

М.І.Буряк

ПОКРИТТЯ РЕНІЄМ В КАРБАМІД-ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ ЗАЛІЗА ТА МІДІ

Встановлено за спектроскопічними даними, що при анодному розчиненні Re в карбамід-хлоридному розплаві при 130 °С утворюються квазіоктаедричні комплекси $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$ симетрії D_{4h} . Розроблено метод синтезу ренієвого покриття на підложках із заліза та міді при електролізі досліджуваних розплавів.

Для підвищення показників технологічних процесів замість металу використовують його наночастинки, які зберігають усі властивості чистих металів [1—4].

Нині увага дослідників зосереджена на отриманні наночастинок металів, які формуються на поверхні різних неорганічних часток або на поверхні основ плоских підложок, що розглядаються як технологічні прості методи створення перспективних наноматеріалів [5]. Унікальні властивості наночастинок металів відкривають широкі перспективи одержання на їх основі матеріалів з покращеними характеристиками, такими як спектральні (поглинання та відбиття), електромагнітні, хімічні; біологічні та інші параметри [6]. Тому розробка методів синтезу металевих наночастинок у розплавах із застосуванням комплексних сполук сприятиме створенню нових способів нанесення гальванічних покриттів, зокрема ренієм.

Мета даної роботи — розроблення методу низькотемпературних перетворень комплексних сполук Re до металевих наночастинок, у тому числі на поверхні матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У дослідженнях застосовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-Vis), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), скануючу (РЕМ-101) електронну мікроскопію.

З використанням ЕСП та ІЧ-спектроскопії вивчено стан і поведінку утворюваних комплексних сполук Re при анодному розчиненні ($j = 10\text{—}100 \text{ мА/см}^2$) металевого ренію в розплаві $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ при 130 °С. Утворення Re(III) при 130 °С у розплаві зафіксовано гравіметричним та спектроскопічним методами. Виміри проводили в кварцевій сумісній спектроскопічно-

електрохімічній комірці з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

При анодному розчиненні ренію в досліджуваному розплаві отримані смуги в електронному спектрі поглинання, які характеризуються максимумами 22000 і 16000 см^{-1} (рис. 1). Відповідно до літературних даних [7, 8] характер смуг поглинання, область їх знаходження притаманні комплексам Re(III) квазіоктаедричної будови. Тоді у відповідності з енергетичною схемою рівнів для d^4 -електронної конфігурації [8] смуги поглинання, які спостерігаються для комплексів Re(III) в карбамід-хлоридному розплаві, мають бути віднесені до переходів ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E$ і ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ відповідно. Величина розщеплення стану рівня ${}^5T_{2g}$ (6000 см^{-1}) при симетрії D_{4h} характерна для аксіально спотворених комплексів d^4 [7, 8].

Для з'ясування питання про координацію Re(III) у карбамід-хлоридному розплаві отримували ІЧ-спектри швидко охолоджуваних “загартованих” зразків розплавів. Правомірність використання методики ІЧ-спектрів “загартованих” розплавів для встановлення координації в розплавах доведена нами раніше [7].

Відомо, що координація карбаміду іонами металу може відбуватись через атоми азоту або кисню, що відтворюється на частотах валентних коливань зв'язків C–N, N–H, C–O.

В ІЧ-спектрах “загартованих” зразків, які в досліджуваному розплаві карбамід-хлориду мають комплекси Re(III), зафіксовано зменшення частот валентних коливань зв'язків C–N з 1471 см^{-1} (індивідуальний карбамід) до 1450 см^{-1} та зв'язків N–H — з 3390 до 3370 см^{-1} , а головне — в спектрі спостерігається частота коливань зв'язку $\nu_3(\text{Re–Cl})$ — 300 см^{-1} [9].

Дані ІЧ-спектрів свідчать про те, що в розплаві карбамід-хлориду іони Re(III) коорди-

нуються як іонами СГ, так і молекулами карбаміду (через атоми азоту) з утворенням, як зазначалося, квазіоктаедричних комплексів $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$. По мірі подальшого анодного розчинення ренію іони $\text{Re}(\text{III})$ накопичуються в розплаві у вигляді комплексів $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$, що відображається в збільшенні інтенсивності смуг поглинання в ЕСП (рис. 1). При досягненні концентрації іонів $\text{Re}(\text{III})$ порядку 0.01 моль/л в ЕСП фіксується лише край смуг поглинання, який зупиняється при 13000 см^{-1} (рис. 1, крива 7). Подальше анодне розчинення ренію не приводить до зростання концентрації іонів $\text{Re}(\text{III})$ в розплаві, оскільки на катоді формується покриття. Проведений рентгенофазовий аналіз осадів на катодній поверхні електродів із міді та заліза в досліджуваних системах показав утворення на поверхні металу ренію. Величина кристалітів Re , оцінена по фізичному розширенню піків [10], становить $\sim 7 \text{ нм}$. Швидкість анодного розчинення Re при значенні гу-

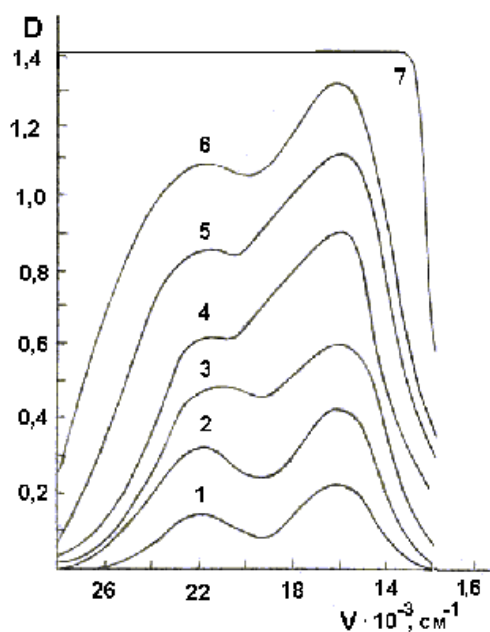


Рис. 1. ЕСП комплексів $\text{Re}(\text{III})$ в розплаві $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (130°C) при анодному розчиненні ренію за час (τ, хв): 1 — 1–10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 90–120.

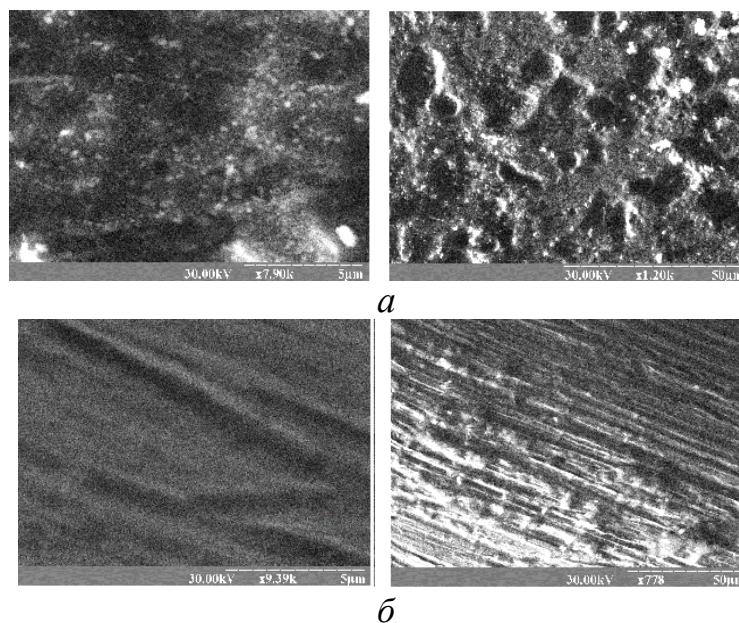


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні заліза (а) та міді (б) після покриття металевими наночастинками ренію (7 нм) при електролізі розплаву $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (130°C) з розчинним ренієвим анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).

стини струму $j = 10\text{—}100 \text{ ма/см}^2$ дорівнює швидкості електроосаду Re на катоді. Ренієві покриття рівномірні, мають сірий колір до товщини покриття 5 мкм (залежно від часу електролізу) при хорошій адгезії до основ із міді та заліза (рис. 2).

Таким чином, у карбамід-хлоридному розплаві можна отримувати ренієві покриття.

Розроблений метод синтезу ренієвого покриття із комплексних сполук $\text{Re}(\text{III})$ в карбамід-хлоридному розплаві може бути використаний при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів та інш.

РЕЗЮМЕ. Установлено по спектроскопічним даним, що при анодному розчиненні ренію в карбамід-хлоридному расплаве при 130°C образуются комплексы $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$ симметрии D_{4h} . Разработан метод синтеза ренієвого покриття на подложках из железа и меди при электролизе исследуемых расплавов.

SUMMARY. It has been found from spectroscopic data that quasi-octahedral $[\text{ReCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^-$ complexes of D_{4h} symmetry are formed on the anodic

dissolution of Re in a carbamide-chloride melt at 130 °C. Method for the synthesis of rhenium coatings on ferrume and cuprum substrates by the electrolysis of melts under investigation have been developed.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. *Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S.* // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -P. 6620—6625.
3. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катиева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
4. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лиш-*

кин Г.В. Успехи химии.-2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.

5. *Зайцев С.Ю., Соловьева Д.О., Набиев И.Р.* // Там же. -2014. -**83**, № 1. -С. 38—81.
6. *Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., Попов В.О. и др.* // Там же. -2013. -**82**, № 1. -С. 48—76.
7. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
8. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
9. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 19.03.2014