

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы условия возникновения автоколебаний через бифуркацию Хопфа в электрохимической ячейке  $n$ -компонентный жидкий электродит — твердый электрод (катод), на котором происходят  $l$  гетерогенных процессов при участии  $m$  промежуточных веществ, которые могут пассивировать поверхность. Задача решена для одномерного случая с параллельными плоскими электродами в условиях активного перемешивания электролита, когда коэффициенты диффузии компонентов системы не слишком отличаются друг от друга, вследствие чего толщина неподвижного двойного электрического слоя (ДЭС)  $\delta$  для всех ионов одинакова. Установлено, что причиной возникновения осцилляций в системе могут быть: автокаталитические процессы; реакции активно-пассивного перехода; присутствие значительных миграционных потоков ионов, участвующих в реакции.

**SUMMARY.** The conditions leading to the oscillations through the Hopf bifurcation in electrochemical cell  $n$ -component liquid electrolyte — solid electrode (cathode), where  $l$  heteroheic processes occur and  $m$  intermediates that can passivate the surface participate were investigated. The task is done for one-dimensional case with parallel flat electrodes in strong mixing condition, when the diffusion coefficients of the system components don't differ slightly, so the thickness  $\delta$  of double-layer is the same for all these ions. It's obtained that the cause of oscillations in this system can be: autocatalytical processes; active-passive transition reactions; the presence of great migration currents of ions taking part in the reaction.

Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича

1. Franck U.F. // Z. Electrochem. -1958. -**62**. -S. 649.
2. Wojtowicz J. // Modern Aspects of Electrochemistry. -1972. -№ 8. -P. 47.
3. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1989. -Т. 30. -С. 170.
4. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
5. Hachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**287**. -P. 81.
6. Hunger H.F. // J. Electrochem. Soc. -1968. -**115**. -P. 492.
7. Xu Y., Schell M. // J. Phys. Chem. -1990. -**94**. -P. 7137.
8. Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E. // Ibid. -1968. -**48**. -P. 4333.
9. Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**286**. -P. 279.
10. Albadily F.N., Shell M. // Ibid. -1991. -**308**. -P. 151.
11. Joncich M.J., Hackermann N. // J. Phys. Chem. -1953. -**57**. -P. 674.
12. Sawyer D.T., Seo E.T. // J. Electroanal. Chem. -1963. -**5**. -P. 23.
13. Воротынец М.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1979. -Т. 14. -С. 57—119.
14. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных математических моделей / Пер. с чешск. -М.: Мир, 1991.
15. Николис Г., Пригожин И. // Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
16. Нечипорук В.В., Ткачук В.В., Берладин И.В. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 45—52.

Надійшла 23.10.2008

УДК 541.138+541.135.3

**А.В. Савчук, Н.И. Буряк, С.А. Кочетова, Н.Х. Туманова**

## **КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ РОДИЯ В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Спектроскопическими методами установлены состав и структура комплексных соединений ионов Rh (III) с компонентами карбамид-хлоридного расплава. Показана разница составов, образующих комплексные соединения в зависимости от способа введения ионов родия в расплав: извне или в процессе электрохимического растворения родиевого анода. Обе формы комплексных соединений электроактивны и разряжаются при электролизе до металла, осажденного на поверхности Pt и Mo в виде наноструктурного гальванического покрытия с размером частиц 10—20 нм.

Родий имеет электронную конфигурацию  $[\text{Kr}](4d^8)(5s^1)$  [1]. Наиболее стабильным состоянием

окисления является Rh (III) с электронной конфигурацией  $[\text{Kr}](4d^6)$ . Ионы Rh (III), как правило,

© А.В. Савчук, Н.И. Буряк, С.А. Кочетова, Н.Х. Туманова, 2009

образуют октаэдрические комплексы, основным состоянием которых является  ${}^1A_{1g}(t_{2g})^6$ , а синглетными возбужденными состояниями —  ${}^1T_{1g}$  и  ${}^1T_{2g}$ , относящиеся к конфигурации  $(t_{2g})^5(e_g)$  [1]. Поскольку эти комплексы диамагнитны, электронный парамагнитный резонанс не обнаруживается.

Определение состояния комплексов родия в ион-органических расплавах представляет как научный, так и особенно практический интерес для целенаправленного управления электрохимическими процессами при осаждении гальванических покрытий и синтезе наночастиц.

Состояние ионов Rh в бинарном расплаве  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$  (16.8 % мол.) изучали спектроскопическими (ЭСП, ИК-спектроскопия) и электрохимическими методами (циклическая вольтамперометрия, электролиз) в диапазоне температур 120—140 °С, при химическом и электрохимическом введении ионов родия в расплав.

При химическом растворении соли  $\text{KRhCl}_4$  в карбамид-хлоридном расплаве фиксируются полосы в ЭСП при 31000 и 38000  $\text{см}^{-1}$ , которые представлены на рис. 1. Характер полос поглощения, область их нахождения (сравнение с литературными данными [1—3]) свидетельствуют об образовании ионов родия (III) октаэдрического строения, а именно  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Подтверждением образования ионов Rh (III) октаэдрического строения в карбамид-хлоридном расплаве является изменение интенсивности полос в зависимости от температуры. С повышением температуры в ЭСП

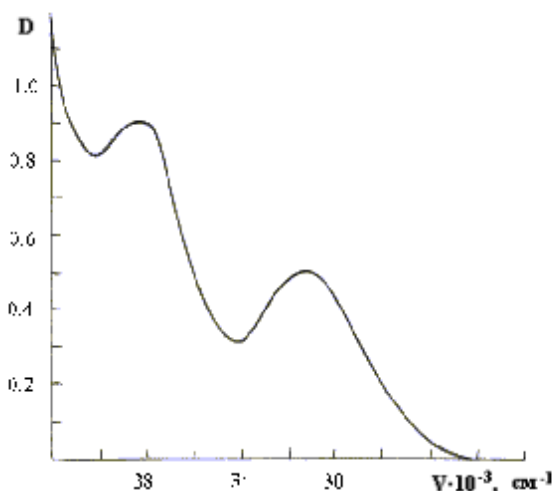
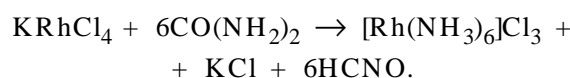


Рис. 1. ЭСП, снятые при химическом растворении соли  $\text{KRhCl}_4$  в карбамид-хлоридном расплаве.

для комплексов Rh (III) в карбамид-хлоридном расплаве происходит увеличение интенсивности полос поглощения и их сдвиг в длинноволновую часть спектра. Такое поведение для ЭСП комплексов Rh (III) в расплаве обусловлено ослаблением поля лигандов с повышением температуры и заселением более высоких колебательных подуровней, что приводит к уменьшению энергии электронных переходов.

Образование аммиачных комплексов Rh (III) в карбамид-хлоридном расплаве происходит из-за взаимодействия соли  $\text{KRhCl}_4$  с расплавленным карбамидом по схеме:



Тогда, в соответствии с энергетической схемой для  $d^6$ -электронной конфигурации для аммиачных комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , наблюдаемые полосы могут быть отнесены к переходам: 31000  $\text{см}^{-1}$  —  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  и 38000  $\text{см}^{-1}$  —  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ . Разность энергии этих двух состояний составляет приблизительно 16 В, тогда как энергия состояния  ${}^1T_{1g}$  равна  $10D_q - C$  [2]. Если сделать обычное допущение, что  $C=5.3$  В (именно для комплексов Rh (III)), то энергия наблюдаемых двух полос позволяет оценить  $10D_q$  и  $B$ . Значение спектроскопических параметров для аммиачных комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  в карбамид-хлоридном расплаве составило:  $10D_q = 33200 \text{ см}^{-1}$ ,  $B=440 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta=0.61$ . Полученные значения спектроскопических параметров для комплекса  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  в карбамид-хлоридном расплаве хорошо согласуются с литературными данными [2] для аммиачных комплексов Rh (III).

Подтверждением образования аммиачных комплексов родия служат данные ИК-спектров исследуемых образцов. В ИК-спектрах "закаленных" образцов карбамид-хлоридных расплавов, содержащих ионы Rh (III), зафиксированы полосы, характеризующие образование комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ : 3200  $\text{см}^{-1}$  —  $\nu_{as}(\text{NH}_3)$ , 3100  $\text{см}^{-1}$  —  $\nu_s(\text{NH}_3)$ , 1620  $\text{см}^{-1}$  —  $\delta_{as}(\text{HNN})$ , 1350  $\text{см}^{-1}$  —  $\delta_s(\text{HNN})$ , 750  $\text{см}^{-1}$  —  $\rho_r(\text{NH}_3)$ , 490  $\text{см}^{-1}$  —  $\nu(\text{RhN})$ .

Комплексообразование ионов родия с компонентами карбамид-хлоридного расплава изучали как при введении  $\text{RhCl}_3$  в расплав, так и путем анодного растворения металла. Пассивация родиевого анода, наблюдающаяся на циклограмме (рис. 2) не препятствует растворению металла, который, согласно данным гравиметрического анализа, пе-

реходит в расплав в виде ионов Rh (III). Структуру и состав образующихся в расплаве соединений определяли с помощью спектроскопических методов.

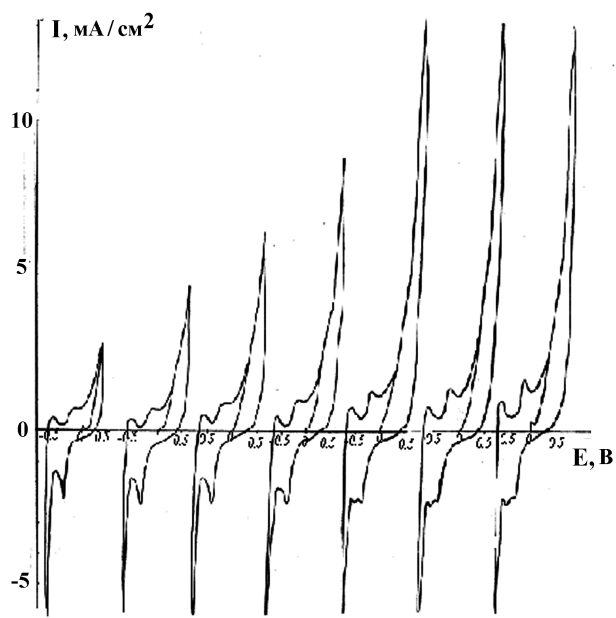


Рис. 2. Вольтамперограмма Rh-электрода в расплаве  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ .  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$ ,  $E_{\text{сп}} = \text{Ag/Ag}^+$ .

Наблюдаемые полосы в ЭСП после анодного растворения Rh в карбамид-хлоридном расплаве характеризуются максимумами при  $28000$  и  $37000 \text{ см}^{-1}$ . Положение полос в ЭСП для комплексов Rh (III) при анодном растворении в карбамид-хлоридном расплаве, согласно данным [1—3], скорее всего характеризует комплексы Rh (III) состава  $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$ . Образование таких комплексов Rh (III) вытекает из следующих последовательных процессов. Вначале при анодном растворении Rh в карбамид-хлоридном расплаве в анодном пространстве образуются хлоридные комплексы Rh (III), а затем происходит их взаимодействие с карбамидом, что и приводит к образованию комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$ . Присутствие в комплексах Rh (III) разных лигандов  $\text{NH}_4^-$  и  $\text{Cl}^-$  приводит к искажению октаэдрической конфигурации комплексов Rh (III) до симметрии  $D_{4h}$ . Тогда в соответствии с энергетической схемой уровней для комплексов Rh (III) с симметрией  $D_{4h}$  [2, 3] полосы, наблюдаемые в спектрах для комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$ , могут быть отнесены к переходам:  $28000 \text{ см}^{-1} — {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  и  $37000 \text{ см}^{-1} — {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ . А значение спектроскопических параметров для комплексов

$[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$  составило:  $10D_q = 32000 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 562 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta = 0.78$ . Сила поля в смешанном комплексе  $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$   $10D_q = 32000 \text{ см}^{-1}$  слабее, чем в чисто аммиачном комплексе  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , где  $10D_q = 33200 \text{ см}^{-1}$ , что еще раз подтверждает изменение состава комплексного соединения и образование в карбамид-хлоридном расплаве при анодном растворении Rh смешанных комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$ .

Подтверждением образования комплексов такого состава служат данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах "закаленных" расплавов зафиксированы полосы, характеризующие координацию Rh (III) с лигандами, что выражено в присутствии колебания  $\nu(\text{RhN}) — 480 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{RhCl}) — 330 \text{ см}^{-1}$ .

По мере анодного растворения родия в карбамид-хлоридном расплаве происходит накопление ионов Rh (III), что отражается в увеличении интенсивности полос в ЭСП (рис. 3). Когда концентрация ионов Rh (III) в карбамид-хлоридном расплаве достигает  $\approx 0.01$  моль/л, в ЭСП фиксируется лишь край полос при  $24000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Дальнейшее анодное растворение родия не приводит к накоплению в расплаве ионов Rh (III), что отражается в остановке сдвига края полосы в ЭСП на  $24000 \text{ см}^{-1}$  и обусловлено ограниченной растворимостью родия в расплаве.

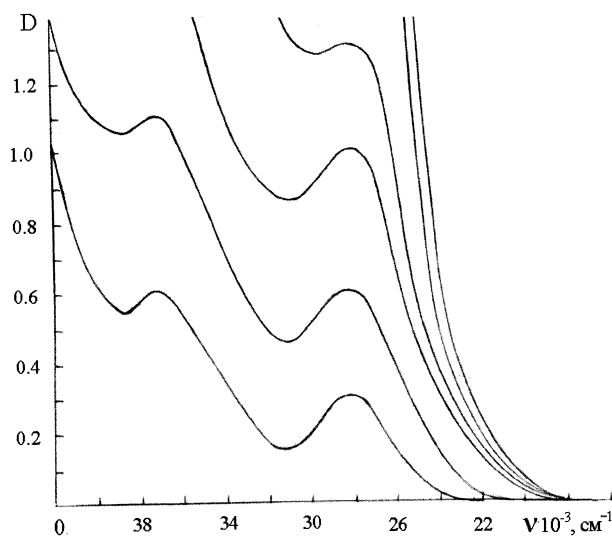


Рис. 3. ЭСП, снятые при анодном растворении Rh в карбамид-хлоридном расплаве.

Механизм процесса разряда ионов родия не зависит от структуры и состава образовавшихся комплексов родия, зависит от степени анодной поляризации электрода. Если анодная поляризация

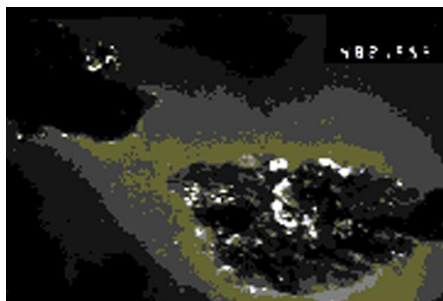


Рис. 4. Электронная микрофотография частиц осадка родия, полученного при электролизе расплава карбамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  с растворимым родиевым анодом.

не превышает 0.5 В, заряд образовавшихся ионов идет в одну стадию. При увеличении анодной поляризации на реверсе кривой наблюдается двухстадийный процесс (рис. 2). Процесс восстановления ионов родия лимитируется первой стадией, которая связана с образованием пассивной пленки при поляризации анода до потенциалов больших, чем 1 В ( $i_{pa} > i_{pk}$ ), что приводит к диффузионным затруднениям при восстановлении ионов металла и сдвигу потенциала восстановления ионов родия в отрицательную сторону приблизительно на 350 мВ. Согласно расчету основных критериев обратимости катодного процесса была показана необратимость разряда ионов Rh (III) [4].

Проведенный рентгенофазовый анализ осадков родия на катоде, выделенных из исследуемых систем при гальваностатическом электролизе, показал образование металлического родия. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) при электролизе расплава карбамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  с растворимым родиевым анодом размер полученных наночастиц родия составляет 10—20 нм.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при введении ионов родия в расплав карбамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  в виде соли  $\text{RhCl}_3$  или путем анод-

ного растворения родия в расплаве образуются комплексные соединения Rh (III). Составы комплексов отличаются между собой. При химическом растворении  $\text{RhCl}_3$  образуются соединения типа  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , при электрохимическом растворении металла —  $[\text{Rh}(\text{NH}_4\text{Cl}_2)]^+$ . Оба комплексных соединения электроактивны и восстанавливаются на электроде до металла. В результате потенциостатического электролиза были получены наноструктурные осадки металлического родия с размером частиц 10—20 нм.

**РЕЗЮМЕ.** Спектроскопічними методами визначено склад та структуру комплексних сполук йонів Rh (III) з компонентами карбамід-хлоридного розплаву. Показано різницю складів комплексних сполук в залежності від способу введення йонів родію в розплав: ззовні чи під час електрохімічного розчинення родієвого аноду. Обидві форми комплексних сполук електроактивні і відновлюються під час електролізу до металу, який осаджується на поверхні Pt чи Mo у вигляді наноструктурного гальванічного покриття з розміром часточок 10—20 нм.

**SUMMARY.** Composition and structure of Rh (III) complexes with components of carbamide- $\text{NH}_4$  melt were defined. It was shown that composition of complexes is different and depend of methods of introduction the rhodium ions in melt : from without or during electrochemical dissolution of rhodium anode. The both of complexes type are electroactive and reduce to metal during electrolyses. Nanostructure deposition (10—20 nm) on Pt and Mo surface are received.

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. -М.: Мир, 1964.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
3. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
4. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.