizės metodu (RFES). Analizė atlikta Kratos Axis Ultra X-ray prietaisu. Prietaisas kalibruotas pagal Cu 2p_{3/2} liniją, kurios ryšio energija 932,6 eV. Naudotas Al K_α spinduliavimas, kurio energija 1486,6 eV, monochromatorius apvalus silicio kristalas, analizatoriaus pastovaus pralaidumo režimo energija yra 20 eV, o energijų kritimo žingsnis 0,1 eV. Ryšio energijų poslinkis dėl bandinio įsielektrinimo

kompensuotas pagal C 1s smailės padėtį spektre (ryšio energija 285,0 eV). Fotoelektroniniai spektrai analizuoti CasaXPS programa. Užrašyti Mo 3d ir O 1s fotoelektroniniai spektrai. Mo 3d spektro kreivė išskaidoma į dvi dedamąsias santykiu 3 : 2, kuriose viena Mo 3d_{5/2} nuo kitos Mo 3d_{3/2} nutolusios 3,14 eV energija. Spręsta Gauso / Lorencio funkcija, kuriai priskirta 30 % Lorencio ir 70 % Gauso, paklaida ±0,2 eV.

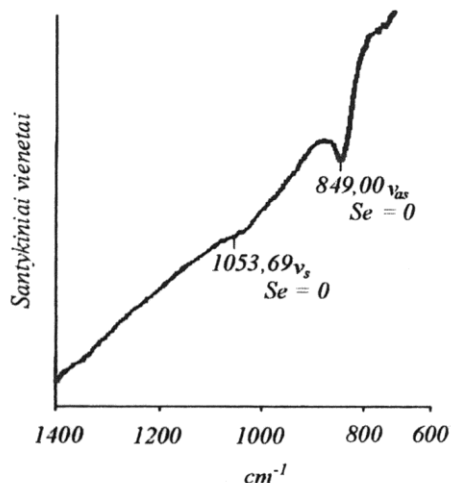


1 pav. Se|SnO₂|stiklas paviršiaus AJM nuotraukos: a – 2D topografija, b – 3D topografija

1 lentelė. Analizuojamos Se dangos būdingų struktūrų geometriniai matmenys

Segmentas (pagal pilkumo skalę iš AJM)	Aukštis, nm	Skersmuo, nm
Baltas	15	1394
Pilkas	27	2200
Juodas	12	1840

Se|SnO₂|stiklas paviršiaus atspindžio spektro (2 pav.) pobūdis yra būdingas amorfiniam selenui [12]. Užregistruotos neryškios absorbcijos juostos ties 849,00 ir 1053,69 cm⁻¹ yra priskirtinos Se=O grupės simetriniams ir asimetriniams vibraciniams virpesiams [12]. Tai rodo, kad ant seleno paviršiaus adsorbuojasi nedaug SeO₃²⁻ jonų.



2 pav. Seleno dangos, nusodintos ant SnO₂/stiklas paviršiaus, atspindžio spektras

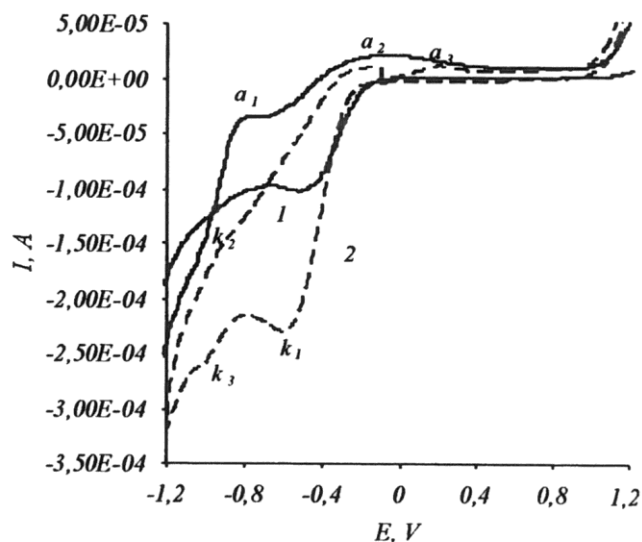
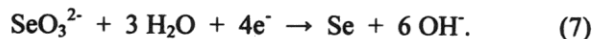
Rezultatai ir jų aptarimas

SELENO DANGOS APIBŪDINIMAS. Seleno dangos, nusodintos ant SnO₂/stiklas plokštelės paviršiaus, morfologijos tyrimas AJM metodu (1 pav.) parodė, kad dangoje galima išskirti tris būdingų geometrinių matmenų struktūras (baltas, pilkas ir juodas).

Struktūrų būdingi matmenys pateikti 1 lentelėje.

Se|SnO₂|STIKLAS ELEKTRODO ELGSENA NATRIO CITRATO TIRPALE. Se|SnO₂|stiklas elektrodo ciklinių voltamperometrinių kreivių pobūdis 0,22 mol/dm³ fono (natrio citrato) tirpale priklauso nuo pirminės potencialų skleidimo krypties.

Jei pradžioje potencialas skleidžiamas į katodinę pusę (3 pav., 1 kr.), užregistruojama nedidelė katodinė srovė k_1 priskirtina adsorbuotų SeO₃²⁻ jonų redukcijai iki elementinio seleno [13]:

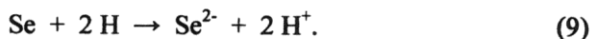


3 pav. Se|SnO₂|stiklas elektrodo ciklinės voltamperometrinės kreivės fono elektrolite: 1 – pradinis potencialo skleidimas į katodinę pusę, 2 – pradinis potencialo skleidimas į anodinę pusę

Neigiamesnių nei $-0,70$ V potencialų srityje (k_2) Se^{2-} jonai gali susidaryti elektrochemiškai [5, 13]:



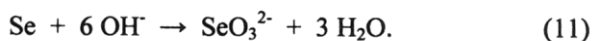
arba selenui redukuojantis atominiu vandeniliu [5, 13]:



Atgalinio anodinio skleidimo metu užregistruojama anodinė smailė a_1 ties $E_{a_1} = -0,75$ V (3 pav., 1 kr.) priskirtina absorbuoto atominio vandenilio desorbcijai [14–17]. Bangos a_2 potencialų srityje persikloja du elektrodiniai procesai: Se^{2-} jonų oksidacija iki seleno [5, 13]:

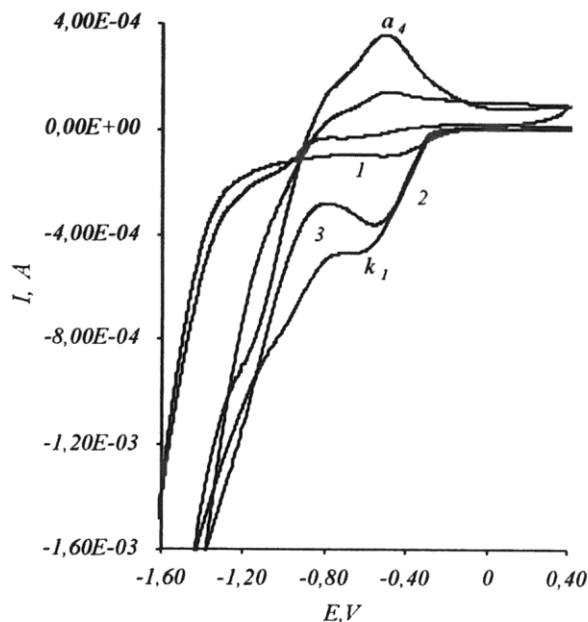


ir seleno oksidacija iki SeO_3^{2-} jonų [18]:



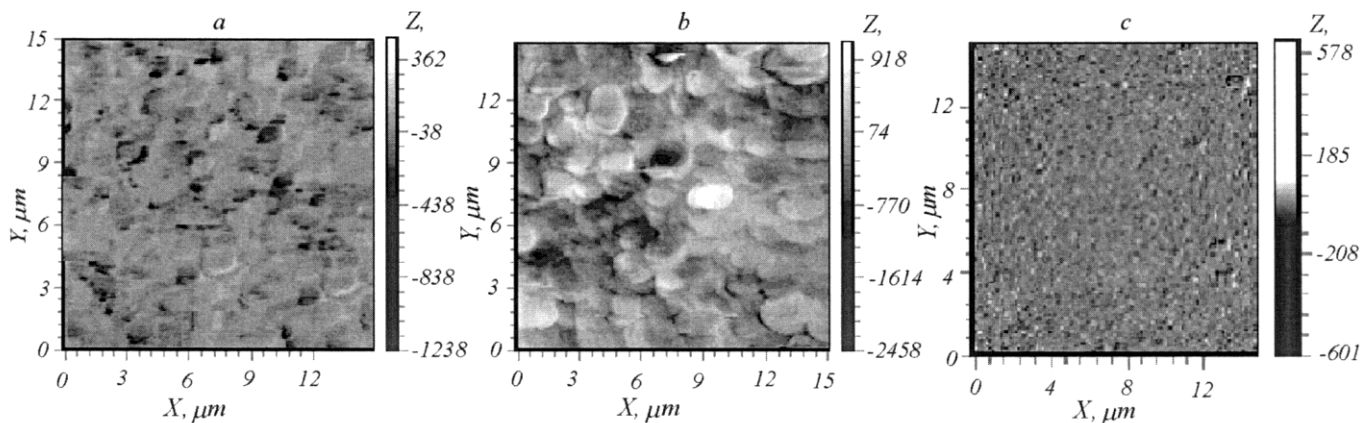
Kai pradžioje potencialas skleidžiamas anodine kryptimi (3 pav., 2 kr.), seleno dangos anodinis tirpimas vyksta, esant $E_{a,p} = 0,20$ V potencialui. Nuo $E = 1,20$ V skleidžiant potencialą atgaline kryptimi, į neigiamų potencialų pusę, katodinė srovė (k_1) didėja ir pasiekia maksimalią vertę ties $-0,6$ V potencialu. Šis katodinės srovės augimas siejamas su anodinio tirpimo metu susidariusių SeO_3^{2-} jonų redukcija iki seleno (7 reakcija). Nedidelė katodinė banga k_3 susijusi su septintoje reakcijoje susidariusio seleno elektrochemine redukcija iki selenido jonų (8 reakcija).

Na_2MoO_4 REDUKCIJA ANT $\text{Se}|\text{SnO}_2|\text{STIKLAS PA-VIRŠIAUS}$. Lyginant $\text{Se}|\text{SnO}_2|\text{stiklas}$ elektrodo ciklines voltamperometrines kreives, sudarytas fono elektrolite ir fono elektrolite, turinčiame Na_2MoO_4 (4 pav., 1–3 kr.), matyti ryškus katodinės srovės k_1 augimas. Tai rodo, kad MoO_4^{2-} jonų redukcijos proceso pradžia sutampa su SeO_3^{2-} jonų redukcijos potencialų sritimi.



4 pav. Ciklinės voltamperometrinės kreivės sudarytos fono elektrolite, turinčiame x mol/dm³ Na_2MoO_4 : 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,05$; 3 – $x = 0,20$

Naujos cheminės sudėties fazės susidarymą patvirtina ir paviršių LJM nuotraukos (5 pav.).



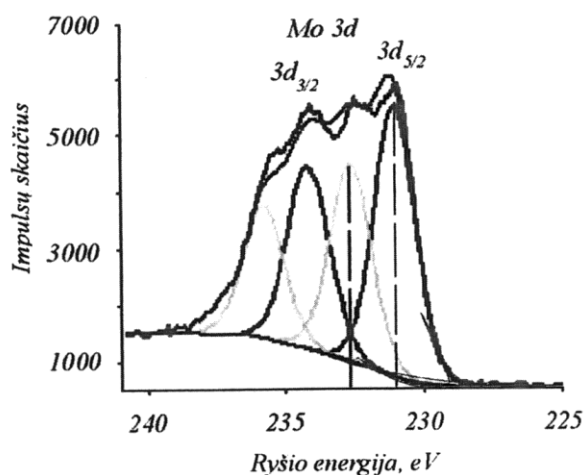
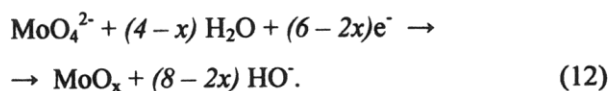
5 pav. Lateralinių jėgų mikroskopijos nuotraukos: a – $\text{SnO}_2|\text{stiklas}$ paviršius, b – $\text{Se}|\text{SnO}_2|\text{stiklas}$ paviršius, c – po katodinio skleidimo k_1 potencialų srityje fono elektrolite, turinčiame $0,1$ mol/dm³ Na_2MoO_4

Dangos, nusodintos potencialų k_1 srityje, sudėtis nustatyta rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodu.

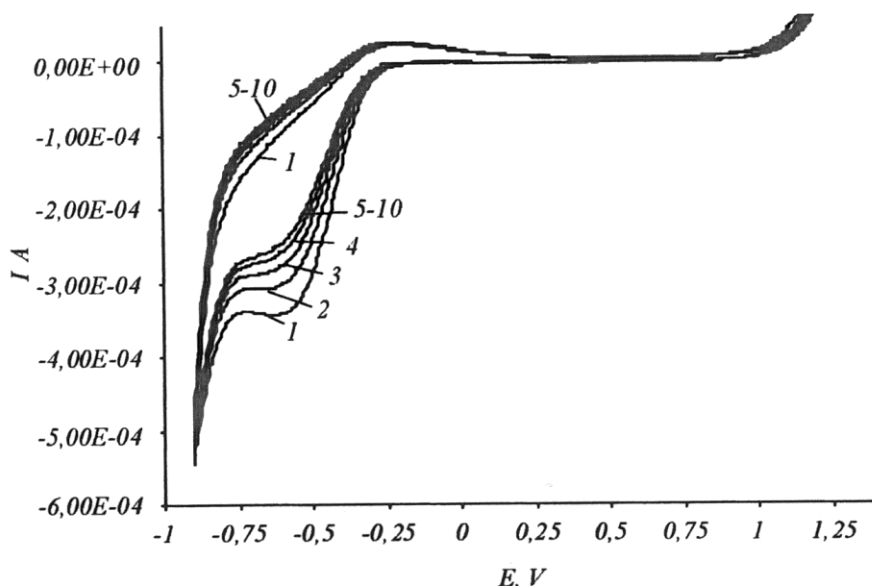
Fotoelektroninio Mo 3d spektro kreivė (6 pav.) yra simetriška, ir tai rodo, kad susidaro įvairaus oksidacijos laipsnio molibdeno junginiai. Gautų spektrų ryšio energijos ir oksidacijos laipsnis lygintas su NIST standartine duomenų baze 20, versija 3,4 [19]. Išskaidyto spektro Mo 3d_{5/2} dedamoji ties 231,1 eV yra būdinga Mo(V)–O

ryšiui, o smailė ties 232,7 eV priskiriama Mo(VI)–O ryšiui. Reikia atkreipti dėmesį, kad spektre nėra ryšio energijos, būdingos Mo–Se jungčiams. Iš RFES analizės duomenų nustatytas O ir Mo atominių koncentracijų santykis yra lygus 2,9.

Gauti eksperimentiniai rezultatai leidžia teigti, kad šioje potencialų srityje ant seleno paviršiaus susidaro polivalentinis molibdeno oksidas:



6 pav. Dangos, nusodintos katodinio skleidimo metu k_1 potencialų srityje, fotoelektroninis Mo 3d spektras



7 pav. Ciklinės voltamperometrinės kreivės, sudarytos fono elektrolite, turinčiame $0,20 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$. Skaičius prie kreivės rodo skleidimo ciklų eiliškumą

MoO_x KRISTALINIŲ UŽUOMAZGŲ SUSIDARYMO IR AUGIMO DĖSNINGUMAI. Chronoamperometrinės kreivės užrašytos šuoliškai pakeitus potencialą nuo pradinės vertės iki potencialo k_1 srityje. Keičiant elektrodo potencialą nuo pradinės reikšmės iki $-0,65 \text{ V}$ visose chronoamperometrinėse kreivėse pradiniu momentu stebimas staigus katodinės srovės mažėjimas ir maždaug po 1 sekundės nusistovi pastovi jos vertė. Tai rodo, kad iki šio potencialo elektrocheminės reakcijos greitį lemia MoO_4^{2-} jonų difuzija link elektrodo paviršiaus. Tačiau

Na_2MoO_4 koncentracijos didinimas elektrolite neturi įtakos MoO_x nusodinimo potencialui (4 pav., 2, 3 kr.), tačiau lėtina susidarymo greitį. Galima teigti, kad didesnės koncentracijos Na_2MoO_4 tirpaluose pradiniu skleidimo momentu susidaro storesnė puslaidininkio MoO_x [20] plėvelė, kuri iš dalies pasyvuoja elektrodo paviršių. Šis efektas išryškėja daugkartinio potencialo skleidimo metu. Kaip matyti iš CV kreivių (7 pav.), sudarytų potencialų srityje nuo $-0,90 \text{ V}$ iki $1,20 \text{ V}$, srovė k_1 mažėja ir artėja prie pastovios vertės.

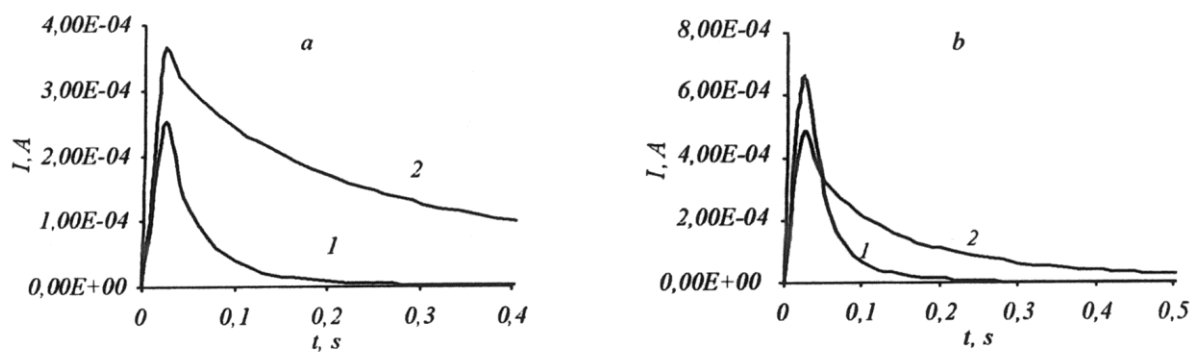
Plonos MoO_x plėvelės susidarymas ant Se paviršiaus pradiniu elektrolizės momentu nulems gaunamų dangų struktūrą ir savybes. Kaip žinoma [21, 22], dangų savybės priklauso nuo pradinio kristalo užuomazgų susidarymo ant elektrodo paviršiaus. Todėl kitas darbo etapas buvo ištirti kristalinių užuomazgų susidarymo ir augimo dėsningumus.

Kristalinių užuomazgų susidarymo ir augimo procesui tirti elektrochemijoje plačiausiai taikomas chronoamperometrijos metodas.

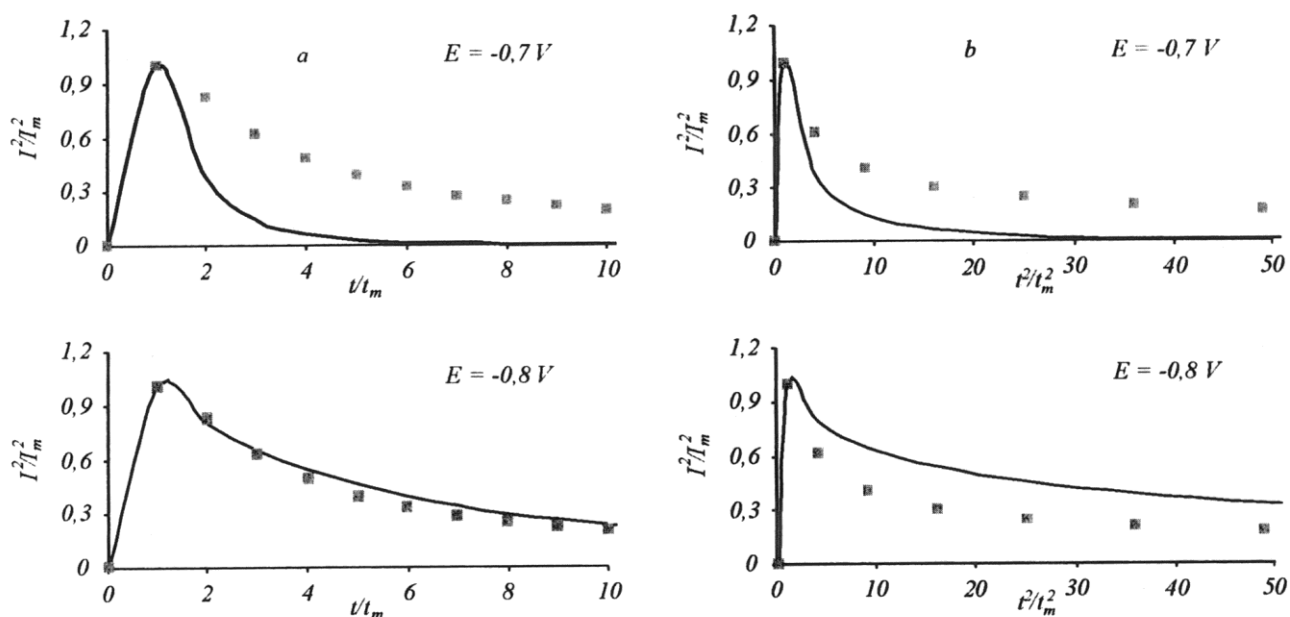
neigiamesnių nei $-0,65 \text{ V}$ potencialų srityje kreivėse įjungimo momentu stebimas staigus srovės augimas (8 pav.).

Toks kreivių pobūdis rodo, kad ant $\text{Se}|\text{SnO}_2$ stiklas paviršiaus pradeda formotis MoO_x kristalinės užuomazgos.

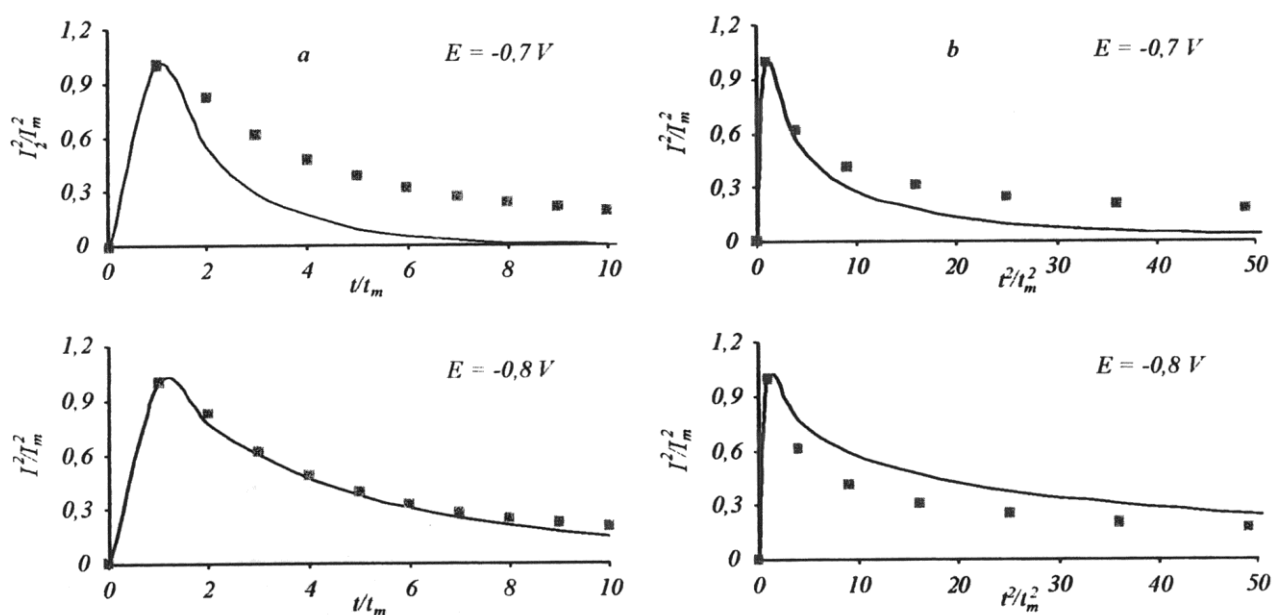
Išanalizavus chronoamperometrinės kreivės koordinatėse $\frac{I}{I_m} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$ ir $\frac{I^2}{I_m^2} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)^2$ (9–11 pav.) nustatytas užuomazgų susidarymo mechanizmas.



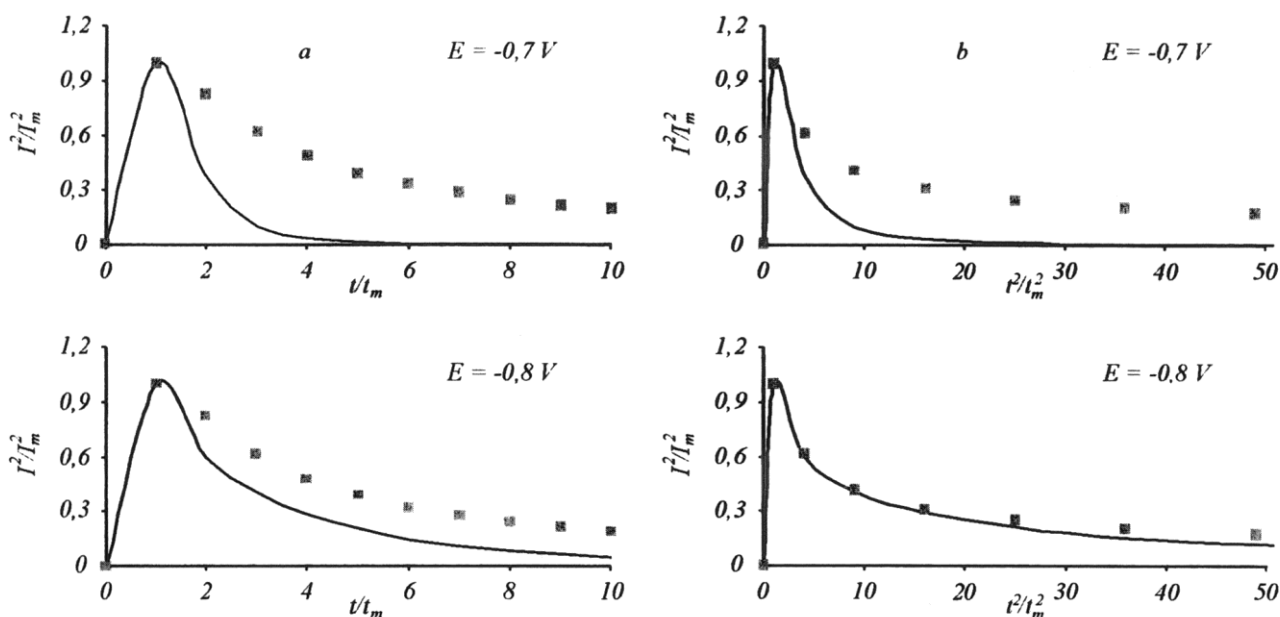
8 pav. Chronoamperometrinės kreivės, sudarytos fono elektrolite, turinčiame $x \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$: $a - x = 0,05$, $b - x = 0,2$. Elektrolizės potencialas $E \text{ (V)}$: 1 – $-0,70$; 2 – $-0,80$



9 pav. Chronoamperometrinių kreivių analizė: $a - I^2 / I_m^2$ priklausomybės nuo t/t_m , $b - I^2 / I_m^2$ priklausomybės nuo $(t/t_m)^2$, fono elektrolite, turinčiame $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$



10 pav. Chronoamperometrinių kreivių analizė: $a - I^2 / I_m^2$ priklausomybės nuo t/t_m , $b - I^2 / I_m^2$ priklausomybės nuo $(t/t_m)^2$, fono elektrolite, turinčiame $0,15 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$



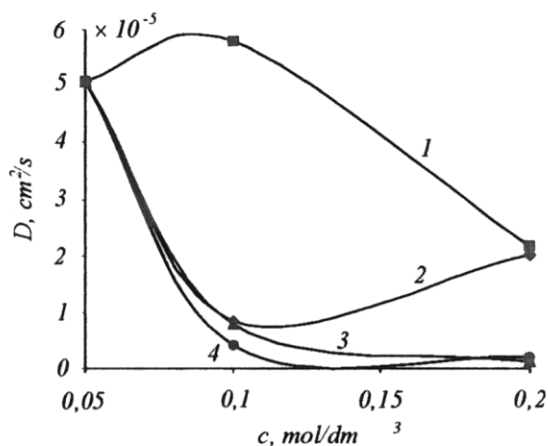
11 pav. Chronoamperometrinių kreivių analizė: a – I^2/I_m^2 priklausomybės nuo t/t_m , b – I^2/I_m^2 priklausomybės nuo $(t/t_m)^2$, fono elektrolite, turinčiame $0,20 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$

Palyginus gautas eksperimentines priklausomybes (tiesios linijos) su teoriškai, pagal (1) ir (4) lygtis, apskaičiuotomis priklausomybėmis (taškai) galima teigti, kad kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas priklauso nuo Na_2MoO_4 koncentracijos tirpale.

$0,05\text{--}0,15 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos Na_2MoO_4 tirpaluose potencialų srityje nuo $-0,65 \text{ V}$ iki $-0,75 \text{ V}$ stebimas progresyvus, o $-0,8 \text{ V}$ potencialo sąlygomis momentinis kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas (9, 10 pav.). $0,20 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos Na_2MoO_4 tirpaluose stebimas progresyvus kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas (11 pav.).

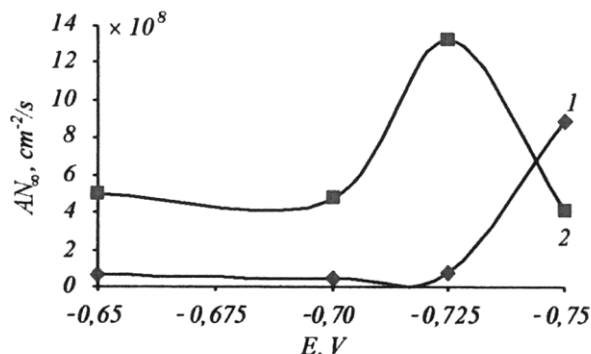
Progresyvų kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmą apibūdinantys dydžiai difuzijos koeficientas (D) ir kristalinių užuomazgų susidarymo greitis (AN_∞) atitinkamai apskaičiuoti pagal (5) ir (6) formules. Kristalinių užuomazgų susidarymo greičio skaičiavimuose priimta MoO_2 molekulinė masė ir MoO_3 tankis.

Na_2MoO_4 koncentracijos ir potencialo įtaka difuzijos koeficientui parodyta 12 paveiksle.



12 pav. Difuzijos koeficiento priklausomumai nuo Na_2MoO_4 koncentracijos fono elektrolite. Elektrolizės potencialas $E \text{ (V)}$: 1 – $-0,65$; 2 – $-0,70$; 3 – $-0,725$; 4 – $-0,75$

Užuomazgų susidarymo greitis priklauso nuo Na_2MoO_4 koncentracijos ir potencialo. $0,05 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos Na_2MoO_4 elektrolite, potencialų srityje nuo $-0,65 \text{ V}$ iki $-0,75 \text{ V}$, užuomazgos susidaro pastoviu $4,99 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ greičiu. Didėjant Na_2MoO_4 koncentracijai elektrolite, užuomazgų susidarymo greičio priklausomumas nuo potencialo tampa sudėtingesnis (13 pav.).



13 pav. Kristalinių užuomazgų susidarymo greičio priklausomumas nuo elektrodo potencialo, fono elektrolite, turinčiame $x \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ elektrolite: 1 – $x = 0,1$; 2 – $x = 0,2$

Kaip minėta, esant $-0,80 \text{ V}$ potencialui $0,05\text{--}0,15 \text{ mol/dm}^3$ koncentracijos Na_2MoO_4 elektrolituose stebimas momentinis kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas. Difuzijos koeficientas ir užuomazgų skaičius šiam mechanizmui apskaičiuoti pagal (2) ir (3) formules pateikti 2 lentelėje.

Apibendrinant eksperimentinius rezultatus, galima teigti, kad pradiniu Na_2MoO_4 redukcijos ant Se|SnO_2 stiklas paviršiaus momentu susidaro polivalentinio molibdeno oksido kristalinės užuomazgos. Kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmai priklauso nuo Na_2MoO_4 koncentracijos elektrolite ir potencialo.

2 lentelė. Parametrai apibūdinantys kristalinių užuomazgų momentinį susidarymo mechanizmą. $E = -0,80$ V

$C_{Na_2MoO_4}$, mol/dm ³	t_m , s	I_m , mA	D , cm ² /s 10 ⁵	N_o , cm ⁻² 10 ⁻⁵
0,05	0,02	0,358	0,17	6,10
0,10	0,04	0,283	5,28	6,90
0,15	0,02	0,320	1,50	39,6

Išvados

1. Nustatyta, kad šarminiame citriniame Na_2MoO_4 elektrolite pradiniu elektrolizės momentu ant $Se|SnO_2|$ stiklas paviršiaus susidaro polivalentinio molibdeno oksido danga.
2. MoO_x dangos elektrocheminiam nusodinimui lemiamą įtaką turi kristalinių užuomazgų susidarymo ir augimo greitis.
3. Nustatyta, kad kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas ir augimo greitis priklauso nuo Na_2MoO_4 koncentracijos elektrolite:
 - 0,05–0,15 mol/dm³ koncentracijos tirpaluose, potencialų srityje nuo -0,65 V iki -0,70 V stebimas progresyvus, o -0,80 V potencialo sąlygomis momentinis kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas;
 - 0,2 mol/dm³ koncentracijos Na_2MoO_4 tirpaluose, visoje tirtoje potencialų srityje, stebimas progresyvus kristalinių užuomazgų susidarymo mechanizmas.

Literatūra

1. Pat. 62,140,90, Unated States. 2001.
2. Bolivar H., Izquierdo S., Tremont R., Cabrera C. R. // J. Appl. Electrochem. 2003. Vol. 33. P. 1191–1198.
3. Tatariskinaite L., Dukštienė N. // Cheminė technologija. 2006. Nr. 1 (39). P. 17–21.
4. Tatariskinaite L., Dukštienė N., Andrulevičius M. // Cheminė technologija. 2005. Nr. 2 (36). P. 63–69.
5. Dukstiene N., Tatariskinaite L. // Polish J. Chem. 2006. Vol. 80. P. 1715–1729.
6. Massaccesi S., Sanchez S., Vedel J. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. P. 2540–2546.
7. Thouin L., Rouquette-Sanchez S., Vedel J. // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38. P. 2387–2394.
8. Patil R. S., Uplane M. D., Patils P. S. // Appl. Surf. Sc. 2006. Vol. 252. P. 8050–8056.
9. Hyde M. E., Compton R. G. // J. Electroanal. Chem. 2003. Vol. 549. P. 1–12.

10. Scharifker B., Hills G. // Electrochim. Acta. 1983. Vol. 28. N 7. P. 879–889.
11. Grujicic D., Pesic B. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 4426–4443.
12. Nakamoto K. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений. Москва, 1991.
13. Dukstiene N. Metal Electrodeposition (Ed. Nunez M. Electrodeposition and Characterization of Mo-Se Thin Film Layers). Nova, New-York, 2005.
14. Mattsson G., Nyholm L., Peter L. M. // J. Electroanal. Chem. 1993. Vol. 347. P. 303–326.
15. Jarzabek G., Kublik Z. // J. Electroanal. Chem. 1982. Vol. 13. N 2. P. 247–259.
16. Zelic M., Sipos L., Branica M. // Croat. Chim. Acta 1985. Vol. 58. N 1. P. 43–55.
17. Campanella L., Ferri T. // J. Electroanal. Chem. 1984. Vol. 165. P. 241–249.
18. Pezzatini G., Loglio F., Innocenti M., Foresti M. L. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2003. Vol. 68. P. 1579–1595.
19. National Institute of Standard and Technology, NIST on line Databases. X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <http://www.sr.data.nist.gov/xps> (Žiūrėta 2007 m. kovo mėn.).
20. Dieterle M., Mestl G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. N 4. P. 822–826.
21. Gomez H., Henriquez R., Schrbler R., Cordova R., Ramirez D., Riveros G., Dalchiele E. A. // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 1299–1305.
22. Bulhoes L. O. S., Mascaro L. H. // J. Solid State Electrochem. 2004. Vol. 8. P. 238–243.

D. Sinkevičiūtė, N. Dukštienė, J. Baltrušaitis,
A. Guobienė

REGULARITIES OF Na_2MoO_4 ONTO $Se|SnO_2|$ GLASS SURFACE

Summary

Na_2MoO_4 electrochemical reduction from 0.22 mol/dm³ sodium citrate supporting solution was investigated by the cyclic voltammetry, X-ray photoelectron spectroscopy and lateral force microscopy techniques. Experimental results have indicated that molybdenum oxide is initially deposited on the $Se|SnO_2|$ glass surface in a potential range from -0.20 V to -0.80 V. XPS analysis exhibited the molybdenum oxide stoichiometry of 2.9.

The nucleation mechanism of MoO_x onto $Se|SnO_2|$ glass surface was investigated by the current transient technique. The deposition transients analyzed in the non-dimensional plots $\frac{I^2}{I_m^2} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)$ and $\frac{I^2}{I_m^2} = f\left(\frac{t}{t_m}\right)^2$ have shown that MoO_x nucleates according to a progressive mechanism. The nucleation rate depends on Na_2MoO_4 concentration in the supporting electrolyte and on the deposition potential.