

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова ⁽¹⁾, наук. співробітник, к.х.н.

А.В. Савчук ⁽¹⁾, мол. наук. співробітник

Н.Ф. Кущевська ⁽²⁾, професор, д.т.н.

І.М. Астрелін ⁽³⁾, професор, д.т.н.

В.В. Малишев ^(1,2), професор, д.т.н.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА Й ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО РОДІЮ З НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАРБАМІД- ТА АЦЕТАМІДВМІЩУЮЧИХ РОЗПЛАВІВ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,

⁽²⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ,

⁽³⁾ Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

Установлено, что в карбамид- и ацетамид-хлоридных расплавах при анодном растворении родия образуются смешанные комплексы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ квазиоктаэдрического строения симметрии D_{4h} . При катодном восстановлении полученных комплексов Rh(III) в исследуемых расплавах осуществлены синтез наночастиц родия и нанопокрывтия ими железа, меди и молибдена.

Ключевые слова: расплавы, родий, электрохимия, наночастицы, гальванические покрытия

Встановлено, що у карбамід- та ацетамід-хлоридних розплавах за анодним розчиненням родію утворюються змішані комплекси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ квазіоктаедричної будови симетрії D_{4h} . Під час катодного відновлення одержаних комплексів Rh(III) у досліджуваних розплавах здійснено синтез наночастинок родію та нанопокриття ними заліза, міді та молибдену.

Ключові слова: розплави, родій, електрохімія, наночастишки, гальванічні покриття

It is set that in carbamide- and acetamide-chloride fusions at anodic dissolution of rhodium are mixed complexes $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ of quasioctahedral structure of symmetry D_{4h} . The synthesis of nanoparticles of rhodium and nanocoating by its of copper and molybdenum at cathode renewal of the got complexes of Rh(III) in the investigated fusions are carried out.

Keywords: fusions, rhodium, electrochemistry, nanoparticles, galvanic coverages

Вступ. Наночастишки та матеріали на їх основі виявляють унікальні електричні, хімічні, магнітні, оптичні, каталітичні й інші властивості, тому таким дослідженням приділяють значну увагу [1-3]. У зв'язку із широкою областю використання нанокompatивних матеріалів у сучасних технологіях і матеріалознавстві розвиваються методи їх синтезу [4]. Велике значення під час вирішення даної проблеми мають методи електрохімічного відновлення комплексних сполук металів у низькотемпературних розплавах. Розробка методів синтезу наночастинок металів у низькотемпературних іон-органічних розплавах із застосуванням комплексних сполук сприяє створенню нових технологій їх одержання.

Постановка завдання. Дана робота присвячена вивченню електрохімічного синтезу комплексних сполук іонів родію в іон-органічних розплавах на основі карбаміду й ацетаміду, ретельному дослідженню їх властивостей та будови із застосуванням спектроскопіч

них методів, а також здійсненню катодного осадження нанопокриття родію на різних металевих основах.

Експериментальна частина. Для визначення електрохімічних властивостей розчинника та дослідження електрохімічної поведінки родію в карбамід- та ацетамід-вміщуючих розплавах застосовували метод циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1. Як анод використовували пластинку досліджуваного металу, допоміжним електродом служив платиновий пруток. Як електрод порівняння застосовували напівелемент Ag/Ag^+ . Дослідження виконували для температурного інтервалу 80...130 °С в атмосфері аргону.

Вивчення стану іонів металу в розплавах після електрохімічного розчинення, а також структури та складу комплексних сполук, що утворилися з компонентами розплаву, здійснювали з використанням спектроскопічних методів: методу електронної спектроскопії поглинання в процесі електролізу (Specord UV/VIS), ІЧ-спектроскопії затверділих після електролізу розплавів (Specord M-80) і газової хроматографії (ЛХМ-80).

Склад одержаних металевих осадів визначали рентгенофазовим методом (ДРОН-3), а структуру осадів – за допомогою методів електронної мікроскопії (JEOL-100), що просвічує, та растрової електронної мікроскопії (РЕМ-101).

Обговорення результатів. Анодне розчинення родію здійснювали в розплаві індивідуального карбаміду та в евтектичному розплаві карбамід- NH_4Cl (16,8 мол. %) за температури 130 °С. В індивідуальному розплавленому карбаміді розчинення металу ускладнюється пасивацією, через слабку електропровідність розплаву збільшення катодного й анодного струмів є погано вираженими. Додавання NH_4Cl до карбаміду підвищує електропровідність розплаву, що призводить до формування поляризаційних кривих, на яких чітко відображено електродні процеси. У карбамід-хлоридному розплаві електрохімічне розчинення родію спочатку протікає без обмежень, проте вже під час другої зйомки спостерігається пасивація анода, яка відображується у появі полички на анодній частині циклограми (рис. 1,а). Зниження ваги родієвого анода в карбамід-хлоридному розплаві зростає порівняно з індивідуальним карбамідом, інтенсивність забарвлення розплаву підсилюється та досягає глибокого жовто-бруднатного кольору. Електрохімічне розчинення родію супроводжується утворенням іонів $Rh(III)$.

Анодне розчинення родію також виконували в ацетамідному розплаві за температури 108 °С та розплаві ацетамід- NH_4Cl за температури 80 °С. Поляризаційні криві в ацетамідному розплаві є розмитими, тому електродні процеси не можуть бути коректно інтерпретованими. Додавання хлориду амонію в ацетамід до утворення евтектичного складу розплаву ацетамід- NH_4Cl (22,3 мол. %) [5] дозволило одержати поляризаційні криві, які чітко відображують електрохімічні процеси розчинення родієвого анода та відновлення його іонів. Розчинення родію в ацетамід-хлоридному розплаві відбувається без пасивації (рис. 1,б). Швидкість розчинення складає $4,70 \cdot 10^{-5}$, що більше ніж у карбамід-хлоридному розплаві, тоді як питома електропровідність розплаву карбамід-хлориду амонію ($0,060 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) вище, ніж ацетамід-хлоридного ($0,015 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) розплаву [6]. Такий результат може бути пояснений відсутністю пасивації електроду під час електророзчинення в ацетамід-

хлоридному розплаві. Під час розчинення родій переходить до розплава у вигляді іонів $Rh(III)$.

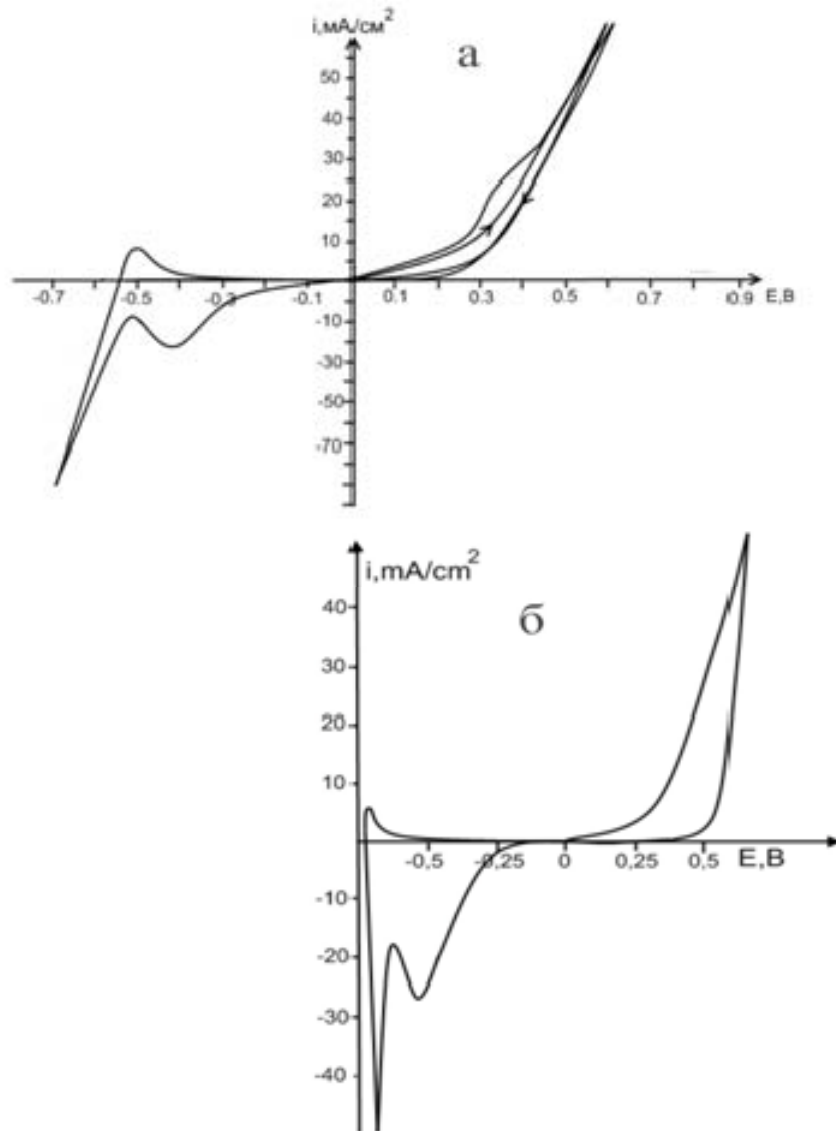


Рисунок 1 – Циклічні вольтамперограми родієвого електроду в розплаві карбамід- NH_4Cl (а), $V_{нов} = 0,1$ В/с, $T_{роб} = 12$ °С і ацетамід- NH_4Cl (б)
 $V_{нов} = 0,1$ В/с, $T_{роб} = 100$ °С

Найбільш стабільним станом окислення родію є $Rh(III)$ з електронною конфігурацією $[Kr](4d)^6$. Для $Rh(III)$ характерним є утворення комплексних сполук октаедричної конфігурації. Основним станом для октаедричних комплексів $Rh(III)$ є ${}^1A_{1g}(t_{2g})^6$, а синглетним збудженим станом – ${}^1T_{1g}$ і ${}^1T_{2g}$, які відносяться до конфігурації $(t_{2g})^5(e_g)$.

У методі електронного елекопійного поглинання за анодним розчиненням ренію в карбамід-хлоридному розплаві фіксуються смуги – 28000 і 37000 cm^{-1} , а в ацетамід-хлоридному розплаві – 28000 і 36000 cm^{-1} (рис. 2), в ІЧ-спектрах «загартованих» зразків виявлено присутність коливань $\nu(RH-N) - 480$ cm^{-1} і $\nu(Rh-Cl) - 330$ cm^{-1} . Відповідно до літературних даних [7-9], це характеризує створення в карбамід- та ацетамідвміщуючих розплавах квазіоктаедричних комплексів виду $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$ симетрії D_{4h} .

Одержані значення спектроскопічних параметрів для комплексів $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$ у карбамід-хлоридному й ацетамід-хлоридному розплавах: $10 Dq = 31000$ (30650) cm^{-1} ; $B = 562$ (500) cm^{-1} ; $\nu = 0,78$ (0,70). Сила поля лігандів у змішаних комплексах $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$ слабкіше, ніж у чисто аміачних комплексах $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$, де $10 Dq = 33200$ cm^{-1} [7], що ще раз підтверджує створення у таких розплавах під час анодного розчинення родію змішаних комплексів $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$.

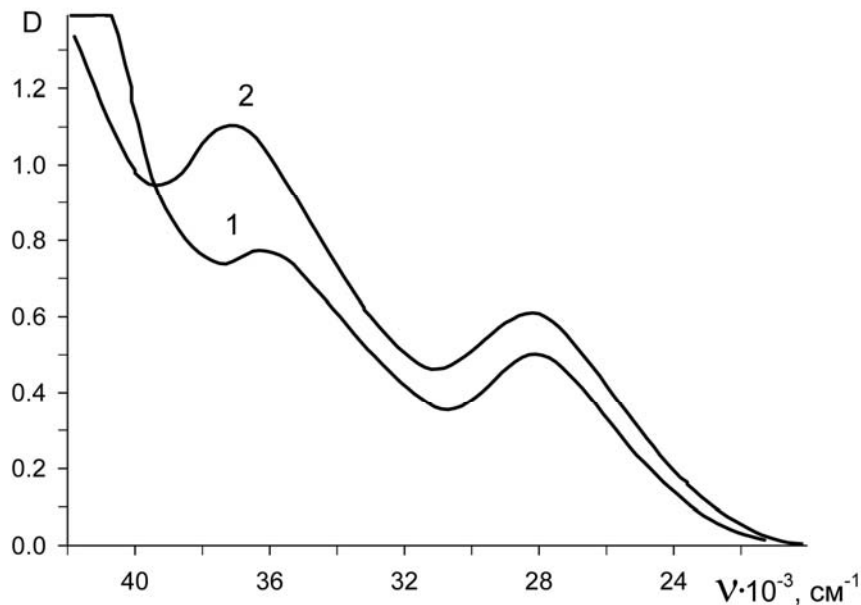


Рисунок 2 – Електронне спектроскопічне поглинання комплексних іонів $Rh(III)$ у ацетамід-хлоридному (1) та карбамід-хлоридному (2) розплавах за температури 120 °С

Комплексна сполука $[Rh(NH_3)_4Cl_2]^+$ у досліджуваних розплавах є електроактивною, її відновлення спостерігається в катодній частині циклограм у вигляді максимуму на рис. 1, а,б. Визначення кінетичних параметрів процесу відновлення $Rh(III)$ виконували загальноприйнятим способом. Основні критерії дифузійності й оборотності процесу розраховували згідно із рівняннями, наведеними в монографії Галюса [10]. Поляризаційні криві знімали в широкому діапазоні швидкостей поляризації: 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,0 В. Залежність $i_p / V^{0,5} = f(V^{0,5})$ є прямолінійною та паралельною осі абсцис, що свідчить про протікання процесу в дифузійному режимі, але безповоротно, оскільки має місце залежність i_p від $V^{0,5}$. Коефіцієнт дифузії іонів родію в карбамід-хлоридному й ацетамід-хлоридному розплавах обумовлений їх електропровідністю та його значення складає $8,4 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s для даних систем. Відновлення іонів родію протікає в дифузійному режимі, безповоротно за одну стадію до одержання металу. Мікрофотографію одержаного родієвого осаду наведено на рис. 3.

Розмір частинок родієвого осаду знаходиться в межах 10...22 нм, але їх значна частина є глобурованою. Величина кристалітів родію оцінена за фізичним розширенням піків і складає 5 нм, що свідчить про утворення в досліджуваних розплавах нанокompatитів родію на поверхні металів заліза, міді та молібдену. Родієві покриття, одержані з розплавів на основі карбаміду й ацетаміду з розчинним родієвим анодом, мають сірий колір, рівномірність та товщину 1...6 мкм (рис. 4). Під час осадження родію у вигляді покриття було

одержано 0,05...0,70 г металу залежно від тривалості електролізу. При цьому вихід за струмом складав 85...90 %.

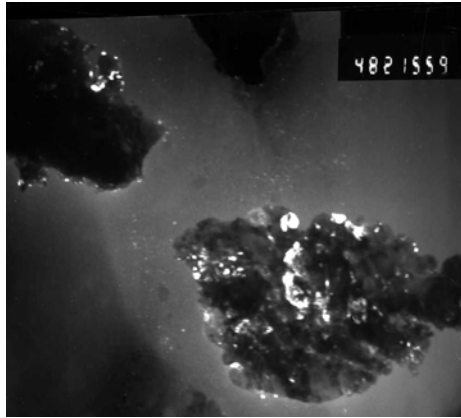


Рисунок 3 – Мікрофотографія родієвих наночастинок (10...22 нм), одержаних на катоді у розплаві карбамід- NH_4Cl (JEOL-100)

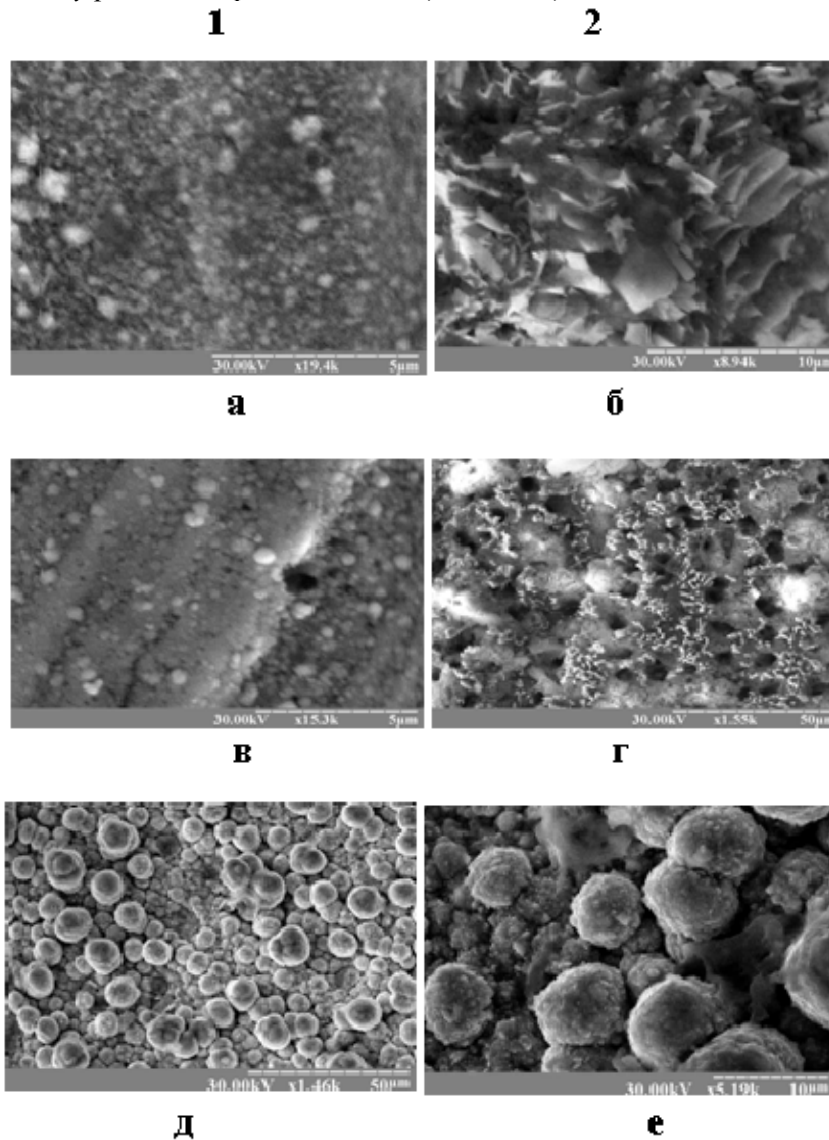


Рисунок 4 – Вид нанокompatивів родію на поверхні Fe (а,б), Si (в, г), Mo (д, е) після електролізу (1) карбамід- та (2) ацетамід-хлоридного розплаву з розчинним родієвим анодом (одержано на мікроскопі PEM-101)

Висновки. Досліджено електрохімічну поведінку родію у розплавах на основі карбаміду й ацетаміду. Анодне розчинення металу в таких електролітах супроводжується пасивацією з утворенням комплексних сполук $Rh(III)$, які відновлюються в дифузійному режимі, за одну стадію, безповоротно до металу. Здійснено синтез наночастинок родію та нанопокриття ними заліза, міді й молібдену.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах [Текст] / А. В. Бычкова, О. Н. Сорокина, М. А. Розенфельд, А. Л. Коварский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 11. – С. 1026-1050.
2. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы [Текст] / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М. : Физматлит, 2008. – 224 с. – Библиогр. : с. 193-222. – ISBN 5-9221-0039-4.
3. Наночастицы золота, модифицированные координационными соединениями металлов: синтез и применение [Текст] / Е. К. Белоглазкина, А. Г. Мажуга, Р. Б. Ромашкина и др. // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 65-90.
4. Оленин, А. Ю. Получение, динамика структуры объема металлических наночастиц в конденсированных средах [Текст] / А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 7. – С. 535-662.
5. Some new low-temperature melts as electrolytes for electrochemical investigation [Text] / N. Tumanova, O. Wojko, P. Taxill, S. Volkov // International Symposium on Ionic Liquid. – Trondheim – Norway. – 2003. – P. 459-469.
6. Электрохимические свойства расплавов на основе ацетамида как расплавов-растворителей [Текст] / Н. Х. Туманова, О. И. Бойко, Т. В. Трифонова и др. // Украинский химический журнал. – 2004. – Т. 70, № 11. – С. 52-55.
7. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. [Текст] / Э. Ливер. : пер. с англ. ; под ред. А. Ю. Цивадзе. – М. : Мир, 1987. – Ч. 1. – 491 с. – Ч. 2. – 443 с. – Библиография в конце каждого раздела.
8. Волков, С. В. Спектроскопия расплавленных солей [Текст] / С. В. Волков, К. Б. Яцимирский. – Киев : Наукова думка, 1977. – 224 с. – Библиогр. с. 221-222.
9. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений [Текст] / К. Накамото. : пер. с япон. – М. : Мир, 1991. – 536 с. – Библиография в конце каждого раздела. – ISBN 5-03-001749-6.
10. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа [Текст] / З. Галюс. – М. : Мир, 1974. – 552 с. – Библиогр. : с. 547-552.

Стаття надійшла до редакції 19.04.2013 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>