

А.В. Савчук, мл. науч. сотрудник
Н.Х. Туманова, вед. научн. сотрудник, д.х.м.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

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

В огляді представлені результати останніх робіт з електрохімії платинових металів у розплавлених електролітах. В окремих частинах огляду систематизовано роботи з електроосадження металів платинової групи з розплавлених ціанідів і хлоридних розплавів.

В обзоре представлены результаты последних работ по электрохимии платиновых металлов в расплавленных электролитах. В отдельных частях обзора систематизированы работы по электроосаждению металлов платиновой группы из расплавленных цианидов и хлоридных расплавов.

Введение. Исследования по электроосаждению платины в водных растворах всесторонне отражены в обзоре, опубликованном в журнале «Platinum Metals Review» [1]. Электролиты, содержащие простые соли платины, являются нестабильными, и получаемые из них осадки – низкого качества. Современные электролиты содержат комплексные соли платины, которые обнаруживают меньшую степень гидролиза по сравнению с простыми солями и поэтому отличаются значительно большей стабильностью. Попытки получить осадки из водных цианистых растворов, в которых образуются наиболее прочные комплексы платины, оказались безуспешными. Гидролиз солей платины в растворе и включение продуктов разложения в электролитические осадки являются решающими факторами, которые обуславливают недостаточную чистоту электролитических осадков. Из водных электролитов платинирования можно получить только тонкие осадки порядка нескольких десятков микрометров, но даже при этой толщине они являются хрупкими и с большими внутренними напряжениями [2]. Толщина осадков обычно не превышает 12 мкм [3].

Преимущественное количество работ посвящено получению осадков и рафинированию платины из расплавленных солей. Для осадков платины, полученных электроосаждением из расплавленных солей, характерна высокая пластичность, которая недостижима при использовании более традиционных методов осаждения платины из водных электролитов. Из расплавленных солевых электролитов можно получить осадки платины значительной толщины [2]. Высокая пластичность платиновых осадков, полученных из расплавов, является следствием не только высокой чистоты, но и высокой температуры процесса.

Из-за повышенной пластичности и беспористости осадков в последние годы электроосаждение платины из расплавленных солей успешно развивалось и все шире использовалось. В работе [4] отмечено, что в исследовательском центре фирмы «Degussa» был разработан процесс электроосаждения из расплавленных солей прочно сцепленных и высокопластичных покрытий платины на ряд тугоплавких металлов: титан, тантал, ниобий, молибден и вольфрам и даже на графит. Осадки отличались высокой пластичностью. Пределы прочности на разрыв и сдвиг для этих осадков в 4...8 раз превышали соответствующие значения для осадков, полученных из водных растворов.

Основными расплавленными электролитами, используемыми для нанесения и рафинирования благородных металлов, были цианистые и хлоридные электролиты. Технологические схемы процессов для цианидных и хлоридных электролитов различны, имеют свои преимущества и недостатки.

Использование расплавленных цианидов для осаждения металлов платиновой группы. Технологию получения платины из цианидных электролитов предложил R.H. Atkinson [4] в 1937 г. Основными электролитами был цианид натрия, цианид калия или их смесь. Для снижения температуры плавления расплава добавляли гидроксид натрия, но из-за газовыделения и вспенивания вместо гидроксида чаще использовали карбонат натрия, который является одним из продуктов реакции между расплавленным цианидом и гидроксидом. В работе [5] высказано предположение, что осаждение металла следует проводить в инертной атмосфере, поскольку расплавленные цианиды взаимодействуют с кислородом воздуха.

Металл вводили в расплав анодным растворением. При растворении платина переходила в расплав в виде двухвалентных ионов, иридий и рутений – трехвалентных. Концентрация ионов металлов в расплаве находилась в пределах 0,2...0,3 масс. %. При плотности тока 3...30 А/см² катодный выход по току изменялся от 40 до 100 %, анодный выход по току был такой же величины, иногда выше. В случае платины ошибка при определении выхода по току объясняется тем, что только сразу после растворения платина присутствует в расплаве в виде Pt(II), затем происходит ее окисление до Pt(IV). Поэтому если при расчетах принимали валентность платины равную двум, то выход по току составлял 50 %. В действительности значение выхода по току является промежуточной величиной между 50 и 100 %, учитывая наличие Pt(IV) в расплаве.

Получение толстых осадков достигали путем многократного наращивания последовательных слоев, причем перед осаждением каждого последующего слоя производили изменение полярности электродов на 15 мин. Применяли также механические методы удаления рыхлого вещества, опиловки дендритов, шлифования и полирования поверхности между периодами осаждения слоев.

В работе [6] Harding обсуждает вопрос о влиянии воздуха на протекание процессов в цианидных расплавах. Было показано, что при выдержке на воздухе при температуре 660 °С в течение некоторого времени цианид окислялся до цианата. Поскольку цианат является первичным продуктом реакции цианида с воздухом, представляется, что выдержка на воздухе не является необходимой в случае использования смеси цианид-цианат. Присутствие цианата, очевидно, является существенным фактором при нанесении платиновых покрытий. По мнению Harding'a, выдержка на воздухе возможна только в случае платины и палладия, но ее следует избегать при получении иридия и родия. Выдержка на воздухе приводит к увеличению анодного выхода по току всех металлов, иногда до чрезвычайно высоких значений. В то же время она вызывает снижение катодного выхода по току. По мнению автора [6], воздух оказывает коррозионное влияние, которое усиливает анодное растворение металла и препятствует катодному осаждению, но замена воздуха на аргон возвращает выход по току к нормальным значениям. Даже сторонники использования при электролизе инертной атмосферы, например Rhoda [7], включают в методику приготовления расплава выдержку на воздухе, что в целом не противоречит результатам Harding'a [8], который считает, что, во всяком случае, выдержка на воздухе не приносит вреда.

В работе [9] отмечается, что высокая пластичность платинового покрытия объясняется высокой рабочей температурой солевого расплава (примерно 500 °С) по сравнению с температурой классических гальванических процессов. Высокая температура

приводит к лучшей адгезии к подложке. С некоторыми материалами подложки образуется заметное диффузионное покрытие. Превосходные адгезионные свойства платиновых покрытий, осажденных из расплавленных солевых ванн, одновременно с высокой пластичностью осадков приводят к тому, что покрытие не отделяется от подложки при механической нагрузке или деформации. Разрушающие испытания показали, что платина начинает претерпевать пластическую деформацию вместе с основным металлом.

Из цианидных расплавов [8] были получены также осадки платинородиевых сплавов. Ионы металлов в солевой расплав вводили анодным растворением или путем добавления цианидных комплексов. Никакой корреляции между составом расплава и осадком не было найдено. Сплавы заданного состава получить не удалось, для осадков толщиной более нескольких микрометров состав сплава в объеме был непостоянен. Такой же результат был получен и при осаждении платиноиридиевых сплавов, путем изменения состава расплава не удалось получить покрытия заданного состава. Положительные результаты были получены при осаждении родиевых покрытий из цианида натрия при температуре 600 °С [10] в атмосфере аргона при предварительной аэрации расплава воздухом. Покрытия, осажденные на молибдене, достигали толщины 7,8 мкм.

Использование хлоридных расплавов для осаждения металлов платиновой группы. Впервые для получения платины R.H. Atkinson [4] использовал электролиз расплавленной смеси хлоридов лития, натрия и калия, в которую добавляли соль платинового металла – K_2PtCl_6 . Тройная смесь хлоридов не взаимодействовала с платиной, но при добавлении комплексной соли K_2PtCl_6 наблюдалось растворение платины, предположительно согласно реакции:



При исследовании возможности применения хлоридных расплавов для рафинирования платинового лома, содержащего также *Pd*, *Ir*, *Rh*, *Ru* и *Fe*, лом электрохимически растворяли в расплаве, растворение анодов протекало без всяких признаков пассивации. Осажденная платина обладала достаточной чистотой по содержанию платиновых металлов (*Pd*, *Ir*, *Rh*, *Ru*). Палладий, иридий, родий и рутений были обнаружены, главным образом, в водном растворе электролита в виде комплексных солей. Было показано, что атмосферное окисление не оказало влияния на стабильность электролита даже при температуре 700 °С. Содержание железа в осажденной платине было повышенным, для его удаления применяли плавку в окислительной атмосфере.

Таким образом, было сделано заключение, что техническую платину можно рафинировать в две стадии:

- плавка для удаления железа;
- электролитическое рафинирование для удаления палладия, иридия, родия и рутения.

Автор [4] высказал предположение, что содержание железа в катодном осадке может быть связано с загрязнением шламом. Образующийся шлам может представлять собой смесь анодного шлама, катодных потерь, продуктов термического разложения. Шлам, полученный при растворении электролита в воде, включал некоторое количество катодных дендритов. Отделение шлама от катодного осадка связано со значительными техническими трудностями.

При изучении электроосаждения платины и платиноиридиевого сплава из хлоридных систем Harding [8] в качестве основного расплава использовал хлориды лития и калия. Расплав находился в тигле из плавленного кварца, в атмосфере аргона. Платину вводили в виде тетрахлорплатината калия K_2PtCl_4 , который не растворялся в расплаве.

Концентрация платины изменялась от 0,2 до 0,4 масс. %, температура составляла 450 °С. Во всех случаях осадки представляли собой рыхлое скопление дендритных кристаллов. Осадок представлял собой чистую платину, в котором иридий не содержался, так как потенциал выделения иридия на 50...100 мВ менее благороден, чем потенциал платины, что достаточно для того, чтобы электролиз расплавленных хлоридов использовали скорее как способ разделения, чем соосаждения металлов.

Электролитическое рафинирование платины в хлоридных расплавах разрабатывали сотрудники Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН [11]. Для рафинирования применяли расплавленную эвтектическую смесь хлоридов натрия, калия, цезия с температурой плавления 480 °С. Платину вводили в электролит путем хлорирования. Использовали насыпной анод из лома платины и ее сплавов с родием, рутением, иридием и палладием. Лом платиновых металлов содержал примеси неблагородных металлов : железа, никеля, меди, свинца, олова, сурьмы, висмута, магния, цинка, а также неметаллические включения (оксиды, карбиды, графит и др.). Общее содержание примесей в рафинируемом металле составляло 0,1...1,0 масс. %. Катодами служили полые цилиндрические матрицы из платины или ее сплавов с родием (7 и 10 %). Электролиз проводили в атмосфере очищенного аргона при температуре 500...600 °С и катодной плотности тока 0,05...0,20 А/см² в зависимости от температуры и концентрации ионов платины в расплаве.

По данным спектрального анализа, содержание примесей в катодных осадках не превышало 10⁻³ масс. % для каждой из них. За один прием электрорафинирования осуществлялось эффективная очистка платины от примесей неблагородных металлов и неметаллических включений, в то время как платиновые металлы соосаждались на катоде.

Катодные осадки платины и ее сплавов представляли собой скопление дендритов. При длительном электролизе происходило разрастание катодных осадков за счет преимущественного роста отдельных дендритов, длина которых превышала 100 мм. Сильное развитие поверхности осадков приводило к захвату дендритами большого количества электролита (3...15 мас. %), что затрудняло отмывку катодного осадка от солей. Неполная отмывка от солей, содержащих примесные элементы, может приводить к загрязнению рафинированной платины при ее переплавке. Поскольку для компактных осадков масса захваченной соли существенно уменьшается (например, около 0,1 масс. % от массы компактного осадка иридия при его рафинировании из расплавленных солей), то для получения более компактных осадков электролиз проводили с применением реверсивного тока при вращении катода. Осадки платины достаточно легко снимались с матрицы, которую многократно использовали в процессе электролиза. Катодный выход по току при рафинировании платины и ее сплавов составлял 90...100 % в зависимости от количества дендритов, осыпавшихся с катода. Рафинированную платину после индукционной или вакуумной плавки использовали для изготовления изделий. Платина, очищенная электролизом, отличалась высокой пластичностью, что при последующей металлообработке приводило к повышению выхода продукции.

Существует принципиальное отличие в результатах, полученных в работах [11] и [5] по очистке платины от других благородных металлов. Противоречие может быть связано с различным составом электролита (расплавленной смесью хлоридов лития, натрия и калия в работе [5] и смесью хлоридов натрия, калия и цезия в работе [12]), учитывая значительное взаимодействие дихлорида платины с растворителем при замене хлорида лития на хлорид цезия. Утверждение, высказанное в работе [12] о том, что равновесный потенциал платины в растворителе, используемом в работе, заметно отрицательнее, чем у иридия, не согласуется с результатами авторов работы [11], отметивших,

что рафинирование иридия от платины практически не происходит, что объясняется близостью стандартных равновесных потенциалов этих металлов в расплаве, в котором вместо *CsCl* применяли *LiCl*.

Положительные результаты были получены Салтыковой [11-15] при изучении осаждения других платиновых металлов и их сплавов из эвтектического расплава *KCl-NaCl-CsCl* при температуре 480 °С. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что при анодном растворении металлов наблюдается пассивация, вызванная образованием солевой пленки на поверхности металла. Этот эффект растет в ряду *Pd-Pt-Rh-Ru-Ir*. Наиболее положительный металл – иридий, а палладий – наиболее отрицательный. Ряд равновесных потенциалов выглядит следующим образом: *Ir-Pt-Ru-Rh-Pd*. При электрохимическом растворении степень окисления платины и палладия равна $2,0 \pm 0,8$, а иридия рутения и родия – $3,0 \pm 0,07$. Из хлоридного расплава были получены также сплавы *Ir-Pt*, *Ir-Ru*, *Pt-Rh*.

При температуре 500...600 °С иридий и рутений можно осадить в виде компактных слоев, но при повышенной температуре наблюдается дендритообразование. Платина, родий, палладий осаждаются в виде дендритов при всех исследованных температурах процесса. Компактные слои платины на молибдене, вольфраме и стеклоуглероде получены также при электролизе низкотемпературного расплава *AlCl₃-NaCl* при температуре 200...360 °С [16].

Выводы. Электрохимическое осаждение платины и других металлов платиновой группы из расплавленных солей имеет как преимущества, так и недостатки. Основным преимуществом является одностадийность процесса, а недостатком – осаждение платины в дендритной форме. При извлечении катодного осадка, который представляет собой скопление дендритов, захватывается большое количество электролита (до 15 масс. %). Это затрудняет отмывку катодного осадка от солей и шлама и приводит к загрязнению рафинированной платины при ее переплавке. Кроме того, имеет место осыпание мелкодисперсных дендритов с катода на дно ванны. Поскольку их извлечение из электролита связано с определенными техническими трудностями, возможны потери драгоценных металлов сверх допустимого уровня.

Решение данной проблемы может быть основано на поиске новых электролитов и новых методов осаждения платиновых металлов в компактной форме, в виде плотных мелкокристаллических покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baumgartner M. E. The electrodeposition of platinum and platinum alloys / M. E. Baumgartner, Ch. I. Raub // *Platinum Metals Rev.* – 1988. – V. 32, № 4. – P. 188-197.
2. Notton I. H. F. Fused salt platinum plating for industrial applications / I. H. F. Notton // *Platinum Metals Rev.* – 1977. – V. 21, № 4. – P. 122-128.
3. Notton I. H. F. The electrodeposition of platinum and iridium from fused salts / I. H. F. Notton // *Platinum Metals Rev.* – 1978. – V. 22, № 3. – P. 98-99.
4. Atkinson R. N. Electrodeposition of platinum metals from molten chlorides / R. N. Atkinson // *Trans. Faraday Soc.* – 1930. – V. 26, № 8. – P. 490-496.
5. Schlain D. Electrodeposition of platinum metals from molten cyanides / D. Schlain, F. X. McCawley, G. R. Smith // *Platinum Metals Rev.* – 1977. – V. 21, № 2. – P. 38-42.
6. Harding W. B. The electrodeposition of platinum metals from molten salts / W. B. Harding // *Plating Surface Finish.* – 1977. – № 9. – P. 48-55.
7. Rhoda R. N. Deposition of several platinum metals from molten cyanide electrolytes / R. N. Rhoda // *Plating.* – 1962. – V. 49, № 1. – P. 69-71.

8. *Harding W. B.* The electrodeposition of platinum, iridium and platinum-iridium alloy coatings from molten salt electrolytes / *W. B. Harding* // *Plating Surface Finish*. – 1978. – № 2. – P. 30-35.
9. *Weser A.* // *Electroplating Metal Finish*. – 1976. – V. 29, № 2. – P. 6-8.
10. Electrodeposition of Rhodium from a molten Sodium Cyanide Electrolyte / *G. R. Smith, C. B. Kenahan, R. L. Andrew, D. Shlain* // *Plating*. – 1969. – V. 56, № 7. – P. 805-809.
11. *Салтыкова Н. А.* Электролитическое рафинирование платины и ее сплавов в расплавленных солях / *Н. А. Салтыкова, В. Е. Барабошкин* // *Высокочистые вещества*. – 1994. – № 3. – С. 84-89.
12. *Салтыкова Н. А.* Равновесные потенциалы иридия в расплавленной эвтектике NaCl-KCl-CsCl / *Н. А. Салтыкова, В. Е. Барабошкин, А. П. Коровенков* // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, № 9. – С. 1230-1233.
13. *Салтыкова Н. А.* Получение высокочистого иридия электролизом расплавленных солей / *Н. А. Салтыкова, В. Е. Барабошкин, Н. О. Есина* // *Высокочистые вещества*. – 1991. – № 3. – С. 87-93.
14. Электроосаждение иридия из расплавленных солей / *Н. А. Салтыкова, В. Е. Барабошкин, С. Н. Котовский, А. Б. Смирнов* // *Защита металлов*. – 1978. – Т. 14, № 1-2. – С. 228-230.
15. *Saltykova N. A.* Electrodeposition of platinum metals and alloys from chloride melts / *N. A. Saltykova* // *J. of Mining and Metallurgy*. – Section B: Metallurgy. – 2003. – V. 39 (1-2) B. – P. 201-208.
16. *Салтыкова Н. А.* Электроосаждение сплошных слоев платины из хлоралюминатных расплавов / *Н. А. Салтыкова, А. М. Молчанов* // *Электрохимия*. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 258-261.

Стаття надійшла до редакції 15.04.2011 р.
Рецензент, проф. О.А. Крупа