احيا الكتريكي رنيوم از محلول حاوي يونهاي پررنات

مهدي مزمل[۱]، سيد خطيب الاسلام صدرنژاد[۲]، حامد عطايي اصفهاني[۳]

چكيده

جهت مطالعه احياي الكتريكي يونهاي پررنات بر روي الكترود پلاتيني، محلولهاي سنتزي حاوي پررنات توسط حل كردن كريستالهاي پررنات آمونيوم خالص در آب سه بار تقطير تهيه شد. الكترودهاي سيمي و صفحه‌اي پلاتين به ترتيب به عنوان كاتد و آند مورد استفاده قرار گرفت. pH محلولها توسط محلولهاي اسيد سولفوريک و هيدروكسيد آمونيوم غليظ به مقادير ۰/۹۲ و ۱/۷۵ تنظيم گرديد. شرايط نشست و احياي الكتريكي پررنات آمونيوم بر روي الكترود پلاتيني معمولي و با كمک تكنيک ولتامتري چرخه‌اي، و با تغيير سرعت روبش پتانسيل و پتانسيل سويچينگ مورد بررسي قرار گرفت. مرحله كنترل كننده سرعت سيستم در هر pH مورد بررسي قرار گرفته و پارامترهاي سينتيكي نظير ضريب ديفوزيون، ثابت سرعت استاندارد و تعداد الكترونهاي مبادله شده در طي واكنش تعيين گرديد.

در نهايت نتايج ولتامتري نشان داد كه در شاخه رفت $\mathrm{Re}O_4^-$ بعد از جذب شدن بر روي الكترود كار و با جذب سه الكترون به $\mathrm{ReO_2}$ احيا مي‌شود.

كلمات كليدي: رنيوم، رسوب الكتروشيميايي، ولتامتري چرخه‌اي، كرونوآمپرمتري

---

[۱] دانش آموخته كارشناسي ارشد دانشكده مهندسي و علم مواد، دانشگاه صنعتي شريف

[۲] استاد دانشكده مهندسي و علم مواد، دانشگاه صنعتي شريف

[۳] دانشجوي كارشناسي دانشكده مهندسي و علم مواد، دانشگاه صنعتي شريف

مقدمه

رنيوم وتركيبات آن امروزه كاربردهاي وسيعي يافته است، تحقيقات انجام شده بر روي الكتروشيمي رنيوم منجر به آشكار شدن خواص كاتاليزوري رنيوم به صورت فلزي ،اكسيدويا ترسيب بر روي فلزات ديگر وتشكيل سطوح دو يا چند فلزي شده است[۱-۴].

همچنين با توجه به خصوصيات و كاربردهاي ويژه رنيوم خالص بدست آمده به روش الكتروليز ،اين مقاله به بررسي شرايط نشست و احياي الكتريكي رنيوم از محلول پررنات‌آمونيوم بر روي الكترود پلاتيني مي پردازد.

نتايج بدست آمده توسط Mendez و همكارانش [۵] در مورد رسوب الكتروشيميايي رنيوم از محلول پررنات آمونيوم بر روي الكترود پلاتيني نشان مي دهد احياي كاتاليزوري $\mathrm{Re}O_4^-$ به كمك اتمهاي H كه از قبل روي پلاتين جذب شده‌اند،مطابق رابطه ۱ اتفاق مي‌افتد:

$$\mathrm{Re}O^-_{4\,(ad)} + 3pt - H_{ad} + H^+ = pt - \mathrm{Re}O_2.H_2O_{(ad)} + H_2O \qquad (۱)$$

وقتي كه يک تک زير لايه $\mathrm{ReO_2}$ بر روي الكترود تشكيل مي‌شود، زوج اكسايشي-كاهشي در اطراف الكترود تشكيل مي‌شود و احيا طبق رابطه ۲ انجام ميشود :

$$\mathrm{Re}O_4^- + 4H^+ + 3e = \mathrm{Re}O_2 + 2H_2O \qquad (۲)$$

بنابراين، اگر چه $\mathrm{H_{ad}}$ براي احياي $\mathrm{Re}O_4^-$ لازم است، اما وقتي كه $\mathrm{ReO_2}$ بر روي الكترود ايجاد مي‌شود، احياي الكتروشيميايي توسط انتقال مستقيم الكترون مي‌تواند اتفاق بيفتد [۶و۷] .

با عنايت به اين كه در واكنشهاي ترسيب الكتريكي معمولا ديفوزيون ذرات به سطح الكترود كنترل كننده سرعت واكنش مي‌باشد، در اين مقاله از تكنيک ولتامتري به جاي پلاريزاسيون براي مطالعه احياي الكتريكي يون پررنات استفاده شده است زيرا در روش ولتامتري پتانسيل مستقيما در برابر جريان رسم مي‌شود و تغييرات خيلي واضح‌تر خود را نشان داده و تحليل داده‌ها نيز آسان‌تر خواهد بود [۸] .

درروش ولتامتري چرخه اي ودرسيستمهاي بر گشت ناپذيرباتوجه به رابطه (۳) ،اختلاف پتانسيل پيک ونيم پيک مستقل از سرعت روبش است

$$\left|E_p - E_{p/2}\right| = \frac{48}{\alpha n_\alpha} \ (mv) \qquad (۳)$$

دررابطه۳ $\left|E_p - E_{p/2}\right|$، اختلاف پتانسيل پيک ونيم پيک وαn_α مقدار بار منتقل شده مي باشد و با اين رابطه مقدار بار منتقل شده محاسبه مي شود .

همچنين براي پتانسيل پيک داريم:

$$i_p = 0.227\, nFAC_O^* k_\circ \exp\left[-\left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}\right)\left(E_p - E^{\circ\prime}\right)\right] \qquad (۴)$$

دررابطه ۴ ،$\mathrm{E_P}$ پتانسيل پيک، D ضريب ديفوزيون،$\mathrm{k_0}$ ثابت سرعت و$\mathrm{c_0}$غلظت اوليه مي باشد و با رسم منحني $\left[\ln i_p - \left[E_p - E^{\circ\prime}\right]\right.$ ،ثابت سرعت از روي عرض از مبدا منحني تعيين مي شود.

همچنين حل معادلات ديفرانسيل نفوذ منجر به حصول معادله زير براي دانسيته جريان دماغه در

۲۵ °c مي‌شود:

$$I_P = -\left(2.99 \times 10^5\right) n \left(\alpha_C n_\alpha\right)^{1/2} c_O^{\infty} D^{1/2} \upsilon^{1/2} \qquad (۵)$$

که در رابطه ۵، υ سرعت روبش مي باشد، لذا با رسم $I_p - \upsilon^{1/2}$ مي توان ضريب ديفوزيون را محاسبه كرد[۹] .

مواد و روش تحقيق

پودر پررنات آمونيوم خالص استفاده شده ساخت شركت Fluka Chemie سوييس مي باشدو براي انجام آزمايشات از دستگاه پتانسيواستات - گالوانواستات مدل M۲۷۳A ساخت شركت EG&G PAR كشور ايالات متحده استفاده شد.

سلولهاي مورد استفاده سلول سه جزئي معمول، ساخته شده از جنس شيشه پيركس بوده و از الكترود كالومل اشباع به عنوان الكترود مرجع و از الكترودهاي پلاتيني به عنوان الكترودهاي كاري و كمكي استفاده شد ومساحت الكترود كاري در آزمايشها ۰/۱٦cm^2 بود.

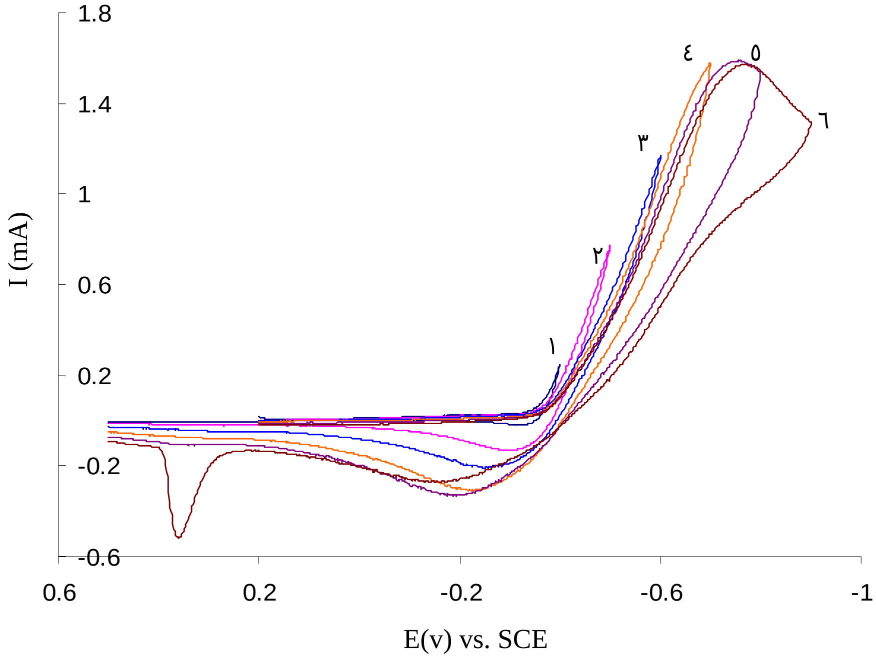
محلولهاي مورد استفاده حاصل از حل كردن پودر پررنات آمونيوم خالص در آب سه بار تقطير و غلظت آنها NH_4ReO_4 ۰/۰۱M مي‌باشد. محلولها در دو pH ۱/۷۵ و ۰/۹۲ مورد بررسي قرار گرفتند. تنظيم pH توسط اسيد سولفوريک و هيدروكسيد آمونيوم غليظ صورت گرفت. . كليه آزمايشها در دماي ۲۵ $^\circ C$ و تحت دمش گاز آرگن خالص انجام شد.

جهت شستشوي سطح الكترود از محلول اسيد نيتريک ٦۰% استفاده شد. بعد از شستشو با اسيد نيتريک سطح الكترود با آب سه بار تقطير شسته و سپس خشک شد.

آزمايشهاي ولتامتري چرخه‌اي در سرعت‌هاي روبش و پتانسيل‌هاي سويچينگ مختلف انجام شدند. همه پتانسيلها در متن مقاله بر حسب الكترود مرجع كالومل گزارش شده‌اند هر جا لازم بوده پتانسيل به پتانسيل الكترود هيدروژن تبديل شده است.

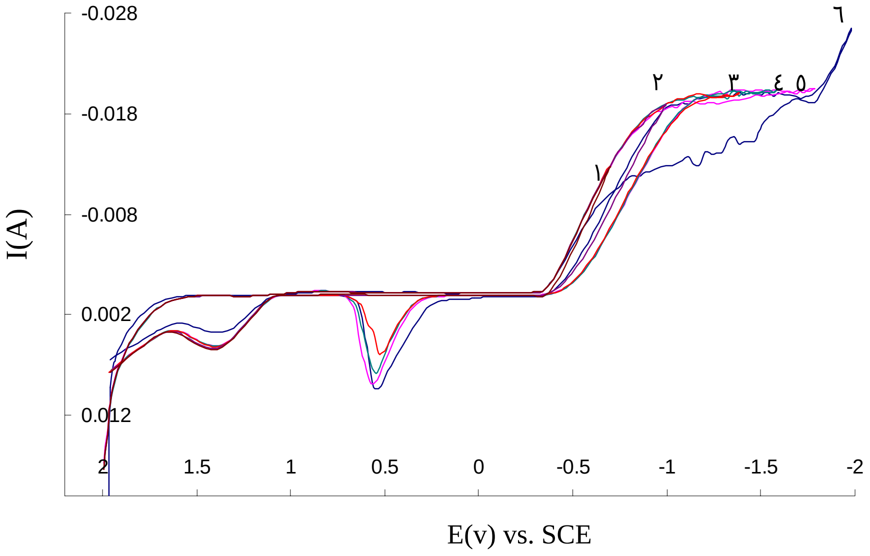
يافته ها

در شكل ۱ ولتاموگرامهايي با پتانسيل سويچينگ ‎-۰/٤ v، -۰/۵ v، -۰/٦ v، -۰/۷ v ، -۰/۸ v و -۰/۹v جهت بررسي ماهيت اجزاي احيا شونده رسم شده‌اند. اين تستها در محلولي با pH=۱/۷۵ و غلظت پررنات ۰/۰۱M انجام شده‌اند.



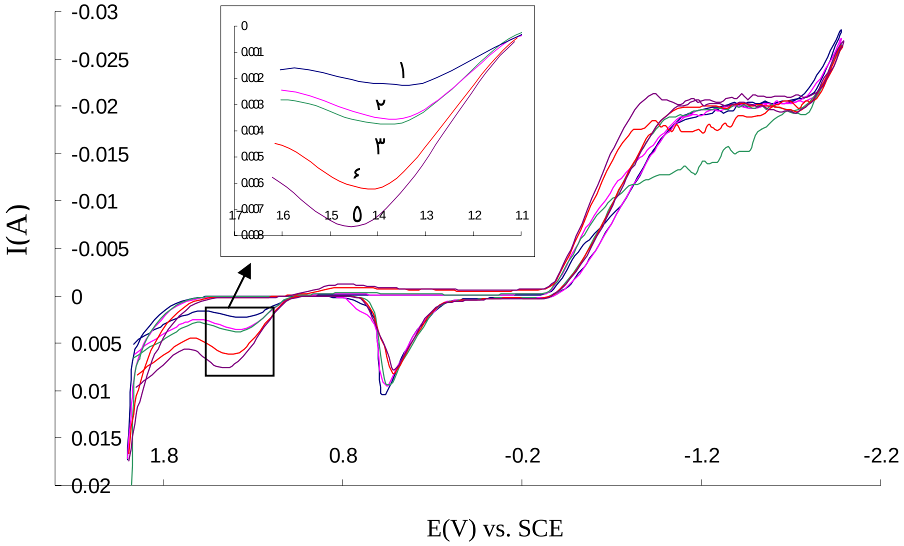
شكل ۱: ولتاموگرامهاي رسم شده براي محلول سنتزي، pH=۱/۷۵، $\upsilon = 50 \ \frac{mV}{s}$ و پتانسيل سويچينگ برابر است با :
۱) V ۰/٤- ، ۲) V ۰/۵- ، ۳) V ۰/٦- ، ٤)) V ۰/۷- ، ۵) V ۰/۸- و٦) V ۰/۹-.

شكل ۲دياگرام پتانسيل بر حسب جريان را براي محلول سنتزي با pH=۰/۹۲ نشان مي‌دهد در اين ولتاموگرامها پتانسيلهاي v ۰/۷- ، v ۱- ، v ۱/٤- ، v ۱/٦- ، v ۱/۸- و v ۲- به عنوان پتانسيلهاي سويچينگ انتخاب شدند.



شكل ۲: ولتاموگرامهاي رسم شده براي محلول سنتزي، pH=۰/۹۲، $\upsilon = 100 \ \frac{mV}{s}$ و پتانسيل سويچينگ برابر است با :
۱) V ۰/۷- ، ۲) ۱- ، ۳) V ۱/٤- ، ٤)) V ۱/٦- ، ۵) V ۱/۸- و٦) V ۲-.

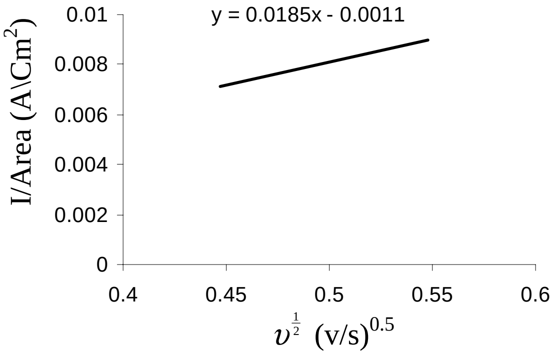
اين سري از آزمايشها جهت بررسي اثر سرعت روبش بر روي نشست الكتريكي اجزاي رنيوم بر روي كاتد و بررسي كميات سينتيكي انجام گرفته است. نمودارهاي ولتاموگرام با سرعتهاي روبش پتانسيل مختلف براي محلول پررنات با $pH = ۰/۹۲$ در شكل شماره۳ مشاهده مي شود.



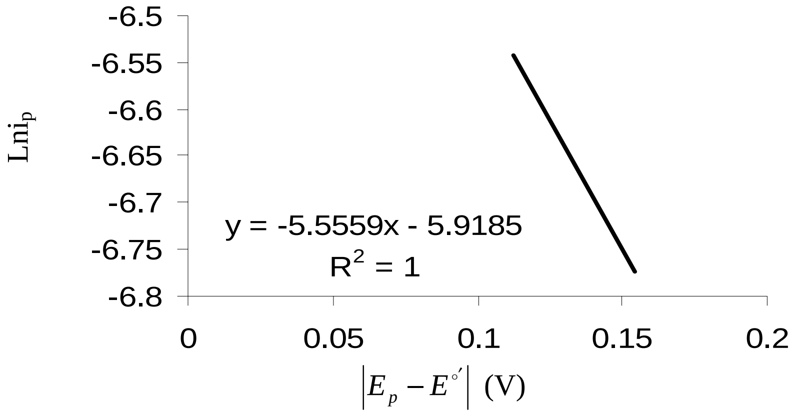
شكل ۳: ولتاموگرامهاي رسم شده براي محلول سنتزي با $pH=۰/۹۲$ سرعت روبش برابر است با: ۱) $\frac{mV}{s}$ ۲۰، ۲) $\frac{mV}{s}$ ۵۰، ۳) $\frac{mV}{s}$ ۱۰۰، ٤) $\frac{mV}{s}$ ۲۰۰ و ۵) $\frac{mV}{s}$ ۳۰۰.

با توجه به شكل۳ مقدار متوسط اختلافات پتانسيل پيک و نيم پيک ۷٤/۵mv ومستقل از سرعت روبش است. لذا از رابطه ۱ مقدار بار منتقل شده (αn_{α})برابر با ۰/۶۴۴ محاسبه شد.

با استفاده از اين مقدار و با شيب نمودار $i_p - \upsilon^{½}$(شكل٤) ،ضريب ديفوزيون جزء الكترواكتيو ($\mathrm{Re}\,O_4^-$)برابر $\mathrm{cm^2/s}$ ۲/۳۱۳×۱۰$^{-۵}$ محاسبه مي‌شود.



شكل۴ - نمودار تغييرات پتانسيل پيک بر حسب جذر سرعت روبش براي محلول با $pH=۰/۹۲$



شکل ۵: **نمودار لگاريتم نمايي جريان پيک بر حسب** $|E_p - E^{\circ'}|$ **براي محلول با pH=۰/۹۲**

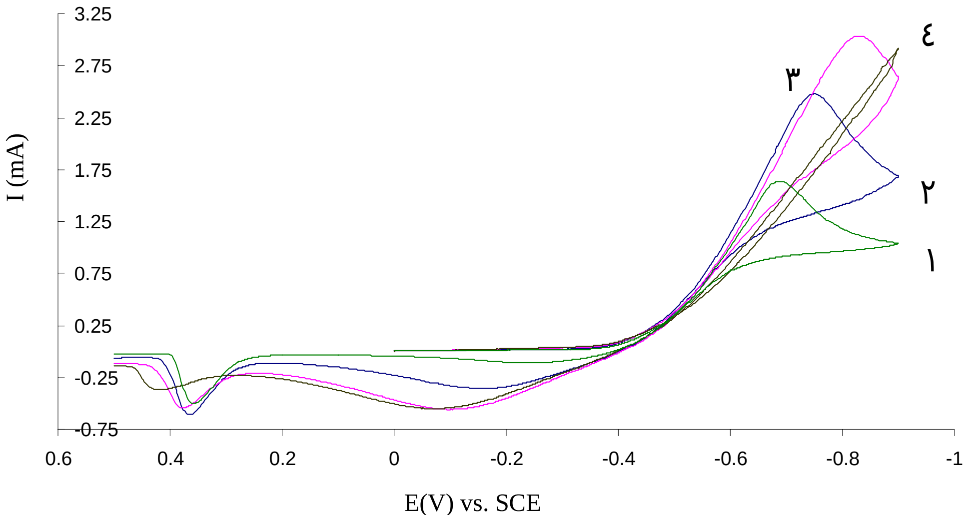
از عرض از مبدا شکل۵ براي محاسبه k_0 استفاده شد:

$$\ln 0.227 + \ln(nFAC_o^*) + \ln k_0 = -5.9185$$

که در آن: $F=۹۶۵۰۰,\ n=۳,\ A= ۰/۱٦ \times ۱۰^{-٤}\ m^2,\ C_0=۰/۰۱M$

لذا عددي که براي k_0 محاسبه خواهد شد برابر است با : ۰/۲٥٦ m.s

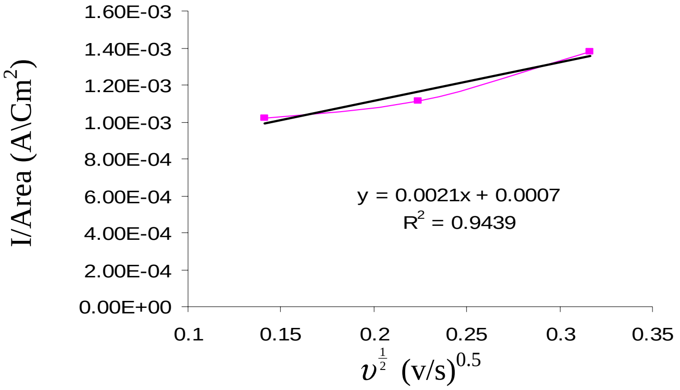
نمودارهاي ولتاموگرام با سرعتهاي روبش پتانسيل مختلف براي محلول پررنات با pH = ۱/۷۵ نيز رسم گرديد که در شکل شماره۶ مشاهده مي شود.



شکل۶: **ولتاموگرامهاي رسم شده براي محلول سنتزي با pH=۱/۷۵ سرعت روبش برابر است با: ۱) ۲۰** $\frac{mV}{s}$ **، ۲) ۵۰** $\frac{mV}{s}$ **، ۳) ۱۰۰** $\frac{mV}{s}$ **و ۴) ۲۰۰** $\frac{mV}{s}$**.**

همانطور که مشاهده مي‌شود با افزايش سرعت روبش از۲۰ mv/s به۲۰۰ mv/s دماغه رفت به سمت مقادير کاتدي تر شيفت پيدا کرده است، جهت محاسبه مقدار بار منتقل شده (αn_α)با توجه به

شكل ۶، اختلاف پتانسيل پيک و نيم پيک معادل ۱۰۸mV است لذا داريم: αn_{α} = ۰/۴۴
با استفاده از اين مقدار و با توجه به شيب نمودار شكل۷ مقدار ۳/۵۲۹×۱۰$^{-۷}$ cm^2/s براي ضريب ديفوزيون جزء الكترواكتيو ($\mathrm{Re}O_4^-$) محاسبه شد خطي بودن اين نمودار برگشت‌ناپذير بودن سيستم رسوب رنيوم بر روي الكترود پلاتين را نشان مي دهد.



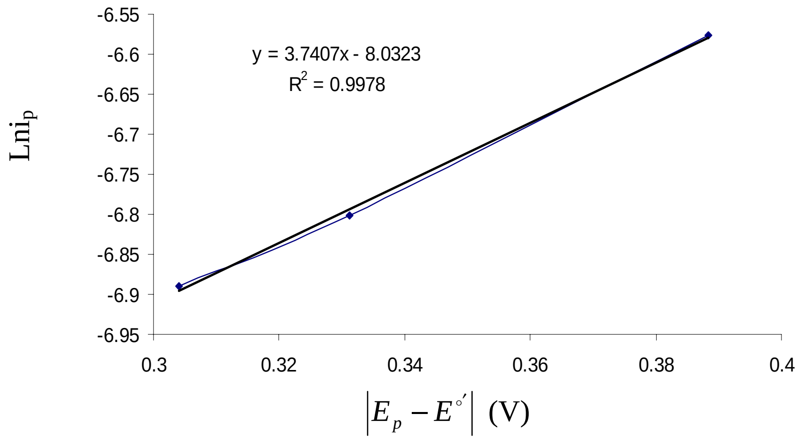
شكل۷-نمودار تغييرات پتانسيل پيک بر حسب جذر سرعت روبش براي محلول با pH=۱/۷۵

از عرض از مبدا شكل۸ براي محاسبه k_0 استفاده مي‌كنيم:

$$\ln 0.227+\ln(nFAC_o^*)+\ln k_0=-8.0323$$

كه در آن: F= ۹۶۵۰۰, n= ۳, A=۰/۱۸ × ۱۰$^{-۴}$ cm^2, C_0^*=۰/۰۱ M

لذا عددي كه براي k_0 محاسبه خواهد شد برابر است با : ۲/۷۴۹×۱۰$^{-۲}$ m.s.



شكل ۸ نمودار لگاريتم نمايي جريان پيک بر حسب $\left|E_p - E^{\circ\prime}\right|$ براي محلول با pH=۱/۷۵

بحث

همانطور كه در شكل۱ ديده مي‌شود در چهار منحني اول با كاتدي‌تر شدن پتانسيل سويچينگ جريان

زياد شده است و اين نشان مي‌دهد كه اولا مقدار يون بيشتري فرصت داشته‌اند تا به طرف سطح حركت كنند دوما نيروي محركه براي حركت يونها به سطح و احياي آنها بيشتر بوده است. در منحني ۵ با انتخاب مقدار ۰/۸v- براي پتانسيل سويچينگ ديده مي‌شود كه جريان در يک مقدار معيني متوقف شده و ديگر افزايش نمي‌يابد. در مرحله بعدي با انتخاب ۰/۹v- به عنوان پتانسيل سويچينگ (منحني ٦) جريان، بعد از پيكي كه در ۷۱۸ mv- قرار دارد، كاهش مي‌يابد. تفاوتي كه منحني ٦ با بقيه منحني‌ها علاوه بر كاهش جريان بعد از پيک نشان مي‌دهد، ظاهر شدن يک پيک فلزي در شاخه برگشت (شاخه آندي) است. تا قبل از اينكه پتانسيل سويچينگ به ۰/۹v- برسد همه منحني‌ها پيكي پهن در حدود ۲۷۲mv- نشان مي‌دهند اما بعد از اينكه سيستم به حالت ديفوزيوني رسيد، پيک برگشت در ۳٦۰mv (پاي پيک ۲٦۲mv) ديده مي‌شود كه با تبديل اين پتانسيل به پتانسيل الكترود مرجع هيدروژن (E=۵۰٤mv) و مقايسه آن با مراجع متوجه مي‌شويم كه با تقريب خوبي پيک متعلق به سيستم ردوكس $\mathrm{Re}O_4^-/\mathrm{Re}O_2 = 510mv$ است پس پررنات در منحني رفت ضمن جذب به سطح با گرفتن سه الكترون به $\mathrm{Re}O_2$ تبديل مي‌شود [۱۰و۱۱] .

همچنين همانطور كه در شكل ۲ مشاهده مي‌شود كه وقتي پتانسيل سويچينگ به ۰/۷v- مي‌رسد (منحني۱)، فقط يک پيک در منحني برگشت در E_p=۱/۳۷۸ v ديده مي‌شود و با مراجعه به دياگرام پوربه اين پيک مربوط به خط b (مربوط به نواحي سه گانه آب) است: $H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

و لذا مربوط به اكسيد شدن خود آب است و ربطي به اجزاي رنيوم ندارد. با منفي‌تر شدن پتانسيل سويچينگ و رسيدن آن به ۱/٤v- (منحني۳) ديده مي‌شود كه پتانسيل در شاخه رفت به يک مقدار ثابتي رسيده و شيب آن صفر شده است و اين نشان مي‌دهد كه غلظت ماده در سطح به صفر رسيده است. لذا انتظار ديدن يک پيک ديگر در شاخه برگشت مي‌رود (اين پيک در ۵۷۰/٤ mv vs. SCE واقع شده است.). با مراجعه به مراجع (البته بعد از تبديل مقدار پاي پيک به پتانسيل هيدروژن: ٤۹۰mv) ديده مي‌شود كه اين پيک مربوط به اكسيد شدن $\mathrm{Re}O_2$ به $\mathrm{Re}O_4^-$ است. لذا در اين آزمايش نيز جزئي كه روي كاتد نشسته $\mathrm{Re}O_2$ مي‌باشد. حال با منفي‌تر شدن پتانسيل سويچينگ تا ۲v- تغييري در محل پيكها ديده نمي‌شود كه مشخصه سيستمهاي برگشت‌ناپذير است و نيز پديده ديگري كه اتفاق مي‌افتد اين است كه در شاخه رفت جريان بعد از پتانسيل پيک كاهش نمي‌يابد و اين نشان مي‌دهد كه سيستم بعد از رسيدن به حالت ديفوزيوني توسط انتقال بار كنترل مي‌شود [۱۰و۱۱].

با توجه به شكل ۳ مشاهده مي شود كه سيستم حاضر در سرعتهاي روبش پايين تحت تاثير انتقال بار قرار داشته و پيک رفت در آن مشاهده نمي شود اما با افزايش سرعت روبش به ۲۰۰mv/s و۳۰۰ mv/s (منحني‌هاي ٤ و ۵) پيک رفت به ترتيب در ۰/۹٤٤- و ۰/۹۵۰٦v- ظاهر شده است. اين پديده را مي‌توان اينگونه توجيه كرد كه در سرعتهاي روبش پايين يونهاي پررنات فرصت كافي جهت تبديل به $\mathrm{Re}O_2$ را دارند لذا غلظت سطحي آنها صفر باقي مي‌ماند اما وقتي كه سرعت روبش زياد است فرصت كافي به اين

يونها جهت احياي کاتدي داده نمي‌شود لذا غلظت آنها در سطح زياد شده و گراديان غلظت کم شده و لذا جريان افت مي‌کند و سپس پيک جريان ظاهر مي‌شود. يعني با افزايش سرعت روبش سيستم از حالت کنترل انتقال بار به کنترل ديفوزيوني تبديل مي‌شود[۱۱].

نتيجه گيري

۱- سيستم رسوب رنيوم بر روي الکترود پلاتيني کاملاً برگشت ناپذير تشخيص داده شد.
۲- سيستم در pH=۰/۹۲ ابتدا تحت کنترل نفوذ و سپس تحت کنترل انتقال بار قرار مي‌گيرد.
۳- سيستم در pH=۱/۷۵ تحت کنترل نفوذ مي‌باشد.
۴- در اين مقاله پارامترهاي سينتيکي محاسبه گرديد و اعداد زير حاصل شد:

pH=۰/ ۹۲ K_0 =۰/۲۵۶ m.s D_0= ۲/۳۱۳ × $۱۰^{-۵}$ cm^2/Sec

pH=۱/۷۵ K_0 = ۰/۰۲۷ m.s D_0= ۳/۵۲۹ × $۱۰^{-۷}$ cm^2/Sec

۵- در PH=۰/۹۲ و PH=۱/۷۵ طبق آزمايشات انجام شده يون پررنات با واکنش الکتروشيميايي و با جذب سه الکترون به ReO_2 احيا مي‌شود.

منابع و مراجع

1. G.A. Jones, C.A. Faunce, D. Ravinder, H.J. Blythe, V.M. Fedosyuk, “An investigation of the structural and magnetic properties of electrodeposited Co_xRe_{100-x} films”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,184,1998, 28-40.
2. R. Schrebler, M. Merino, P. Cury, M. Romo, R. Cordova, H. Gomez, E.A. Dalchiele, “Electrodeposition of Cu_Re alloy thin films”, Thin Solid Films, 388, 2001, 201_207.
3. B. N. Grgur, N. M. Markovic and P. N. Ross, “Electrooxidation of H_2, CO and H2/CO mixtures on a well-characterized Pt-Re bulk alloy electrode and comparison with other Pt binary alloys”, Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, 1998, 3631-3635,.
4. Wojciech Juszczyk, Zbigniew Karpinski, “Hydrocarbon reactions on Pd–Re /Al_2O_3 catalysts”, Applied Catalysis A: General 206, 2001, 67–78.
5. Eduardo Méndez, María F. Cerdá, Ana M. Castro Luna, Carlos F. Zinola, Carlos Kremer, and María E. Martins, “Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence”, Journal of Colloid and Interface Science, 263, 2003, 119–132.
6. E. Méndez, M.F. Cerdá, A.M. Castro Luna, C.F. Zinola, M.E. Martins, “Kinetics of rhenium dioxide deposition on columnar structured platinum electrodes”, React. Kinet. Catal. Lett., 77 (2002) 371.
7. G. Horányi, I. Bakos, “Investigation of the electrodeposition and behaviour of Re layers by coupled radiochemical and electrochemical methods”, J. Electroanal. Chem., 378 (1994) 143.
8. E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, “Fundamentals of Electrochemical Corrosion”, MateriaLS Park, OH: ASM International, 2000.
9. Allen J. Bard, Larry R. Fulkner, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons Inc. , New York, 1980.
10. J. Gomez, J.I. Gardiazabal and R. Cordova, “Electrochemical behaviour of rhenium in aqueous solutions”, J. Electroanal. Chem 260 (1989) 113-126.
11. S. Szabó, I. Bakos, “Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid”, J. Electroanal. Chem., 492 (2000) 103.

Rhenium Electroreduction from Perrhenate Ions Containing Solution

M. Mozammel[1], S. K. Sadrnezhaad[2], H. Ataee Isfahani[3]

Abstract

In order to study perrhenate ions electroreduction on platinum electrode, synthesized perrhenate containing solutions were prepared by dissolving pure Ammonium Perrhenate crystals in triple distilled water. Wire and plate platinum electrodes were used as cathode and anode respectively. The pHs of solutions were adjusted to 0.92 and 1.75 by using H_2SO_4 and NH_4OH solutions. The conditions of perrhenate electroreduction and electrodeposition onto platinum electrode were studied by cyclic voltammetry, technique. The rate controlling step in each pH was investigated and kinetics aspects such as diffusion coefficient, standard rate constant, number of transformed electrons were determined. Voltammograms represented that at negative going scan, perrhenate anions adsorbed on the working electrode and were reduced to ReO_2 by obtaining three electrons.

Keywords: 1-Rhenium 2-Electrodeposition 3-CyclicVoltammetry 4-Ammonium Perrhenate

---

[1] - Graduate Student of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology

[2] - Professor of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology

[3] - Undergraduate Student of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology