

УДК 541.138+541.135.3

С.А.Кочетова, М.І.Буряк, А.В.Савчук, В.В.Малишев

СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК РОДІЮ В КАРБАМІД-ТА АЦЕТАМІД-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ ІЗ ЙОГО КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Встановлено, що в карбамід- та ацетамід-хлоридних розплавах при анодному розчиненні родію утворюються змішані комплекси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ квазіоктаедричної будови симетрії D_{4h} . При катодному відновленні отриманих комплексів $\text{Rh}(\text{III})$ у досліджуваних розплавах здійснено синтез наночастинок Rh і нанопокриття ними Fe , Cu , Mo .

ВСТУП. Наночастинки та матеріали на їх основі проявляють унікальні електричні, хімічні, магнітні, оптичні, каталітичні та інші властивості, і тому їх дослідженню приділяється значна увага [1—3]. А в зв'язку із широкою областю використання нанокompatитних матеріалів у сучасних технологіях і матеріалознавстві розвиваються препаративні методи їх синтезу [4]. Важливе значення у вирішенні цієї 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.

У даній роботі проведено електрохімічний синтез по одержанню комплексних сполук іонів родію в іон-органічних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду, ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів та катодне осадження нанопокриттів Rh на різних металевих основах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення електрохімічних властивостей розчинника та дослідження електрохімічної поведінки Rh у карбамід- та ацетамідмістких розплавах використаний метод циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості анода застосували пластину із досліджуваного металу, допоміжного електрода — платиновий дріт, електрода порівняння — Ag/Ag^+ ($0.07 \text{ моль/см}^3 \text{ AgNO}_3$ у розчині карбамід— NH_4NO_3 (16 % мол.)). Дослідження проводили в температурному інтервалі $80\text{—}130^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону.

Для визначення стану іонів металу в розплавах після електрохімічного розчинення, стру-

ктури та складу комплексних сполук, що утворилися з компонентами розплаву, використовували спектроскопічні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) у процесі електролізу (Specord UV/VIS), ІЧ-спектроскопію затверділих після електролізу розплавів (Specord M-80), газову хроматографію (ЛХМ-80).

Склад одержаних металевих осадів визначали рентгенофазовим методом (ДРОН-3), а структуру осадів — за допомогою методу електронної просвічуваючої мікроскопії (JEOL-100), растрової електронної мікроскопії (РЕМ-101).

Анодне розчинення родію проводили у розплаві індивідуального карбаміду та в евтектичному розплаві карбамід— NH_4Cl (16.8 % мол.) при 130°C . В чистому розплавленому карбаміді розчинення металу ускладнюється пасивацією, із-за слабкої електропровідності розплаву підйом катодного та анодного струмів погано виражені. Додавання NH_4Cl до карбаміду підвищує електропровідність розплаву, що приводить до формування поляризаційних кривих, на яких чітко відображені електродні процеси. В карбамід-хлоридному розплаві електрохімічне розчинення родію спочатку відбувається без обмежень, але вже при другій зйомці спостерігається пасивація аноду, що відображається в появі площадки на анодній частині циклограми (рис. 1,а). Зменшення ваги родієвого анода в карбамід-хлоридному розплаві зростає у порівнянні з індивідуальним карбамідом, інтенсивність забарвлення зростає та досягає глибокого жовто-коричневого кольору. Електрохімічне розчинення родію супроводжується утворенням іонів $\text{Rh}(\text{III})$.

Анодне розчинення родію також проводили в ацетамідному розплаві при температурі 108°C і розплаві ацетамід— NH_4Cl при 80°C . Полярні-

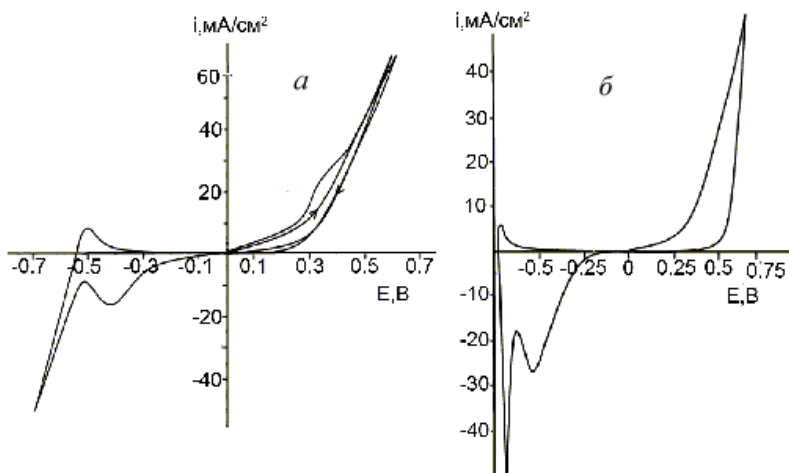


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми родієвого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (а) та ацетамід— NH_4Cl при $100\text{ }^\circ\text{C}$ (б). $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$.

зайні криві в ацетамідному розплаві розмиті, тому електродні процеси не можуть бути коректно інтерпретовані. Додавання хлористого амонію к ацетаміду до утворення евтектичного складу розплаву ацетамід— NH_4Cl (22.3 % мол.) [5] дозволило поступово одержати поляризаційні криві, які чітко відображають електрохімічні процеси розчинення родієвого аноду та відновлення його іонів. Родій розчинюється в ацетамід-хлоридному розплаві без пасивації (рис. 1,б). Швидкість розчинення складає $4.7 \cdot 10^{-5}$ г/хв, що більше, ніж у карбамід-хлоридному розплаві, в той час як питома електропровідність розплаву карбамід—хлорид ($0.06\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) вища, ніж у ацетамід-хлоридного ($0.015\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [6]. Цей результат може бути пояснений відсутністю пасивації електрода при електророзчиненні в ацетамід-хлоридному розплаві. При розчиненні родій переходить у розплав у вигляді іонів Rh(III) .

В ЕСП при анодному розчиненні Rh в карбамід-хлоридному розплаві фіксуються смуги 28000 та 37000 см^{-1} , а в ацетамід-хлоридному — 28000 та 36000 см^{-1} (рис. 2), в ІЧ-спектрах “загартованих” зразків виявлено присутність коливань $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ — 480 та $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ — 330 см^{-1} . Відповідно до літературних даних [7—9] це характеризує утворення в карбамідвмісних та ацетамідвмісних розплавах змішаних квазіоктаедричних комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ симетрії D_{4h} . Отримані значення спектроскопічних параметрів для комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ в карбамід-хлоридно-

му та ацетамід-хлоридному розплавах складає: $10Dq=31000$ (30650) см^{-1} ; $B=562$ (500) см^{-1} ; $\beta=0.78$ (0.70). Сила поля лігандів у змішаних комплексах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ слабша, ніж в чисто аміачних комплексах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, де $10Dq=33200\text{ см}^{-1}$ [7], що ще раз підтверджує утворення в розплавах при анодному розчиненні родію змішаних комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

Комплексна сполука $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ у досліджуваних розплавах є електроактивною, її відновлення спостерігається на катодній частині циклограми у вигляді максимуму на рис. 1. Поляризаційні криві знімали в широкому діапазоні швидкостей поляризації: $0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1\text{ В}$.

Згідно з експериментальними даними встановлено, що процес відновлення Rh(III) відбувається в дифузійному режимі, необоротно в одну стадію до металу.

Виходячи з рівняння, наведеного в монографії Галюса [10]:

$$E_{p/2} - E_p = 2.2RT/nF, \quad (1)$$

розраховане значення різниці потенціалу напівпіку та піку не дорівнює теоретичному значенню для оборотного процесу, що підтверджує необоротність процесу розряду комплексних іонів родію. Електрохімічний коефіцієнт αn_α визначали згідно з рівнянням Матсуди—Аябе для необоротного процесу [10]:

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \cdot RT/nF. \quad (2)$$

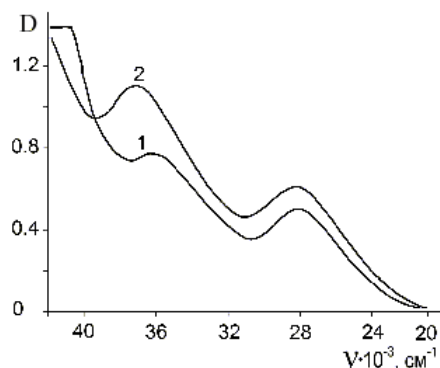


Рис. 2. ЕСП комплексних іонів Rh(III) в ацетамід-хлоридному (1) та карбамід-хлоридному (2) розплавах при $120\text{ }^\circ\text{C}$.

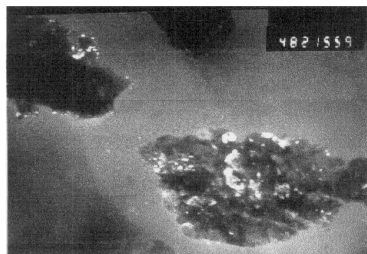


Рис. 3. Мікрофотографія родієвих наночастинок (10–22 нм), отриманих на катоді в розплаві карбамід— NH_4Cl (JEOL-100).

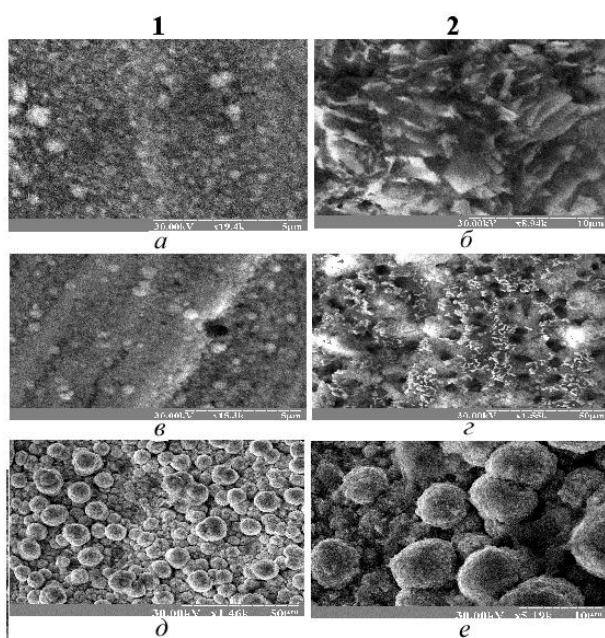


Рис. 4. Вид наноконкомпозитів Rh на поверхні Fe (а, б), Cu (в, г), Мо (д, е) після електролізу карбаміда (1) ацетамід-хлоридного розплаву (2) з розчинним родієвим анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).

У карбамідвмісному розплаві α_{Rh} дорівнює 0.1, в ацетамідному — 0.12. Значення коефіцієнту дифузії іонів родію в карбамід-хлоридному та ацетамід-хлоридному розплавах становить $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Мікрофотографію отриманого родієвого осаду приведено на рис. 3. Частинок осаду нанорозмірні (10–22 нм), але значна їх частина має вигляд глобул. Величина кристалітів родію, оцінена по фізичному розширенню піків [11], становить для Rh 5 нм. Це свідчить про утворення

в досліджуваних розплавах наноконкомпозитів Rh на поверхні металів Fe, Cu, Мо. Одержані родієві покриття із розплавів на основі карбаміду та ацетаміду з розчинним родієвим анодом рівномірні, сірого кольору, товщиною 1–6 мкм (рис. 4). При осадженні Rh у вигляді покриття було отримано 0.05–0.7 г металу в залежності від часу електролізу. При цьому вихід по струму становив 85–90 %.

РЕЗЮМЕ. 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 комплексов Rh(III) в исследуемых расплавах осуществлен синтез наночастичек Rh и нанопокрития ими Fe, Cu, Мо.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of rhodium at low-temperature carbamide-chloride and acetamide-chloride melts was investigated. The composition and structure of complex ions formed after anodic dissolution have been studied. After electrochemical reduction of $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ complexes, the nanoparticles of Rh and layer of rhodium is formed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 11. -С. 1026–1050.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит., 2008.
3. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65–90.
4. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 635–662.
5. Tumanova N., Wojko O., Taxill P., Volkov S. // Int. Symp. on Ionic Liquid. -Trondheim-Norway, 2003. -Р. 459–469.
6. Туманова Н.Х., Бойко О.И., Трифонова Т.В. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 11. -С. 52–55.
7. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
8. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Галлюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76–78.