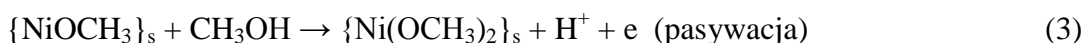


ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII FTIR ORAZ UV-VIS DO BADANIA ANOLITU PO ELEKTROLITYCZNYM TRAWIENIU NIKLU W ROZTWORACH ALKOHOLOWYCH

1. WSTĘP

Badania nad składem anolitu po elektrolitycznym trawieniu niklu w bezwodnych roztworach alkoholowych są częścią większego projektu badawczego mającego na celu opracowanie metody otrzymywania nanocząstek metali i ich tlenków, a następnie osadzanie ich na wybranych podłożach.

Nanocząstki tlenku niklu (II) NiO są w ostatnich latach obiektem dużego zainteresowania ze względu na swoje własności katalityczne [1-3], np. jako katalizator reakcji reformingu CO₂ do CH₄ [2,3], a także ze względu na możliwość zastosowania w czujnikach gazów [4-6]. Z badań prowadzonych przez zespół badawczy Katedry Chemii i Korozji Metali wynika, że możliwe jest otrzymywanie nanocząstek metali i ich tlenków z roztworów alkoholowych [7-9]. Prowadzone były także badania nad anodowym trawieniem niklu w bezwodnych roztworach alkoholowych [10, 11]. Badania te wykazały, że w obszarze małych nadpotencjałów anodowych powierzchnia niklu ulega pasywacji w roztworach metanolowych w wyniku pokrycia powierzchni metalu przez warstewkę alkoksylową typu Ni-(OCH₃)₂ [7,10,11]. Pasywację niklu w bezwodnych metanolowych roztworach elektrolitów można opisać reakcjami:



Obecność jonów wodorowych sprzyja aktywacji powierzchni niklu poprzez usunięcie z powierzchni grup metoksyłowych:



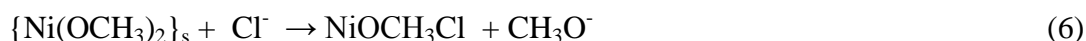
¹ dr Kamila Banaś,

- Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych, Wydział Metali Nieżelaznych AGH

² Prof. dr hab. Jacek Banaś, dr Urszula Lelek-Borkowska, dr inż. Maria Starowicz

- Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa AGH

Aktywację powierzchni może też powodować wzrost stężenia anionów chlorkowych:



Wpływ anionów chlorkowych jest szczególnie ważny w obszarze wysokich potencjałów anodowych, powyżej potencjału utleniania metanolu ($>$ około 0,3V). W tych warunkach aniony chlorkowe przejmują rolę czynnika kompleksującego produkt anodowy. Rozpuszczalny produkt anodowy - związki typu $\text{Ni}(\text{OR})_x\text{Cl}_y$ ($x+y=2$) może pod wpływem wody lub tlenu ulegać hydrolizie z utworzeniem tlenków/hydroksytlenków niklu.

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania spektrometrii do analizy roztworów po elektrochemicznym trawieniu niklu w roztworach alkoholowych z niewielką zawartością wody celem identyfikacji rozpuszczalnego produktu anodowego oraz produktów jego hydrolizy.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMETALNA

2.1. Metodyka badań

Nikiel trawiono w bezwodnym metanolowym roztworze 0.5M LiCl, a następnie dodawano odpowiednio: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 5 i 10 % H_2O oraz w 0,5M LiCl w bezwodnym etanolu z dodatkiem 0, 2, 4 $\text{cm}^3/100 \text{ cm}^3$ roztworu. Trawienia przeprowadzono metodą galwanostatyczną przy użyciu potencjostatu Atlas 0531. Elektroda pracującą była elektroda niklowa o powierzchni 3 cm^2 , przeciwelektrodą elektroda miedziana, a elektrodą odniesienia elektroda chlorosrebrowa. W trakcie trawienia roztwory odpowietrzano argonem. Czas trawienia ustalono na 20 minut. Nałożony na układ prąd wynosił 10 mA/cm^2 .

Anolit po trawieniu badano w zakresie nadfioletu i światła widzialnego za pomocą spektrometru UV-Vis Perkin-Elmer typu Lambda 25 oraz w podczerwieni za pomocą spektrometru FTIR z przystawką odbiciową ATR (Attenuated Total Reflection – osłabionego całkowitego odbicia) firmy Thermo Scientific typ Nicolet 6700.

2.2. Trawienie niklu w alkoholowych roztworach chlorku litu

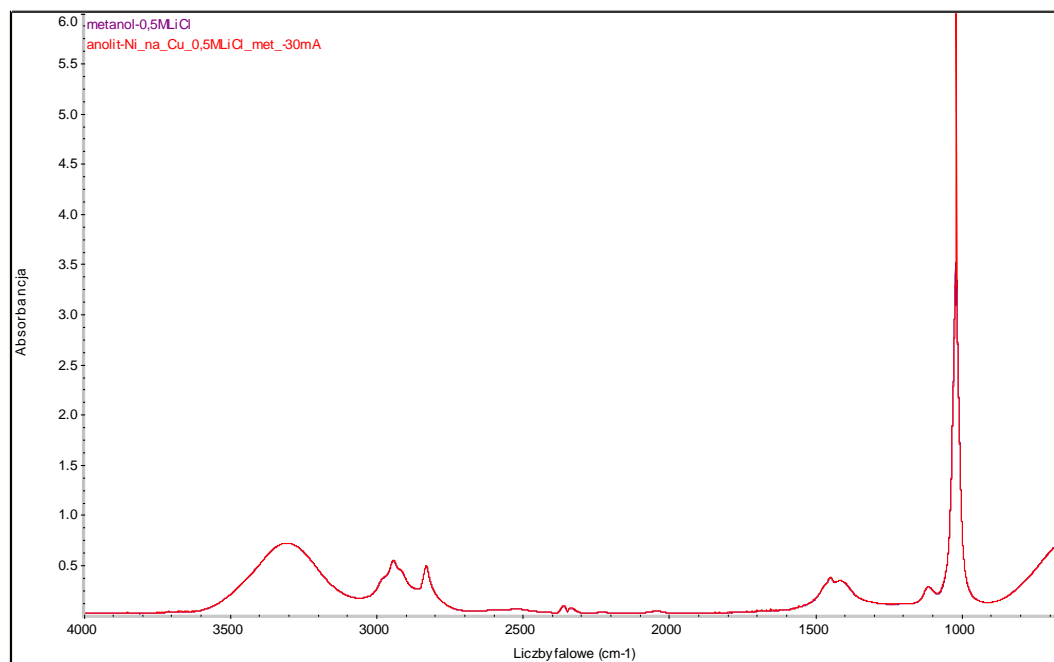
Po 20 minutach trawienia prądem 10 mA/cm^2 w bezwodnym CH_3OH -0,5M LiCl powierzchnia anody (niklu) pokryła się czarnym nalotem produktów korozji. Równocześnie na katodzie (miedzi) osadzała się błyszcząca dobrze przylegająca warstewka niklu. Warstewka osadzała się również przy zawartościach wody od 0.005 do 1%. Mierzony potencjał katody wahał się w granicach od -2 do 2.5V. Z roztworu o 5%-wej zawartości wody nikiel się nie osadzał. Anolit z którego osadzano nikiel pozostawał klarowny. W obecności wody ulegał jednak zmętnieniu. Przy zawartości 5% H_2O z roztworu wytrąca się koloidalny biały osad.

W etanolowych roztworach 0.5M LiCl, w analogicznych warunkach, jak dla roztworów metanolowych (10 mA/cm^2 , 20 min) na katodzie nie osadzał się żaden osad, natomiast anolit był mętny i zielonkawy.

2.2. Badania spektroskopowe w podczerwieni

Rys. 1. przedstawia porównanie widm FTIR roztworu CH_3OH -0,5M LiCl oraz anolitu po trawieniu niklu w tymże roztworze. Jak widać na poniższym rysunku - widma są

praktycznie identyczne. Dla obydwu widm obserwuje się szereg pasm charakterystycznych dla alkoholu metylowego: ostre pasmo przy częstotliwości ok. 1020cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym C-O w alkoholach pierwszorzędowych, szerokie pasmo w zakresie częstotliwości $3100\text{-}3550\text{cm}^{-1}$ związane jest z drganiami rozciągającymi grupy hydroksylowej. Niewielkie pasmo przy częstotliwości 1450cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym C-H, zaś pasma przy 2830cm^{-1} oraz 2950cm^{-1} są charakterystyczne odpowiednio dla grupy metoksyowej OCH_3 i metylowej CH_3 .

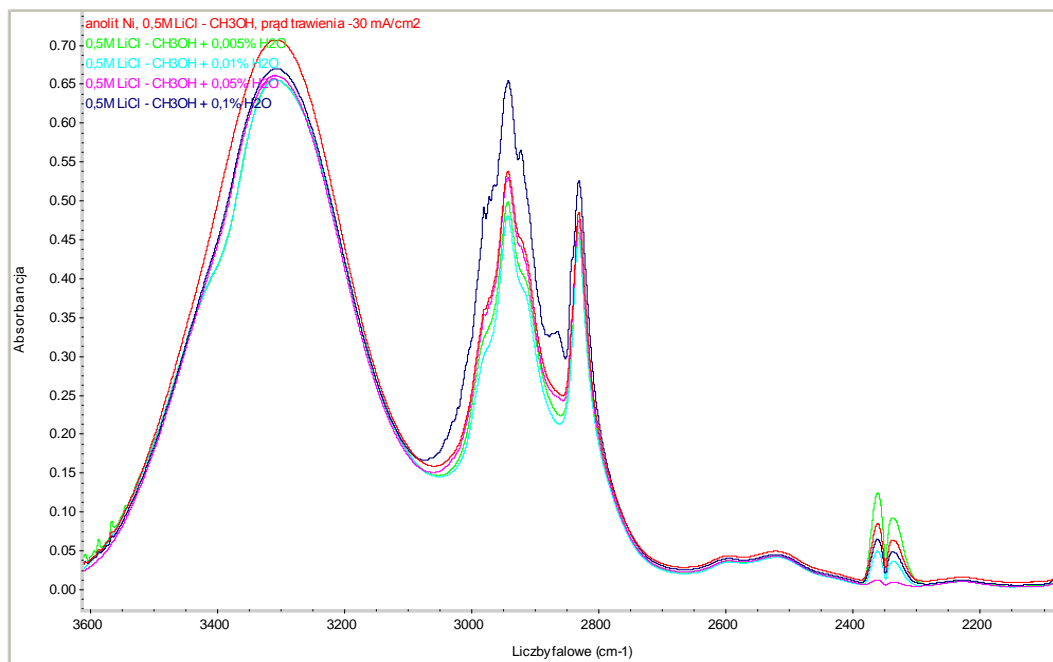


Rys. 1. Porównanie widm roztworu podstawowego (metanol-0,5M LiCl) oraz anolitu po trawieniu niklu w czasie 20 minut prądem 10 mA/cm^2

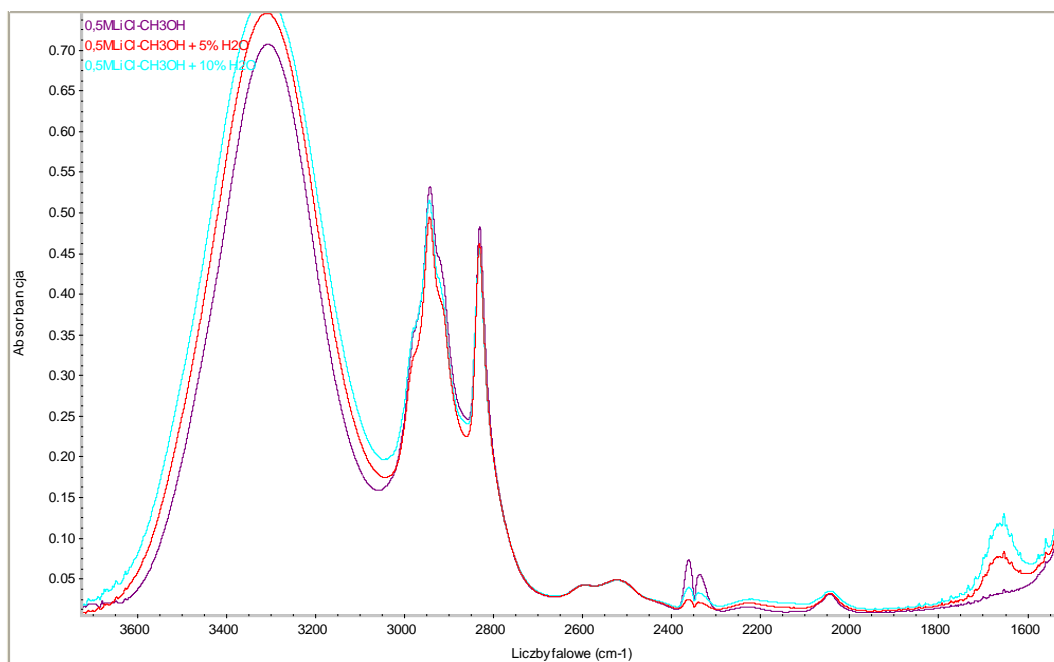
Rys. 2 przedstawia porównanie widm anolitu po trawieniu niklu w metanolowym roztworze LiCl z niewielkim (w zakresie 0,05% - 0,1%) dodatkiem wody. Ponieważ widma są bardzo podobne, na rysunku pokazano powiększony wybrany zakres widma od ok. $2100\text{ - }3600\text{cm}^{-1}$. Jak wynika z porównania jedyne różnice można zaobserwować w paśmie pochodzącym od drgań rozciągających grupy OH – im wyższa zawartość wody tym wyższa intensywność pasma. Pasma przy częstotliwości ok. 2350cm^{-1} pochodzą od dwutlenku węgla z powietrza.

Rys. 3. przedstawia powiększony fragment porównania widm anolitu po trawieniu Ni w roztworze CH_3OH -0,5M LiCl z zawartością wody 5% i 10%. Jak widać, różnice w intensywności pasma od grupy hydroksylowej są tutaj bardziej widoczne, niż przy niskiej zawartości wody, dodatkowo można zaobserwować wzrastającą intensywność pasma przy ok. 1650cm^{-1} , pochodzącego od drgań zginających grupy OH.

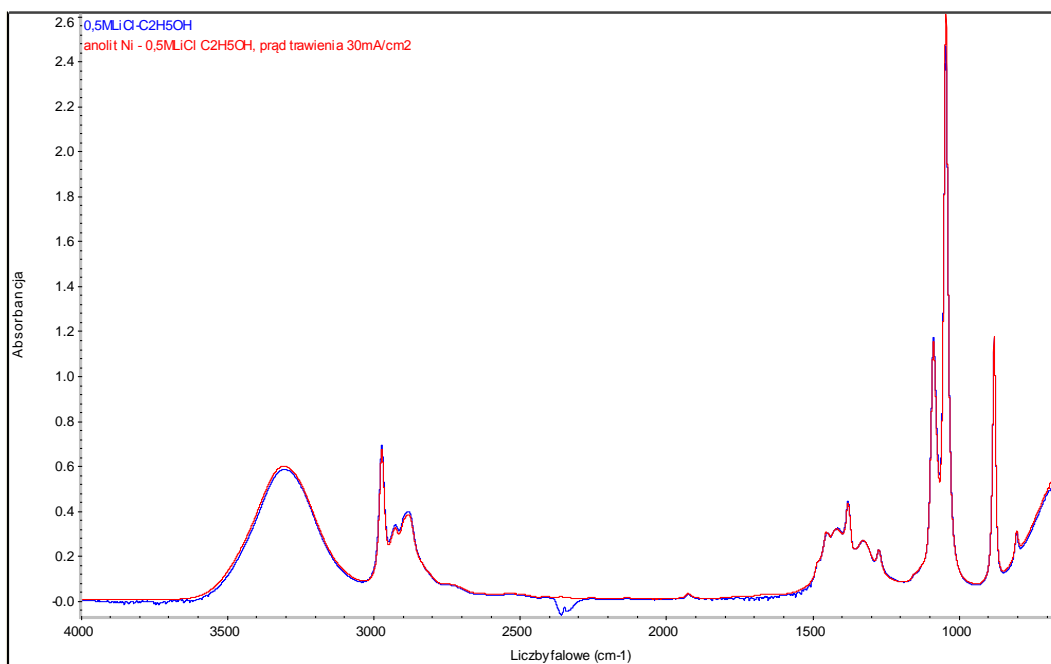
Rys. 4. Przedstawia porównanie widm 0,5 molowego roztworu chlorku w etanolu oraz anolitu po trawieniu niklu w tym roztworze. Podobnie, jak dla metanolu obserwuje się szerokie pasmo pochodzące od grupy hydroksylowej przy częstotliwościach $3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$, Pasma przy ok. 2980cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających C-H. W zakresie częstotliwości $1200\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ obserwuje się szereg pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających, zginających i wahadłowych C-H. Dwa ostre pasma przy 1050 oraz 1100cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi C-C, zaś pasmo przy ok. 880cm^{-1} odpowiada drganiom deformacyjnym C-H.



Rys. 2. Widma w podczerwieni anolitu po trawieniu niklu w roztworze chlorku litu w metanolu z dodatkiem wody w zakresie 0,005-0,1% wody.

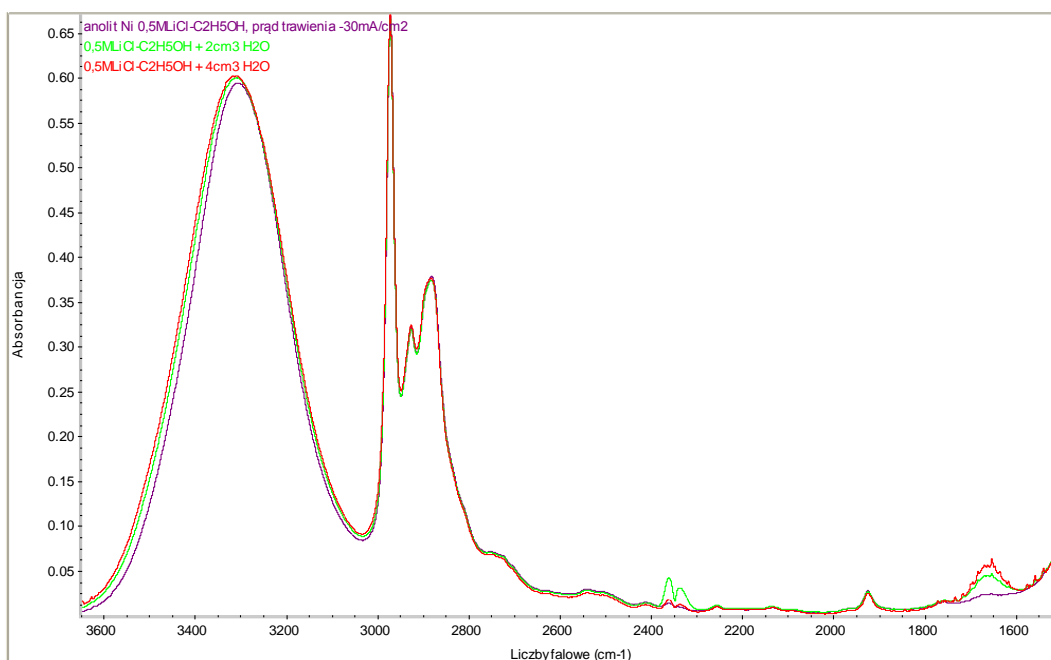


Rys. 3. Widma w podczerwieni anolitu po trawieniu niklu w roztworze chlorku litu w metanolu z dodatkiem wody w zakresie 5% i 10% wody.



Rys. 4. Porównanie widm FTIR roztworu podstawowego $C_2H_5OH-0,5M LiCl$ oraz anolytu po trawieniu niklu w tym roztworze.

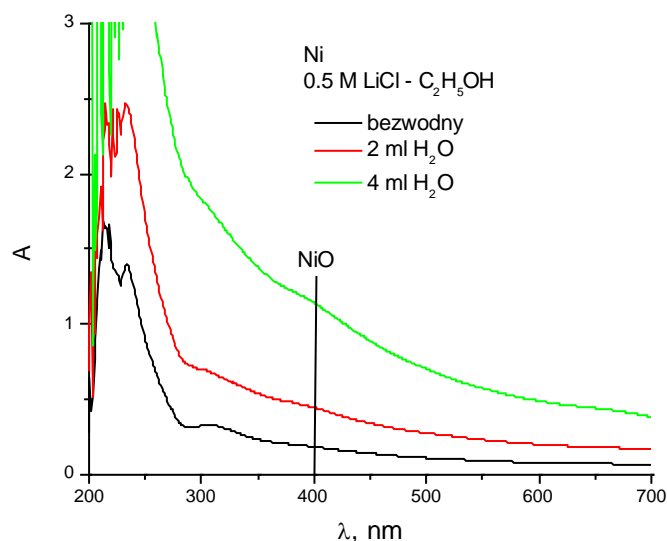
Rys.5. Przedstawia wycinek nałożenia widm anolytu po trawieniu niklu w etanolewym roztworze chlorku litu przy różnej zawartości wody. Podobnie, jak dla widm w metanolu obserwuje się jedynie różnice w intensywności pasm pochodzących od grupy wodorotlenowej ($3100-3600cm^{-1}$ – drgania rozciągające O-H oraz $1650cm^{-1}$ – drgania zginające O-H)



Rys. 5. Widma w podczerwieni roztworów po trawieniu niklu w 0,5M chlorku litu w etanolu bezwodnym oraz z dodatkiem wody w objętości $2cm^3$ i $4cm^3/100cm^3$.

2.3. Badania spektroskopowe w świetle widzialnym i nadfiolecie

Widma spektroskopowe anolitu po trawieniu niklu w roztworze metanolewym otrzymane w zakresie światła widzialnego i nadfiolecie nie wykazały obecności związku niklu. Otrzymano natomiast pozytywne wyniki dla roztworów w etanolu. Rys. 6. przedstawia zależność absorbancji od długości fali dla roztworu 0,5M LiCl-C₂H₅OH po trawieniu Ni bez i z dodatkiem wody.



Rys. 6. Widma UV-VIS anolitu po trawieniu niklu w etanolowym roztworze chlorku litu z dodatkiem i bez dodatku wody.

Jak wynika z powyższego widma obserwuje się narastającą intensywność absorpcji światła przy długości fali ok. 400 nm, która odpowiada obecności tlenku niklu [13].

3. Wnioski

Przedstawione badania wykazały, że widma FTIR metanolewych roztworów zawierających rozpuszczalny produkt anodowy niklu nie wykazują istotnych różnic. Jest to związane z dominacją sygnałów pochodzących od grup OCH₃ i grup OH. Rozróżnienie grup metoksyłowych pochodzących od metanolu i od metoksyłanu niklu jest trudne z powodu dużo większej koncentracji metanolu. Również widmo UV-VIS nie wykazało obecności związków niklu w anolicie metanolewym.

Widma FTIR roztworów etanolowych są również zdominowane sygnałami pochodzącymi od etanolu, a w przypadku anolitu z dodatkiem wody przez sygnały etanolu i wody. Analiza UV-VIS wykazała obecność tlenku niklu w anolicie. Intensywność sygnału pochodzącego od tlenku rośnie ze wzrostem koncentracji wody.

Omówione wyniki badań dowodzą, że identyfikacja rozpuszczalnych produktów – alkoksylanów niklu, w anolicie, przy pomocy FTIR i UV-VIS jest problematyczna. Być może należy wykonać badania w bardzo stężonych roztworach (mała objętość naczynka) lub metodą wewnętrznego odbicia z zastosowaniem anody niklowej. Próby te będą kontynuowane. Metoda UV-VIS jest natomiast dobrą metodą do identyfikacji rozproszonych cząsteczek tlenku niklu.

Literatura

- [1] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catalysis Letters* 43 (1997), str. 71,
- [2] Y. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Thermochimica Acta* 437 (2005), str. 106,
- [3] T. Wu, Q. Yan, H. Wan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005), str. 41,
- [4] I. Hotowy, J. Huran, L. Spiess, S. Hascik, V. Rehacek, *Sensors and Aquators B* 57 (1999) str. 147,
- [5] L. Zbroniec, A. Martuci, T. Sasaki, N. Koshizaki, *Applied Physics A*, 79 (2004) str. 1303,
- [6] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, E. Obermeier, *Sensors and Aquators B* 68 (2000) str, 184,
- [7] B. Stypuła, J. Banaś, M. Starowicz, H. Krawiec, A. Bernasik, A. Janas, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, pp. 1407, 2006
- [8] M. Starowicz, B. Stypuła, J. Banaś: *Electrochemistry Communication* 8, 227 (2006)
- [9] B. Stypuła, J. Banaś, T. Habdank-Wojewódzki, H. Krawiec, M. Starowicz: Sposób wytwarzania mikro i nano cząstek tlenków metali, Projekt wynalazczy numer P-369 320 (decyzja UP RP dnia 07.10.2009)
- [10] K. Banaś, J. Banaś, *Ochrona przed Korozją*, 11s/A/2003, str. 161 (2003)
- [11] M. Gruszka, J. Banaś, Anodowe własności niklu w metanolowych roztworach elektrolitów, *Mat. konf. Nowoczesne technologie w odlewnictwie. XXXII Konferencja Naukowa z okazji Dnia Odlewnika 2008*
- [12] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego CA (1991)
- [13] G. Song, J. Han, R. Guo, *Synthetic materials* 157 (2007) str. 170

Opracowano w ramach pracy nr 11.11.170.318 zad. 12a