

М.І.Буряк

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ МЕТАЛІВ ТИТАНОМ В КАРБАМІД-ХЛОРИДНОМУ РОЗПЛАВІ

За спектроскопічними даними встановлено, що при анодному ($j = 30\text{--}50 \text{ мА/см}^2$) розчиненні титану в карбамід-хлоридному розплаві при $120\text{--}140^\circ\text{C}$ утворюються квазіоктаедричні комплекси $[\text{Ti}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$ симетрії D_{4h} з координацією молекулами карбаміду через атом азоту. Здійснено електрохімічне покриття титаном до 1 мкм при хорошій адгезії до основ Fe, Cu, Mo в карбамід-хлоридному розплаві, який містить комплексні сполуки Ti(III) та розчинний металевий титановий анод.

Ключові слова: титан, розплави, покриття, комплексні сполуки, ЕСП-, ІЧ-, ЕПР-спектроскопія.

ВСТУП. У зв'язку з широким використанням нанокompatитних матеріалів у сучасній хімічній технології та матеріалознавстві [1–4] розвиваються препаративні методи їх синтезу [5–8], які дозволяють зменшити витрати дорогоцінних металів і підвищують економічні показники технологічних процесів [4–8]. Завдяки унікальним електричним, хімічним, магнітним, оптичним, каталітичним та іншим властивостям нанокompatитів цим дослідження приділяється значна увага [1–5]. Важливе значення при цьому мають методи електрохімічного відновлення комплексних сполук металів у низькотемпературних розплавах. Інтерес дослідників до низькотемпературних розплавів як розчинників для проведення електродних реакцій з тугоплавкими металами зумовлений рядом екологічних, технологічних та економічних задач.

Розробка методів синтезу нанокompatитних матеріалів у низькотемпературних іон-органічних розплавах із застосуванням комплексних сполук сприяє створенню нових технологій одержання наноматеріалів.

У даній роботі синтезовано комплексні сполуки іонів титану в іон-органічних розплавах на основі карбаміду та досліджено їх властивості і будову спектроскопічними методами. Здійснено в карбамід-хлоридному розплаві електрохімічні покриття металів Fe, Cu, Mo з використанням комплексних сполук Ti(III) та розчинного металевого титанового анода.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Застосовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), спек-

три електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), скануючу (PEM-101) електронну мікроскопію. З допомогою ЕСП, ІЧ-спектроскопії досліджено стан та поведінку комплексів титану в процесі анодного ($j = 30\text{--}50 \text{ мА/см}^2$) розчинення титану в розплаві $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--}(10\text{--}14 \text{ моль/л}) \text{NH}_4\text{Cl}$ при температурі $120\text{--}140^\circ\text{C}$. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм , з фіксацією температури Pt–Pt(Rh) термопарою на потенціометрі КВП-1. Паралельно “швидко заморожені” розплави цих систем вивчали методами ЕПР та ІЧ-спектроскопії, правомірність таких досліджень доведена нами в роботі [9]. При анодному розчиненні титану в розплаві $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_4\text{Cl}$ заряд його іонів визначали спектроскопічно за спектрами ЕСП та ЕПР, а також гравіметрично.

При анодному розчиненні титану в карбамід-хлоридному розплаві при густині струму $j = 30\text{--}50 \text{ мА/см}^2$ у спектрі ЕСП фіксується смуга поглинання 23000 см^{-1} з плечем 19000 см^{-1} , яка, у відповідності з літературними даними [10, 11], характеризує утворення комплексних іонів Ti(III). Підтвердження цьому знайдено при дослідженні спектрів ЕПР, отриманих у результаті “швидкого заморожування” розплавів проб у процесі анодного розчинення титану. Зафіксовано синглетний сигнал неспареного електрона із значенням фактора $g = 2.000$, що характерно для квазіоктаедрично побудованих комплексів Ti(III). Спостереження октаедричної симетрії (спостереження в ЕСП подвійного піка) комплексів Ti(III) відбувається через дію ефекту Яна–Теллера. Тоді, зробивши аналіз смуг, що спостерігаються в ЕСП,

та схем рівнів для іона $Ti(III)$ у полях різної симетрії [11], приходимо до висновку, що розщеплення для рівня 2E_g на ${}^2B_{1g}$ та ${}^2A_{1g}$ ($\delta=4000\text{ м}^{-1}$) може бути пояснено біпірамідальним спотворенням симетрії D_{4h} .

Координація іонів титану в карбамід-хлоридному розплаві відбувається, вірогідніше за все, через атом азоту, тому що за даними ІЧ-спектра “заморожених” зразків розплаву виявлено зменшення частот валентних коливань зв'язків C–N до 1400 та N–N до 3400 і 3200 см^{-1} , а це характерно для координації карбамідного розплаву через атом азоту [12] з утворенням комплексів $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$. Положення орбітального дублета 2E_g або синглету ${}^2B_{2g}$ основного рівня ${}^2T_{2g}$ можна визначити зі спектрів ЕПР за значенням g -фактора. Якщо основний стан є спіновим дублетом, $g_{\parallel} = g_{\perp} = g_e$, а у випадку синглету $g_{\parallel} = g_{\perp} \neq g_e$ [12]. Спектри ЕПР комплексів $Ti(III)$ у карбамід-хлоридному розплаві мають $g = 2.000$. Це вказує на те, що для досліджуваної системи комплексів $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ дублет 2E_g знаходиться нижче синглету ${}^2B_{2g}$ у тетрагонально спотвореному комплексі $Ti(III)$ симетрії D_{4h} . Тоді у відповідності з енергетичною схемою рівнів для комплексів іона $Ti(III)$ симетрії D_{4h} [11] можна зробити відношення експериментально виявлених смуг в ЕСП для системи $Ti(III)$ у карбамід-хлоридному розплаві: 23000 см^{-1} — перехід ${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$, 19000 см^{-1} — перехід ${}^2E_g \rightarrow {}^2A_{1g}$.

Оскільки основний стан іона $Ti(III)$ ${}^2T_{2g}$ роз-

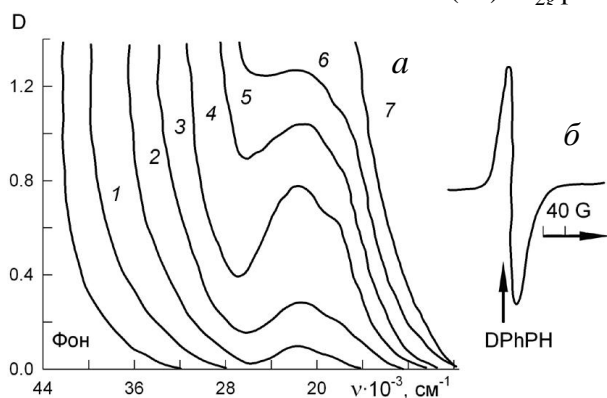


Рис. 1. ЕСП комплексних іонів $Ti(III)$ при анодному розчиненні металу ($j = 40\text{ мА/см}^2$) у розплаві $CO(NH_2)_2 - NH_4Cl$ при 130°C та часу розчинення $\tau_{\text{роз}} = 5$ (1), 10 (2), 30 (3), 90 (4), 120 (5), 150 (6), 180–240 (7) хв (а) і спектр ЕПР комплексів $Ti(III)$ у “замороженому” розплаві при 20°C (б).

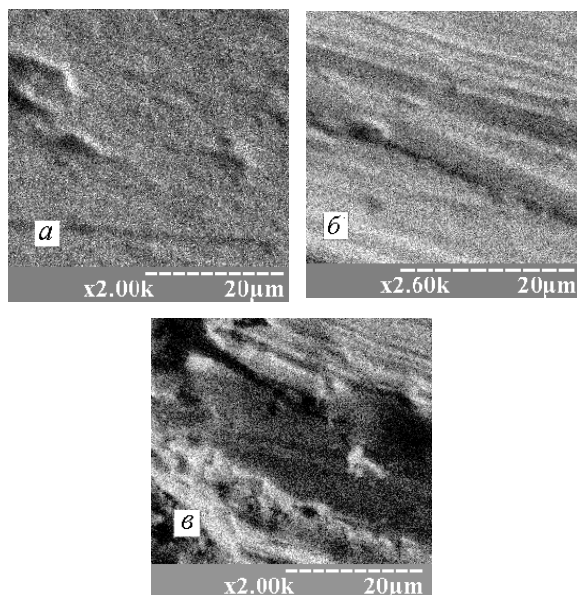


Рис. 2. Видяк поверхневих наноконкомпозитів Ti з металами Fe (а), Cu (б), Mo (в) після електролізу карбамід-хлоридного розплаву з розчинним титановим анодом (отримано на мікроскопі PEM-101).

щеплюється в зв'язку з проявою ефекту Яна–Теллера незначною мірою, параметр кристалічного поля $10Dq$ для комплексів $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$ у розплаві $CO(NH_2)_2 - NH_4Cl$ можна прийняти рівним $\approx 23000\text{ см}^{-1}$. По мірі анодного розчинення титанового анода іони $Ti(III)$ накопичуються в розплаві у вигляді комплексів типу $[Ti(CO(NH_2)_2)_6]^{3+}$, що відображається збільшенням інтенсивності смуг в ЕСП (рис. 1). При досягненні концентрації іонів $Ti(III)$ порядку 0.01 моль/л в ЕСП фіксується край смуги поглинання, який зупиняється при 16000 см^{-1} (рис. 1, крива 7). Подальше анодне розчинення титану в карбамід-хлоридному розплаві відбувається з виділенням осаду на катоді металу. Швидкість анодного розчинення титану в досліджуваній густині струму ($j = 30 - 50\text{ мА/см}^2$) дорівнює швидкості осаду титану металу на катоді. Величина кристалітів титану, оцінена по фізичному розширенню піків [14], становить для Ti 8 нм. Це свідчить про утворення в карбамід-хлоридному розплаві наноконкомпозитів титану на поверхні металів Fe, Cu, Mo. Одержані титанові покриття із карбамід-хлоридного розплаву з розчинним титановим анодом рівномірні та мають сірий колір товщиною до 1 мкм (рис. 2). При осаді на катоді Ti у вигляді-

ді покриття було отримано 0.01–0.03 г металу, в залежності від часу електролізу. При цьому вихід Ті за струмом становить 80–85 %. Розроблені методи покриття титаном металів Fe, Cu, Mo можуть бути використані при створенні в неводних середовищах матеріалів із заданими властивостями для нанотехнологій.

ВИСНОВКИ. На основі спектроскопічних даних проведено дослідження комплексних сполук Ті(III) в карбамід-хлоридному розплаві при анодному розчиненні металу титану. Виявлено умови покриття титаном металів Fe, Cu, Mo при анодному розчиненні титану в карбамід-хлоридному розплаві за температури 120–140 °С. Розроблені методи покриття металів можуть бути використані в неводних середовищах для створення каталізаторів, емкісних плівок, медичних протезів, у машинобудуванні, в електронних приладах та ін.

РЕЗЮМЕ. Согласно спектроскопическим данным установлено, что при анодном ($j = 30\text{--}50\text{ мА/см}^2$) растворении титана в карбамид-хлоридном расплаве при 120–140 °С образуются квазиоктаэдрические комплексы $[\text{Ti}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$ симметрии D_{4h} с координацией молекулами карбамида через атом азота. Проведено электрохимическое покрытие титаном до 1 мкм при хорошей адгезии к основам Fe, Cu, Mo в карбамид-хлоридном расплаве, который содержит комплексные соединения Ті(III) и растворимый металлический титановый анод.

Ключевые слова: титан, расплавы, покрытия, комплексные соединения, ЭСП-, ИК-, ЭПР-спектроскопия.

SUMMARY. It has been found spectroscopic data that in the case of anodic ($j = 30\text{--}50\text{ мА/см}^2$) dissolution of titanium in carbamide-chloride melt (120–140 °С),

quasi-octahedral complexes $[\text{Ti}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$ of D_{4h} symmetry with coordination by carbamide molecules through the nitrogen atom are formed. Electrodeposition of titanium up to 1 μm coating thickness with good adhesion to Fe, Cu, Mo substrates has been performed from a carbamide-chloride melt containing complex Ti(III) compounds and a soluble titanium anode.

Keywords: titanium, melt, coatings, X-ray, UV-Vis-spectroscopic.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайцев С.Ю., Соловьева Д.О., Набиев И.Р. // Успехи химии. -2014. -**83**, № 1. -С. 38–81.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. // Там же. -2013. -**82**, № 4. -С. 303–332.
3. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. // Там же. -2012. -**81**, № 11. -С. 1026–1050.
4. Белоглазкина Е.К., Матуса А.Г., Ромашина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65–90.
5. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535–662.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
7. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242–269.
8. Анисимов М.П. // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664–705.
9. Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 11. -С. 2634–2638.
10. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Верц Дж., Бостн Дж. Теория и практическое приложение метода ЭПР. -М: Мир, 1975.
14. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // За-вод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76–79.

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

Надійшла 26.06.2015