

Рис. 2. Процесс релаксации тока в образце $\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_2$ при изменении атмосферы воздуха на атмосферу паров ацетона (а) и метилэтилкетона (б). Цифры у кривых — концентрации паров в $\text{мкг}/\text{см}^3$, $T=21^\circ\text{C}$.

ми и спиртами. При циклической смене состава газовой фазы быстро и обратимо изменяются значения G : при разбавлении воздуха парами кетон они монотонно уменьшаются, при разбавлении парами спиртов — возрастают.

РЕЗЮМЕ. Обговорюється вплив типу прекурсор на ефективність допування та вихід при синтезі нанокристалічного діоксиду стануму у нітратному розплаві. Показано, що квантоворозмірні ефекти, характерні для кристалітів з $d < 10$ нм, забезпечують високі швидкості, а оптимальні температури та допуючі добавки — селективність газових Red-Ox-реакцій за участю кетонів та спиртів на синтезованих у розплавах фазах $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$).

SUMMARY. The influence of the precursor type on the effectiveness of doping and nanocrystalline tin dioxide synthesize yield in the nitrate melt is discussed. It has been showed that quantumdimensional effects, which are typical for crystallites, that have diameter 10 nm, provide high speeds, and optimum temperatures and doping addings provide the selectivity of gas Red-Ox-reactions with participation of ketones and alcohols on the phases $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$), which have been synthesized in melts.

1. Гаськов А.М., Румянцев М.Н. // Неорган. материалы. -2000. -36, № 3. -С. 369—378.
2. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. -1998. -67, № 2. -С. 125—139.
3. Генкина Е.А., Малеванный С.М., Панов Э.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 07.06.2005

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, С.В. Волков

ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ В ВИДЕ ПОКРЫТИЙ ИЛИ ПОРОШКОВ МАКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследовано электрохимическое поведение Pt в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида. Показано, что при электролизе карбамид-хлоридного расплава металл осаждается в виде гальванопокрытия макроструктуры. Электролиз расплавов на основе ацетамида позволяет получить платиновую чернь в виде мельчайших наноразмерных частичек либо в объеме расплава, либо на катоде в виде покрытия.

Металлы платиновой группы характеризуются рядом ценнейших свойств — высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью, ката-

литической активностью и др., и потому широко используются как при проведении научных исследований, так и в промышленности. Для умень-

© С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, С.В. Волков, 2006

шения расхода драгоценных металлов и повышения экономических показателей технологических процессов вместо металлов платиновой группы и их сплавов используют на различных металлических подложках гальванические покрытия из них, которые сохраняют химические, физические, физико-химические свойства чистых металлов, а в ряде случаев превосходят их. Например, каталитическая активность платины и палладия высокой степени дисперсности (платиновой и палладиевой черни) намного выше, чем у компактного металла, поэтому платиновая и палладиевая чернь являются активными катализаторами многих химических реакций, в том числе используемых в промышленных масштабах. Таким образом, разработка способов осаждения гальванических покрытий и порошков платины макро- и наноструктуры является актуальной задачей.

Ранее при исследовании электрохимического поведения платины в низкотемпературных ион-органических расплавах на основе карбамида, нами было установлено, что платина электрохимически нерастворима и не пассивируется в расплавленном карбамиде и расплаве карбамид— NH_4Cl . Электрохимическое растворение платины происходит только при введении в расплав карбамид— NH_4Cl комплексных солей Pt (II) либо Pt (IV). При химическом растворении солей K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6 в карбамид-хлоридном расплаве образуются комплексы типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$. При анодном растворении платины состав комплексов изменяется на аммиачно-хлоридные, восстановление которых происходит до металла. Электрохимическое восстановление комплексных соединений Pt (IV) происходит обратимо в две стадии до металлической платины через образование ионов Pt (II); комплексные соединения Pt (II) восстанавливаются до металла в одну стадию. На медной и титановой подложках получены гальванические покрытия платиной толщиной 5—7 мкм. Осаждение платинового покрытия при рабочих температурах порядка 120 °С, что ниже температуры рекристаллизации Pt (440 °С), позволило получить мелкокристаллическое, плотное, равномерное по толщине платиновое покрытие с хорошей адгезией к основе.

Цель настоящей работы — изучение электрохимического поведения платины в низкотемпературных расплавах на основе ацетамида и определение возможности ее электрохимического осаждения в виде мелкодисперсного гальванопокрытия либо порошка.

Для исследования использовали электрохимические методы (электролиз, цикловольтамперометрия с помощью потенциостата ПИ-50-1.1) и спектроскопические методы (электронная спектроскопия поглощения и ИК-спектроскопия). Эксперименты проводили в диапазоне температур 80—100 °С. В электрохимических измерениях электродом сравнения служил Ag/Ag^+ полужелезистый элемент.

Платина электрохимически нерастворима в индивидуальном расплавленном ацетамиде и расплаве ацетамид— NH_4Cl . Подтверждением этому является отсутствие каких-либо эффектов на вольтамперограммах платиновых электродов в расплавах ацетамид и ацетамид— NH_4Cl , отсутствие убыли веса анода после электролиза, а также результаты электронной спектроскопии расплавов. ЭСП снимали в процессе электролиза, на спектрах фиксируется только сдвиг края полос переноса заряда в длинноволновую область. Электрохимическое растворение платины в расплавленном ацетамиде и расплаве ацетамид— NH_4Cl происходит так же, как и в расплаве карбамид— NH_4Cl , только в присутствии в составе расплава комплексных солей Pt (II) или Pt (IV).

При химическом растворении солей $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ в расплавленном ацетамиде получены ЭСП. Согласно литературным данным [1—4], характер полос поглощения, область их нахождения типичны для комплексов Pt (II) плоскоквадратного строения, а комплексы Pt (IV) характеризуются квазиоктаэдрическим строением. Подтверждением образования centrosymmetric комплексов Pt (II) и Pt (IV) в расплавленном ацетамиде является повышение интенсивности полос в ЭСП с увеличением температуры.

Известно, что координация ацетамида ионами металла может осуществляться атомами азота или кислорода, что отражается на частотах валентных колебаний связей CO, CN и NH. Для выяснения вопроса о координации Pt (II) и Pt (IV) в расплавленном ацетамиде были сняты ИК-спектры "закаленных" образцов исследуемых расплавов. Для образцов, содержащих комплексные соединения Pt (II), в ИК-спектре не зафиксировано изменение частот в ацетамиде, вместе с тем появляется частота колебаний $\nu_3(\text{Pt}-\text{Cl})$ при 315 см^{-1} , что свидетельствует о координировании Pt (II) в расплаве ионами Cl^- . Координирование Pt (II) ионами хлора подтверждают ЭСП, на которых выявлены полосы при 31000, 24000, и 19000 см^{-1} , характерные именно для хлоридного комплекса. Таким образом, при химическом растворении

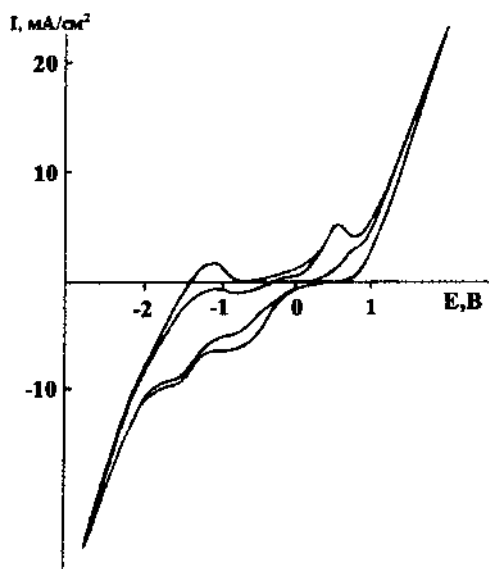


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма Pt электрода в расплавленном ацетамиде, содержащем комплексную соль Pt (IV). $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$, электрод сравнения — Ag/Ag^+ .

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ в ацетамидном расплаве существует комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ плоскоквадратного строения симметрии D_{4h} . Наблюдаемые в ЭСП полосы комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в соответствии с энергетической схемой уровней для d^8 -электронной конфигурации могут быть отнесены к переходам: $A_{1g} \rightarrow E_g$; $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$; $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ соответственно. Согласно работе [6] были определены параметры электронного строения: $10Dq = 26500\text{ см}^{-1}$, $B = 532\text{ см}^{-1}$ и $\beta = 0.89$, они находятся в хорошем соответствии с литературными данными [2, 6] и еще раз подтверждают факт образования хлоридного плоскоквадратного комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

В ИК-спектрах ацетамида, содержащего комплексную соль Pt (IV), зафиксировано уменьшение частот валентных колебаний связи CN с 1470 (индивидуальный ацетамид) до 1450 см^{-1} , и связи NH — с 3390 до 3300 см^{-1} . При этом наблюдаются частоты колебаний $\nu_3(\text{Pt-Cl})$ — 350 см^{-1} и $\nu_3(\text{Pt-N})$ — 530 см^{-1} . Можно предположить, что в расплавленном ацетамиде ионы Pt (IV) координируются лигандами Cl^- и молекулами ацетамида через атомы азота с образованием квазиоктаэдрического комплекса $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$. Наблюдаемые в ЭСП полосы указанных комплексов ($34000, 28000, 22000\text{ см}^{-1}$) в соответствии с энергетической схемой уровней для d^6 -электронной конфигурации при симметрии D_{4h} можно отнести к переходам: $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ (T_1); $A_{1g} \rightarrow E_g$ (T_1); $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$. Величина расщепления состо-

яния T_{1g} при симметрии D_{4h} характерна для аксиально искаженных комплексов 6-электронной конфигурации [2].

В расплавленном ацетамиде, содержащем комплексную соль Pt (IV), платина электрохимически растворима (рис. 1). Определить состав комплексных соединений платины, образующихся при ее анодном растворении, не представляется возможным вследствие помутнения расплава по всему объему. При электролизе в объеме расплава образуются мельчайшие частички металлической платины черного цвета, размер которых, согласно данным электронной микроскопии, находится в пределах $3\text{--}5\text{ нм}$. При этом электрохимическое восстановление Pt (IV) происходит ступенчато в две стадии до металла (рис. 1). Частички металла сконцентрированы в объеме расплава.

Для осаждения платиновой черни на катоде необходимо изменить состав рабочего расплава добавлением в расплавленный ацетамид 12 % мол. NH_4Cl , после чего расплав становится прозрачным, что делает возможным получение ЭСП расплава в процессе электролиза. Наблюдаемые полосы в ЭСП при анодном растворении платины в ацетамид-хлоридном расплаве, содержащем комплексную соль Pt (IV), характеризуются максимумами при $34000, 28000, 22000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Положение полос в ЭСП после электрохимического растворения Pt аналогично спектру, полученному при химическом растворении комплексной соли Pt (IV) в ацетамиде. Исходя из этих данных можно предположить, что вначале при электрохимическом растворении платины в ацетамид-хлоридном расплаве в анодном простран-

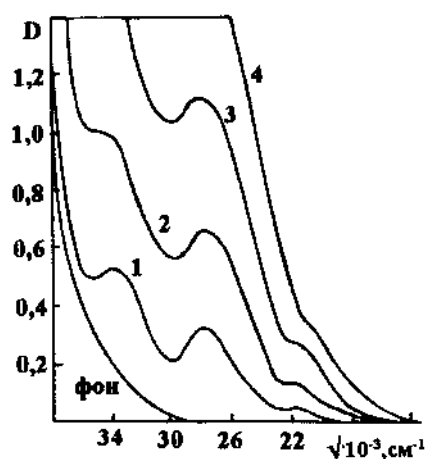


Рис. 2. ЭСП, снятые при анодном растворении платины в расплаве ацетамид- NH_4Cl (12 % мол.), содержащем комплексную соль Pt (IV). $j=10\text{ mA/cm}^2$, $T=100\text{ }^\circ\text{C}$.

стве образуются хлоридные комплексы Pt (IV), а впоследствии происходит их взаимодействие с ацетамидом, что приводит к образованию комплексов типа $[PtCl_4(CH_3CONH_2)_2]$. По мере анодного растворения платинового анода ионы Pt (IV) накапливаются в расплаве, что отражается в увеличении интенсивности полос в ЭСП (рис. 2). При концентрации ионов Pt (IV) порядка 0.01 моль/л в ЭСП фиксируется лишь край полос, достигающий конечного предела при 26000 см^{-1} . Дальнейшее анодное растворение платины не приводит к накоплению ионов Pt (IV) в расплаве, а на катоде выделяется платиновая чернь. Скорость анодного растворения Pt в исследуемом диапазоне плотностей тока ($j = 10\text{--}100\text{ мА/см}^2$) равна скорости электроосаждения Pt на катоде.

Таким образом, варьируя состав электролита на основе ацетамида, можно получить платиновую чернь в виде мельчайших наноразмерных частичек либо в объеме расплава, либо на катоде в виде покрытия. Толщина платинового покрытия составляет 7—10 мкм при хорошей адгезии к основе (Cu, Mo).

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку Pt в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду

та ацетаміду. Показано, що при електролізі карбамід-хлоридного розплаву метал осаджується у вигляді гальванопокриття макроструктури, електроліз розплавів на основі ацетаміду дозволяє отримати платинову чернь у вигляді нанорозмірних часточок або в об'ємі розплаву, або на катоді у вигляді покриття.

SUMMARY. The electrochemical behavior of Pt in carbamide and acetamide low-temperature melts was investigated. It was shown that Pt electrochemical deposit from carbamide-ammonium-chloride and acetamide-containing melts.

1. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
3. Буряк Н.И., Бабенков Е.А., Туманова Н.Х. и др. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 2. -С. 75—78.
4. Силинская Т.А., Буряк Н.И. // Там же. -2003. -**69**, № 3. -С. 36—40.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
6. Буряк Н.И., Силинская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 73—77.
7. Кочетова С.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2003.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 14.06.2005

УДК 541.138

О.М. Федоришена, Е.В. Панов, І.А. Новоселова

ПОРІВНЯННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ РІЗНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено електрохімічну поведінку електродів на основі плівок аморфного вуглецю а-С, монокристалічного напівпровідникового алмазу, композитів із мікро- та нанопорошків алмазу в розчинах електролітів 1 М КСl, 0.5 М Н₂SO₄, К₃Fe(CN)₆—К₄Fe(CN)₆ та Се(SO₄)₂—Се₂(SO₄)₃.

В останні роки спостерігається постійно зростаючий інтерес до використання електродів на основі синтетичного алмазу в теоретичній та прикладній електрохімії [1, 2]. Дослідженню електрохімічної поведінки алмазних плівок на різноманітних підкладках та монокристалів синтетичного алмазу присвячені чисельні роботи. Відомо, що легований бором синтетичний алмаз має надзвичайно широку (до 3 В) область потенціалів

з низькими фоновими струмами у водних електролітах. Алмаз можна піддавати високій анодній та катодній поляризації та витримувати у сильних окиснювальних середовищах без суттєвої шкоди для нього [3—5]. Алмазні електроди проявляють електрохімічну активність у розчинах окисно-відновних систем, наприклад, К₃Fe(CN)₆—К₄Fe(CN)₆, Се(SO₄)₂—Се₂(SO₄)₃ та ін. Такі властивості дають можливість використовувати елек-

© О.М. Федоришена, Е.В. Панов, І.А. Новоселова, 2006