

покрытия. Из данных электронограммы, полученной на микроскопе GEOL-100, и расчета межплоскостных расстояний следует, что покрытие является родием. Толщина покрытия невелика, до 3 мкм. Осадок частично глобулирован, но размер отдельных частиц находится в пределах 10—22 нм (рис. 2). Если осаждение проводить из карбамид-хлоридного расплава, содержащего соль родия, толщину покрытия можно увеличить до 6 мкм.

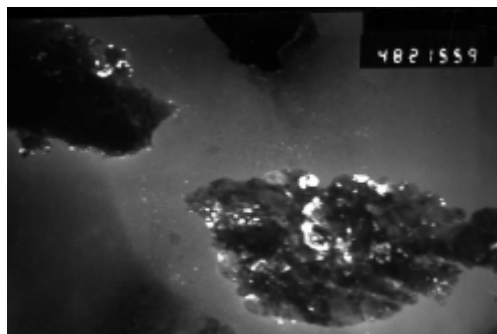


Рис. 2. Электронная микрофотография частиц осадка родия, полученного при электролизе расплава карбамид— NH_4Cl с растворимым Rh-анодом.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что низкотемпературный карбамид-хлоридный расплав может быть использован как электролит для исследования электрохимического поведения родия. Несмотря на различие механизмов и кинетики электродных процессов Rh, Pt и Pd в данном расплаве, все эти металлы могут быть выделены либо в виде порошков, либо гальванопокрытий различной структуры и морфологии.

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

Поступила 26.11.2007

УДК 544.653.2/3

Д.В. Коломицев, Е.В. Панов, С.М. Мальований

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ФЕРИ-ФЕРОЦИАНИД КАЛЮ НА ФОНЕ 1 М КС1 НА ДОПОВАННОМУ КЕРАМИЧНОМУ SnO_2 -ЭЛЕКТРОДЕ

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано реакции в розчині фону (КС1) і редокс-системі $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-})$ для SnO_2 -електрода. Катодні піки струму на ЦВА в 1М КС1 пов'язані з відновленням поверхневих кисневмісних груп. Реакції окиснення-відновлення в розчині 1 М КС1 + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ характеризуються піками струму, що знаходиться у відповідності з теорією ЦВА для квазіобернених процесів.

© Д.В. Коломицев, Е.В. Панов, С.М. Мальований, 2008

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку родію в низькотемпературному розплаві карбамід— NH_4Cl . Вивчено механізм анодного розчинення металу в розплавленому карбаміді, розплаві карбамід— NH_4Cl та у розплаві карбамід— NH_4Cl з домішкою RhCl_3 . Встановлено склад та структуру комплексів родію, які утворилися в розплаві $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3-})$ після анодного розчинення. Після електрохімічного відновлення комплексів на платиновій поверхні утворюється нашарок родію товщиною до 3 мкм, з розміром часточок від 10—20 нм, частково глобулований.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of rhodium at low-temperature carbamide-chloride melt was investigated. The mechanism of anodic dissolution of Rh electrode has been studied in carbamide, carbamide-chloride and carbamide-chloride melts which contain the salt of Rh (III). The composition and structure of complex ions formed after anodic dissolution $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3-})$ have been studied. After electrochemical reduction of electroactive complexes, the layer of rhodium is formed on Pt surface, the thickness of layer is about 3 μm, the size of particulates nearly 10—20 nm, the rhodium deposition is partly global.

1. Туманова Н.Х., Бабенков Е.А., Буряк Н.И. и др. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 10. -С. 3—6.
2. Кочетова С.А., Бабенков Е.А., Буряк Н.И., Туманова Н.Х. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 53—55.
3. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1. -С. 494; ч. 2. -С. 444.
4. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 536.
5. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 552.
6. Юодказис К., Стальнионис Г., Шебека Б. и др. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 11. -С. 1283—1288.
7. Астахова Р.К., Балушкина С.Р., Малев В.В. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 11. -С. 1370—1373.

Напівпровідниковий, легований сурмою (*n*-типу) полікристалічний діоксид олова мало вивчений як електродний матеріал. Дані з електрохімічної активності кристалічного діоксиду олова розрізнені і мало представлені в літературі [1, 2]. Разом з тим завдяки високій корозійній стійкості SnO₂ може стати перспективним електродним матеріалом для стійких електродів, особливо анодів. Недоліки SnO₂ — низькі електропровідність і електрохімічна активність можуть бути усунуті [3] завдяки можливості отримання в сольових розчинах нанокристалічного SnO₂, допованого в процесі синтезу прекурсорами ряду полівалентних металів.

Для оцінки ефективності SnO₂-електрода необхідно провести співставлення кінетичних характеристик деяких реакцій на металах, механізм яких не викликає сумніву, з даними, що отримані для SnO₂. Такими можуть бути реакції на платиновому електроді в розчині редокс-системи [Fe(CN)₆]^{3-/4-} і реакція виділення кисню.

У даній роботі ми спробували визначити придатність для виготовлення електрода синтезованих нами нанокристалічних фаз допованого SnO₂, можливість виготовлення з нього керамічного електрода, кінетичні характеристики цього електрода в реакціях відновлення-виділення кисню та в системі [Fe(CN)₆]^{3-/4-}.

Порошки SnO₂, доповані сурмою та міддю (по 2 % ат.) синтезовані в сольовому розплаві при 450 °С із хлоридних та нітратних прекурсорів. Із цих порошоків по керамічній технології отримані електроди циліндричної форми (*d* = 9 мм, *h* = 5 мм, геометрична робоча поверхня електрода *S* = 0.65 см²). Сторона таблетки, зворотна до робочої, покривалась індієм (омічний контакт до *n*-типу SnO₂) із вплавленим нікелевим струмопідводом. Неробоча частина поверхні електрода закривалась від доступу електроліту ізолюючим шаром із очищеного парафіну. Приготований в такий спосіб електрод мав питомий опір 1150 Ом·см. Він закріплювався на мікрометрично-регульованому тримачі та опускався до торкання з електролітом. По циклічним вольтамперограмам вивчали електродну поведінку кераміки SnO₂ (Cu, Sb) у розчині окисно-відновної системи K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] при рівній концентрації Red- та Ox-форм у діапазоні 10⁻³—10⁻¹ М на фоні водного розчину 1 М KCl. Всі розчини виготовлені з реактивів марки х.ч. та ч.д.а. Використовували стандартну трьохелектродну комірку: допоміжний електрод — пластина з Pt; електрод порівняння — насичений хлорсрібний електрод (усі потенціали віднесені до ХСЕ);

робочий та допоміжний електроди розмежовані пористою скляною діафрагмою. Над електролітом підтримувалась атмосфера аргону. Дослідження SnO₂-електрода проведені за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу *v* = 2·10⁻³... 2·10⁻¹ В/с в діапазоні потенціалів -0.1 ... 1.6 В. Для вивчення фазового складу та дисперсності синтезованих порошоків SnO₂ використовували рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М) та електронну мікроскопію (Jeol JEM 100 ПХ).

Синтезовані порошки SnO₂ мали розмір часток *d* = 3 ... 10 нм (за даними електронної мікроскопії); середній розмір, що обчислено по збільшенню ширини рентгенівських дифрактограм, склав ≈ 6 нм. По фазовому складу вони являли собою тверді розчини Sb₂O₅ в SnO₂ і композити SnO₂+CuO. Останні, виходячи з кольору кераміки (сіро-зелений), виходили на поверхню зразка.

Приклади циклічних вольтамперограм (ЦВА) для SnO₂ (Cu,Sb)-електроду в розчині 1 М KCl приведені на рис. 1. Усі ЦВА для електрода SnO₂ отримані нами при початку розгортки потенціала

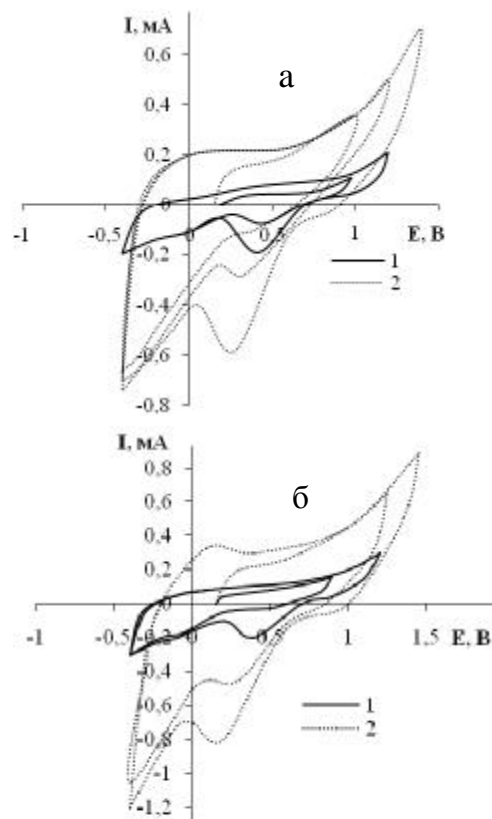


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми SnO₂ (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М KCl. Швидкість розгортки потенціалу *v*, В/с: а — 0.01 (1), 0.1 (2); б — 0.02 (1), 0.2 (2).

лу від стаціонарного в анодну область. Для кожної швидкості представлено кілька знятих в циклі кривих, які отримані при різній крайній анодній поляризації, щоб показати залежність виникнення і величини катодного піку струму від величини анодної поляризації. При цьому переслідували дві мети: по-перше, адсорбційні забруднення (паразитні “редокс-системи”) при анодних потенціалах переходять з поверхні електрода в глиб розчину і повторно не адсорбуються через їх малу концентрацію в об’ємі розчину. По-друге, при накладенні анодного імпульсу розділяються області адсорбції водню і кисню. Це покращує відтворюваність і спрощує інтерпретацію ЦВА.

На рис. 1 звертають на себе увагу катодні піки струму, які з’являються при попередній анодній поляризації електрода вище 0.7 В. Розгортка потенціалу починалась з рівноважного потенціалу електрода в розчині.

При ЦВА-дослідженні платинового електрода в 1 М НСІО₄ спостерігали [4] анодну хвилю, подальше зростання струму розкладення води ($E > 1.2$ В) і катодний пік струму (при зворотному скануванні). При цьому хвилю пояснювали адсорбцією кисню по механізму утворення окиснених форм платини (Pt–ОН та Pt–О) по двом відомим реакціям:



Киснева реакція (2) додатково лімітується блокуванням активних центрів поверхні електрода адсорбованим йоном СІ⁻, який присутній в електроліті. Цей ефект доведено тим, що при підвищенні концентрації СІ⁻ (навіть незначному) відбувається зсув $E_{1/2}$ в анодну область, що свідчить про збільшення перенапруги реакції.

Як відомо [2], поверхня SnO₂ у будь-яких умовах вкрита шаром –ОН-груп (див. рис. 2). В умовах дослідження в розчині КСІ відбувається конкурентний процес — формування оксидних груп на поверхні і адсорбція СІ⁻-йонів. Тому анодна частина ЦВА на SnO₂-електроді не має чітко вира-

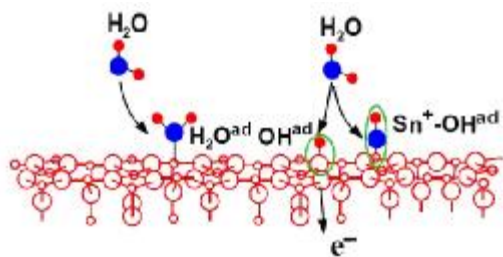


Рис. 2. Адсорбція води на поверхні SnO₂ [2].

женої хвилі або піку, а тільки граничний струм.

Катодний пік струму в фоновому електроліті (рис. 1) явно вказує на відновлення поверхневих кисневих груп на SnO₂ (так само це відбувається на платині [4]), які формуються під час анодного процесу. По щільності заряду під катодним піком струму можна зробити висновок, що поверхневі надлишки адсорбованого кисню великі і це пояснює відмінність швидкостей реакцій (анодної і катодної) в системі K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] при однаковій концентрації обох йонних форм. Піки мають такий саме характер поведінки, як і для платинового електрода: із зростанням v потенціал катодного піку зменшується (при $v=0.005$ В/с $E_{pc}=0.45$ В, а при $v=0.02$ В/с стає 0.39 В), а струм I_{pc} — зростає (рис. 1). Це відповідає теорії циклічної вольтамперометрії [5] для квазіобернених електродних процесів.

Дослідний графік $E_{pc} - \ln v$ (рис. 3) має вигляд прямої, що у відповідності з формулою [5, 6]:

$$E_{pc} = \text{const} - \frac{RT}{2\alpha nF} \ln v \quad (3)$$

дозволяє визначити катодний коефіцієнт переносу α .

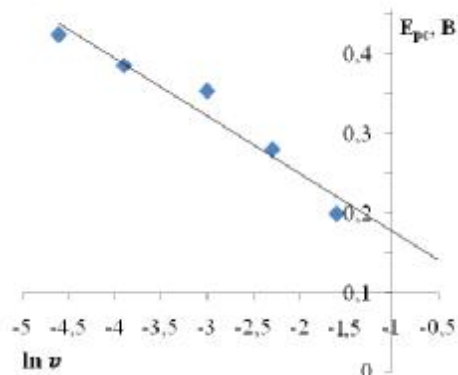


Рис. 3. Залежність потенціалу E_{pc} катодного піку струму I_{pc} від логарифму швидкості розгортки $\ln v$ для SnO₂ (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М КСІ.

Значення α , що отримане з рівняння (3), для катодного процесу становить 0.45. Таке значення можна пояснити напівпровідниковою природою SnO₂: частина міжфазового падіння потенціалу локалізується в шарі Гельмгольца через високу концентрацію поверхневих станів.

На рис. 4 приведені ЦВА для SnO₂ (Cu, Sb) у розчині 1 М КСІ + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Для кожної швидкості представлено кілька кривих, знятих у циклі, початок розгортки проводився від рівноважного потенціалу електрода в розчині. Звертає на себе увагу відхилення від рівноважно-

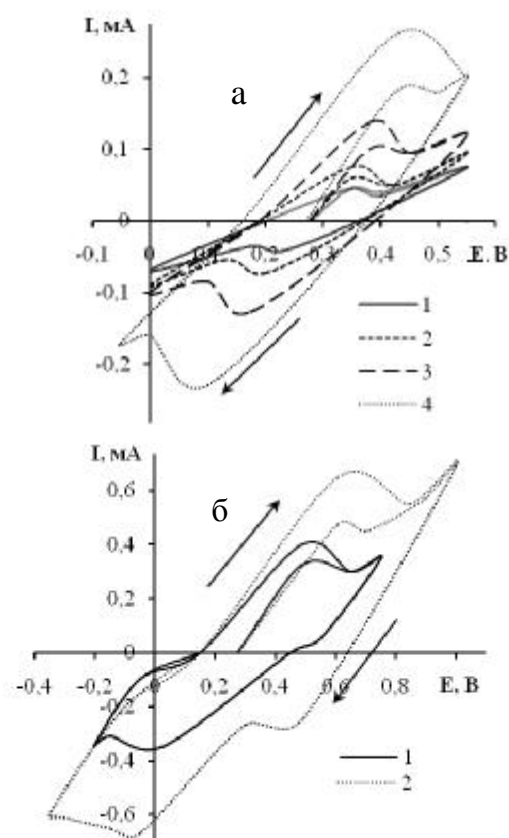


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми SnO_2 (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М КСl + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Швидкість розгортки потенціалу ν , В/с: а — 0.005 (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.05 (4); б — 0.1 (1); 0.2 (2). Напрямок розгортки вказано стрілками.

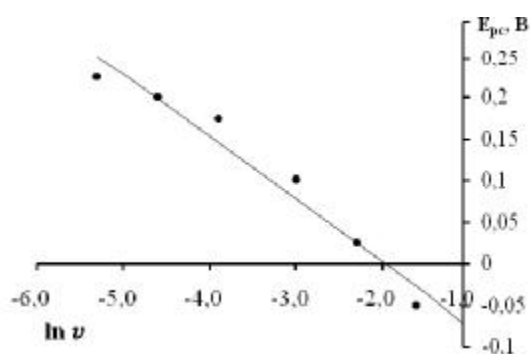


Рис. 5. Залежність потенціалу E_{pc} катодного піку струму I_{pc} від логарифму швидкості розгортки $\ln \nu$ для SnO_2 (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М КСl + 10^{-2} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

го потенціалу, починаючи з другого циклу. Для цих ЦВА характерні анодний (I_{pa}) і катодний (I_{pc}) піки струму, потенціали яких (E_{pa} , E_{pc}) залежать від швидкості ν розгортки потенціалу (рис. 5) по формулі (1).

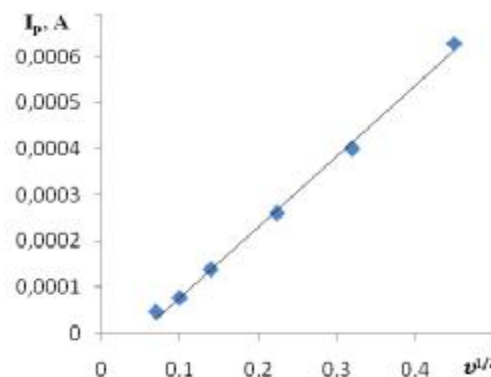


Рис. 6. Залежність I_p від $\nu^{1/2}$ для SnO_2 -електрода в розчині 1 М КСl + 0.01 М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Висота піків струму I_p (рис. 6) згідно з теорією [5, 6] пропорційна $\nu^{1/2}$ по співвідношенню:

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C_{ox} D_0^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (4)$$

де A — площа електрода; C_{ox} — концентрація $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; n_a — кількість електронів, що приймає участь в процесі переносу заряду; D_0 — коефіцієнт дифузії $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. По формулам (3) та (4) і рис. 4, 5 визначені величини α і D_0 (таблиця).

По потенціалу E_p піку струму ми визначили також константу швидкості реакції [5]:

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \left[0.78 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k_0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n F \nu}{RT} \right)^{1/2} \right], \quad (5)$$

де E_0 — рівноважний потенціал системи; k_0 — константа швидкості реакції.

Отримані значення приведені в таблиці. В ній також наведена величина струму обміну i_0 , що отримана за формулою [6]:

$$i_0 = n F k_0 C_{ox}^{1-\alpha} C_{red}^{\alpha}. \quad (6)$$

Вигляд графіків на рис. 1–6 та дані таблиці дозволяють зробити попередні висновки про електрохімічну поведінку керамічного SnO_2 -електрода в фоновому електроліті і після додавання в нього розчину системи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

При розгортанні потенціалу в анодну область (більше 1 В) відбувається стрімке зростання струму, що відповідає розкладанню води з утворенням поверхневих кисневмісних груп на поверхні SnO_2 . При зворотному ході розгортки потенціалу спостерігається катодний пік струму, що, як і в випадку платинового електрода [4], свідчить про відновлення поверхневих кисневмісних груп. Катодний процес підпорядковується закономірностям ЦВА для необернених процесів. Коефіцієнт пе-

Значення кінетичних параметрів для електрода з діоксиду олова

α	k_0 , см/с	i_0 , А/см ²	$E_{\text{рівн}}$, В	D
0.45	$k^a = 2,2 \cdot 10^{-4}$; $k^c = 2,11 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$	0.278 (для SnO ₂)	$1,56 \cdot 10^{-7}$
0.49 [8]*	$6,6 \cdot 10^{-2}$ [8]*	$3,0 \cdot 10^{-2}$ [8]*	0.253 (vs. Ag/AgCl в 1 М КСl) [7]*	$0,76 \cdot 10^{-5}$ [7]*

* Літературні дані наведені для Pt-електрода в такому ж розчині.

ренесення для реакції відновлення кисневмісних груп мало відрізняються від відомого ($\alpha \approx 0.5$) для платиного електрода [4].

У випадку реакції на SnO₂ у системі [Fe(CN)₆]^{3-/4-} коефіцієнт α і значення рівноважного потенціалу мало відрізняються від відомих для платиного електрода, як і сама форма ЦВА з гострими піками анодного I_{pa} і катодного I_{pc} струмів [3, 4, 6]. Константа швидкості реакції k_0 і струм обміну i_0 свідчать про квазіоберненість процесу.

Для подальшого підвищення електрохімічної активності SnO₂ (Cu,Sb)-електрода ми плануємо його допування полівалентними металами з метою підвищення електропровідності матеріалу електрода.

РЕЗЮМЕ. Методом циклическої вольтамперометрії (ЦВА) дослідовані реакції в розворе фона (КСl) і редокс-системе ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}) для SnO₂-елек-

трода. Катодные пики тока на ЦВА в 1 М КСl связаны с восстановлением поверхностных кислородсодержащих групп. Реакции окисления–восстановления в растворе 1 М КСl + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-} характеризуются пиками тока, что находится в согласии с теорией ЦВА для квазиобратимых процессов.

SUMMARY. Reaction in 1 М КСl solution and in redox couple ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}) on SnO₂-electrode was investigated using cyclic voltammetry (CVA). The cathodic peak of current was determining as reduction process of oxygen species on electrode surface. Cathodic and anodic peak of current which is characterized redox reaction in 1 М КСl + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-} corresponds with CVA theory for quasi reversible process.

1. Matthias Batzill, Ulrike Diebold // Progress in Surface Science. -2005. -79. -P. 47—154.
2. Wolf Schmid. Diss., der Fakultat für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls.-Universität, Tübingen, 2004.
3. Генкина Е.Н., Малеваный С.М., Панов Э.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
4. Breiter M.W. // Electrochim. Acta. -1963. -8. -P. 457—470.
5. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
6. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
7. Gosser D.K. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. -New York: John Wiley, 1993.
8. Справочник по электрохимии -Л.: Химия, 1981.

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

Надійшла 26.11.2007

УДК 544.653.3:66.046.562:66.094.55

А.Б. Воронина, І.А. Новоселова, В.Ф. Козин, А.А. Омельчук

ИМПЛАНТАЦИЯ УГЛЕРОДА И БОРА В ЭЛЕКТРОДНУЮ МАТРИЦУ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Изучена имплантация углерода в платину и бора в железо в температурном интервале 550—650 °С. Исследования выполнены методами вольтамперометрии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. В качестве реакционной среды использованы галогенидные расплавы щелочных металлов. Как источник углерода применяли углекислый газ, которым насыщали расплав при давлении 5—15 атм, как источник бора — тетрафторборат калия. Показано, что продукты восстановления диоксида углерода взаимодействуют с матрицей платиного электрода. При этом происходит не только внедрение углерода в поверхностные слои платины, но и их разрушение. Уста-

© А.Б. Воронина, І.А. Новоселова, В.Ф. Козин, А.А. Омельчук, 2008