UOT 541.13

**TİOSULFAT İONLARININ MOLİBDEN ELEKTRODDA ELEKTROREDUKSIYA
PROSESİNİN TƏDQIQI****S.F.Cəfərova², V.A.Məcizadə¹, A.Ş.Əliyev¹**¹AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113, e-mail: chim.prob.tur@rambler.ru²AMEA akad. H.Abdullayev adına Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 133, e-mail: azhep@physics.ab.az

Təqdim olunan iş Mo elektrodu üzərində tiosulfat ionlarının katodda reduksiya prosesinin kinetika və mexanizminin aydınlaşdırılmasına həsr edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu proses elektrokimyəvi polyarizasiyası ilə müşayiət olunur. Polyarizasiyanın təbiəti müəyyənləşdirildikdən sonra bir sıra faktorların Mo elektrodu üzərində tiosulfat ionlarının katodda reduksiya prosesinə təsiri tədqiq edilmişdir.

Açar sözləri: tiosulfat ionları, Mo elektrod, polyarizasiya, elektroreduksiya

GİRİŞ

Molibden sulfidin fiziki, kimyəvi xassələri onun texnikanın müxtəlif sahələrində, o cümlədən yüksək temperatura davamlı özuyağlayıcı kompozit material, neft-kimya sənayesində neftin kükürdsüzləşdirilməsində katalizator, fotoelektrokimyəvi yolla hidrogenin alınması prosesində fotokatalizator kimi geniş tətbiq imkanlarına şərait yaradır. Bu baxımdan molibden sulfidi tətbiq sahəsindən asılı olaraq müxtəlif üsullarla sintez etmək olar [1-12]. Molibden sulfidin fotokatalizator kimi istifadəsi üçün onun nazik təbəqələr və nanostrukturlar şəklində alınması texnologiyasının işlənilib hazırlanması aktual olan məsələlərdən biridir.

MoS₂-in nazik təbəqələr və nanostrukturlar şəklində alınması üsullarından biri və ən perspektivlisi elektrokimyəvi üsuldur. Elektrokimyəvi üsulla sulu məhlullardan MoS₂-nin alınması bir sıra

tədqiqatçılar tərəfindən tədqiq edilmişdir [1, 10]. Lakin bu tədqiqatlar xaotik xarakterli olmaqla, hərtərəfli öyrənilməmişdir. MoS₂-nin elektrokimyəvi yolla çökdürülməsi prosesinin kinetika və mexanizmini dəqiq araşdırmaq üçün, ilk olaraq birləşmənin tərkibinə daxil olan komponentlərin (Mo və S) ayrı-ayrılıqda sulu məhlullarda çökdürülməsi prosesinin kinetika və mexanizminin tədqiq olunması vacib şərtlərdən biridir. Molibdenin sulu məhlullarında molibdat ionunun katodda reduksiya prosesinin kinetika və mexanizmi bəzi elektrodlar üzərində hərtərəfli tədqiq edilmişdir [13]. Kükürdün sulfid və tiosulfat ionlarından Ni və Pt elektrodalarda reduksiya prosesi hərtərəfli aydınlaşdırılmışdır [14-15]. Bu baxımdan təqdim olunan məqalə tiosulfat ionlarının molibden elektrodunda reduksiya prosesinin kinetika və mexanizminin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tiosulfat ionlarının molibden elektrodu üzərində reduksiya prosesi aşağıdakı kimi aparılmışdır. Tədqiq edilən elektrolit məhlulu natrium-tiosulfat duzunun (Na₂S₂O₃) distillə suyunda həll edilməsilə hazırlanmışdır.

Polyarizasiya ayrıləri İVİUMSTAT Electrochemical Interface potensioqramında çekilmişdir. Bu zaman üçelektrodlu elektrolizyordan istifadə edilmişdir. İşçi

elektrod kimi səthi $2.04 \cdot 10^{-2} \text{ sm}^2$ olan Mo elektrodu, müqayisə elektrodu olaraq gümüş-xlor (Ag/AgCl), köməkçi elektrod kimi isə səthi 1.5 sm^2 olan Pt lövhədən istifadə olunmuşdur. Tiosulfat ionlarının Mo elektrodu üzərində katodda reduksiya prosesi zamanı elektrolit məhlulunun temperaturu UTU – 4 universal termostatinin köməyilə tənzimlənmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Mo elektrodu üzərində tiosulfat ionlarının katodda reduksiya prosesi adi şəraitdə və temperaturun təsiri ilə öyrənilmişdir. 298 - 358 K intervalında potensiodinamik üsulla çəkilən tsiklik polyarizasiya əyrilərindən görünür ki, temperaturun artması ilə reduksiya prosesinin başlanğıc potensialı müsbət tərəfə sürüşür. Bu zaman tiosulfat

ionunun katodda reduksiya prosesinə sərf olunan cərəyan da temperaturun artması ilə artır. Yəni temperaturun yüksəlməsi reduksiya prosesini asanlaşdırır. Şəkil 1-dən görünür ki, 298 K temperaturda tiosulfat ionlarının reduksiyası – 0.5 V, 358 K temperaturda isə – 0.33 V potensialdan başlayır.

Şəkil 1. Mo elektrodada tiosulfat ionlarının katodda reduksiya polyarizasiya əyriləri. Elektrolit (mol/l): 0.5 Na₂S₂O₃. Temperatur (K): 1- 298; 2- 318; 3- 328; 4- 338; 5- 348; 6- 358.

Çəkilən polyarizasiya əyriləri əsasında katodda reduksiya prosesinin effektiv aktivləşmə enerjisi (A_{eff}) hesablanmış və polyarizasiyanın təbiəti müəyyənləşdirilmişdir. Polyarizasiyanın təbiətini təyin etmək üçün şəkil 1-dəki polyarizasiya əyriləri əsasında

$\lg i_k - 1/T$ asılılığı qurulmuş və bu asılılıqdan aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. $A_{\text{eff}} - E$ asılılığından göründüyü kimi tiosulfat ionlarının Mo elektrodu üzərində reduksiya prosesi elektrokimyəvi polyarizasiya ilə müşayiət olunur ($A_{\text{eff}} = 12.5 - 13.8$ kkal/mol).

arının Mo elektrodu üzərində katodda reduksiya prosesinin kinetika və mexan aydınlaşdırıldıqdan sonra bu prosesə bir faktorların təsiri tədqiq edilmişdir.

Şəkil 2. $\lg i_k - 1/T$ asılılığı. 1- (-0.2)V, 2- (-0.25)V, 3- (-0.3)V, 4- (0.35)V, 5- (-0.4)V, 6- (-0.45)V, 7- (0.5)V, 8- (0.55)V, 9- (-0.6)V

Şəkil 4. Mo elektrodada tiosulfat ionlarının katodda reduksiya prosesinə tiosulfat ionlarının qatılığının təsiri: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/l): 1- 0.1; 2- 0.2; 3- 0.3; 4- 0.5, $T = 298 \text{ K}$.

Şəkil 4 - dəki tsiklik polyarizasiya əyrilərindən görünür ki, Mo elektrodu üzərində tiosulfat ionlarının qatılığının 0.1 mol/l-dən 0.5 mol/l-ə qədər artması ilə çökmə potensialı qanunauyğun olaraq daha müsbət tərəfə sürüşür. Qanunauyğunluq həmçinin elektrolitdə tiosulfat ionlarının qatılığının artması ilə cərəyan sıxlığının qiymətinin də artması ilə müşayiət olunur. Tiosulfat ionunun hər bir qatılığı üçün çəkilən polyarizasiya

əyrilərində reduksiya prosesi – 0.14 V potensialdan başlayır. Bu zaman reduksiya prosesinə sərf olunan cərəyan 0.1 mol/l qatılıq üçün şəkildəki 1-ci əyriyə əsasən – $2.68 \cdot 10^{-4} \text{ A}$, 0.5 mol/l qatılıq üçün isə 4-cü əyriyə isə əsasən – $5.56 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ təşkil edir. Bu da elektrolitdə tiosulfat ionlarının qatılığının artması ilə katodda reduksiya prosesinin sürətlənməsini göstərir.

Şəkil 5. Mo elektrodada tiosulfat ionlarının katodda reduksiya prosesinə potensialın dəyişmə sürətinin təsiri. Elektrolit (mol/l): 0.5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. E_v (V/s): 1- 0.005; 2- 0.01; 3- 0.05; 4- 0.08; 5- 0.3; 6- 0.5, $T = 298 \text{ K}$.

Potensialın dəyişmə sürətinin təsiri 0.005 – 0.5 V/s intervalda öyrənilmişdir (şəkil 5). Şəkildən göründüyü kimi, potensialın dəyişmə sürətinin artması ilə tiosulfat ionlarının Mo elektrodu üzərində katodda reduksiya prosesi daha müsbət potensialda baş verir.

Aparılan bütün tədqiqatlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, Mo elektrodu üzərində tiosulfat ionlarının reduksiyası bu ionların qatılıqlarının və potensialın dəyişmə sürətinin yüksək qiymətlərində daha əlverişlidir.

REFERENCES

1. Ghosh S.K., Srivastava C., Nath S., Celis J.P. Simple Formation of Nanostructured Molybdenum Disulfide Thin Films by Electrodeposition. *Int. J. of Electrochemistry*, 2013, p. 1-7.
2. Mahmud El-Roubi, A.Sh.Aliyev, Ch.A.Hasanov, M.N.Mamedov. Electrodeposition of cadmium sulphide. *Kimya Problemleri*. 2012, № 2, p. 194-206, ISSN 2221-8688.(In Azerbaijan).
3. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat.Nanotechnol.* 2011, 6, p. 147–150.
4. Zhou K.G., Mao N.N., Wang H.X., Peng Y., Zhang H.L. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues. *Angew. Chem.Int. Ed.* 50 2011, p. 10839–10840.
5. Li Y., Wang H., Xie L., Liang Y., Hong G., Dai H. MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, p. 7296–7299.
6. C. Altavilla, M. Sarno, P. Ciambelli “A Novel Wet Chemistry Approach for the Synthesis of Hybrid 2D Free-Floating Single or Multilayer Nanosheets of MS₂@oleylamine (M=Mo, W)” *Chem. Mater.* 23, 2011, p.3879–3883.
7. S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher “Atomic-scale structure of single-layer MoS₂ nanoclusters” *Phys. Rev. Lett.* 84, 2000, p. 951–954.
8. Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Helveg S., Topsøe H., Clausen B.S., Lægsgaard E., Besenbacher F. Synthesis and Transfer of Single-Layer Transition Metal Disulfides on Diverse Surfaces. *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, p. 53–58.
9. Peng Y., Meng Z., Zhong C., Lu J., Yu W., Jia Y., Qian Y. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Chem. Lett.* , 2001, 30, p. 772–773.
10. Balendhran S., Ou J.Z., Bhaskaran M., Sriram S., Ippolito S., Vasic Z., Kats E., Bhargava S., Zhuikov S., Kalantarzadeh K. Atomically thin layers of MoS₂ via a two step thermal evaporation-exfoliation method. *Nanoscale*. 2012, 4, p. 461–466.
11. Lee Y.H., Zhang X.Q., Zhang W. et al. Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* 2012, 24, p. 2320–2325.
12. Samira Fikret Cafarova, Akif Shikhan Aliyev, Mahmoud Elrouby, N.Sh.Soltanova, Dilgam Babir Tagiyev. Studying the electrochemical deposition process of molybdenum from aqueous solution of molybdate ions. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2015. 5(4), p. 231-235.
13. Akif Shikhan Aliyev, Mahmoud Elrouby, Samira Fikret Cafarova. Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015, 32, p. 31-39.
14. Akif Shikhan Aliyev, Mahmoud Elrouby, Abbasov M.T., Suleymanov A.S. Electrochemical Reduction Studies on the Behavior of Thiosulfate on Multi Walled Carbon Nano Tubes Paste Electrode. *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal*. 2013, 3(3), p. 60-64.

RESEARCH INTO THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF THIOSULFATE IONS ON MOLYBDENUM ELECTRODE

S.F.Jafarova², V.A.Majidzade¹, A.Sh.Aliyev¹

¹Acad. M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
chim.prob.tur@rambler.ru

²Acad. H.Abdullayev Institute of Physics
133, H. Javid Ave., AZ 1143 Baku,; e-mail: azhep@physics.ab.az

The paper deals with research into cathode reduction of thiosulfate ions on Mo electrode. Studies have been carried out in potentiometric regime at 298-358K temperature intervals. It revealed that rise in temperature facilitates the cathode process. The effective activation process energy (A_{ef}) has been calculated and the nature of polarization identified on the basis of polarization curves. It found that this process is limited by electrochemical polarization. Also, the impact of concentration of thiosulfate ions (0.1-0.5 M) and development of potential (0.005-0.5 V/s) on cathode process of the reduction of thiosulfate on Mo –electrode has also been studied. It established that reduction of thiosulfate ions on the Mo electrode has to be carried out at high values of both factors.

Keyword: thiosulfate ions, molybdenum electrode, polarization, electrochemical reduction

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНОВ НА МОЛИБДЕНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

С.Ф.Джафарова², В.А.Меджидзаде¹, А.Ш.Алиев¹

¹Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: chim.prob.tur@rambler.ru

²Институт Физики им. акад. Г.Абдуллаева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 133; e-mail: azher@ physics.ab.az

Представленная работа посвящена катодному восстановлению тиосульфат-ионов на поверхности молибденового электрода. Исследования проводились в потенциодинамическом режиме в интервале температур 298-358 К. Установлено, что повышение температуры значительно облегчает катодный процесс. Из полученных поляризационных кривых была рассчитана эффективная энергия активации процесса ($A_{эф}$) и определена природа поляризации. Установлено, что процесс лимитируется электрохимической поляризацией. Было также исследовано влияние концентрации тиосульфат-ионов (0.1-0.5 М) и развертки потенциала (0.005 - 0.5 В/сек) на катодный процесс восстановления тиосульфат ионов на молибденовом электроде. Определено, что восстановление тиосульфат ионов на молибденовом электроде необходимо проводить при высоких значениях обоих этих факторов.

Ключевые слова: тиосульфат ионы, молибденовый электрод, поляризация, электрохимическое восстановление.

Redaksiyaya daxil olub 26.11.2016.