

А.В. Савчук ⁽¹⁾, мл. научный сотрудник
Н.Х. Туманова ⁽¹⁾, вед. научный сотрудник, д.х.н.
В.В. Малышев ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ (ОБЗОР)

⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,*

⁽²⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина»*

Наведено основні характеристики та області застосування низькотемпературних розплавів. Показано, що застосування низькотемпературних розплавів дозволяє нівелювати недоліки електроосадження платинових металів з водних електролітів. Систематизація робіт проведена за іонним органічним і молекулярним низькотемпературним розплавом.

Приведены основные характеристики и области применения низкотемпературных расплавов. Показано, что применение низкотемпературных расплавов позволяет нивелировать недостатки электроосаждения платиновых металлов из водных электролитов. Систематизация работ проведена по ионным органическим и молекулярным низкотемпературным расплавом.

Введение. Металлы платиновой группы отличаются целым рядом свойств (высокая коррозионная стойкость, жаростойкость, каталитические свойства), благодаря которым их применяют во многих отраслях науки и техники, несмотря на значительный дефицит и дороговизну. Вместо платиновых металлов и их сплавов часто используют покрытия из данных металлов необходимой толщины на различных металлических подложках, что позволяет не только снизить расход дорогих металлов, но и повысить экономичность многих процессов и устройств. Основные проблемы технологии получения катодных осадков либо в виде чистых металлов, либо покрытий обусловлены высокими требованиями к качеству осадков: содержание металлических и неметаллических примесей, структура осадка, его морфология, а при получении покрытий – адгезия, толщина, механические и физико-химические свойства и т.д. Гидрохимические схемы получения благородных металлов сложны в аппаратном оформлении, многостадийны и длительны во времени, что увеличивает себестоимость технологического процесса, а применяемые электролиты часто токсичны. Полученные из водных растворов осадки платиновых металлов очень тонкие, больше похожие на пленку, а также хрупкие и имеют большое внутреннее напряжение.

Применение высокотемпературных, особенно хлоридных, расплавов позволяет значительно улучшить качество покрытий. Были получены осадки всех металлов платиновой группы и некоторых их сплавов толщиной до нескольких миллиметров. Однако гальванические покрытия имели дендритообразную структуру, поэтому наращивание осадка определенной толщины происходило путем периодического шлифования и полирования поверхностных слоев металла электрохимическими или механическими способами. Причина дендритообразования заключалась в том, что используя высокотемпературные расплавы, процесс осаждения металлов вели при температурах выше температуры рекристаллизации металлов (~ 300 °C). В связи с этим применение низкотемпературных расплавов, позволяющих получить гальванические осадки при температуре ниже 300 °C, может быть эффективным решением задачи

получения мелкокристаллических плотных покрытий, что и определяет актуальность данного исследования как в научном, так и прикладном аспектах.

Впервые в 1980 г. низкотемпературные расплавы (ионные жидкости) были использованы в качестве электролита и катализатора при производстве аммиака, а позже для осуществления реакции Фриделя-Крафтса, биокатализа и полимеризации. Ионные жидкости позволяют осуществлять органический синтез в условиях лучших, чем в молекулярных растворителях. Реакции, которые протекают в низкотемпературных расплавах, характеризуются большей скоростью и производительностью процесса. Ионные жидкости имеют также очень ценное качество – незначительную испаряемость, которая выгодно отличает их от летучих органических соединений. Низкое давление пара обеспечивает концентрацию продукта реакции в растворителе, который потом может быть выделен с помощью обычных химических методов. К тому же нужно учитывать, что летучие органические соединения пожаро- и взрывоопасны.

Ионные жидкости, которые характеризуются широким «электрохимическим окном», являются прекрасной средой для осуществления электрохимических реакций, что обуславливает их прикладное использование в гальванотехнике, при создании источников тока и двухслойных конденсаторов [1-4].

Органические соединения молекулярного типа редко используются как растворители. Обычно для увеличения электропроводности этих соединений и уменьшения вязкости преимущество отдают их смесям с ионными солями, чаще солями неорганических кислот [5, 6]. Значительно более широкое распространение получили токопроводящие электролиты, которые являются солями, содержащими органический катион или анион.

1. *Ионные органические расплавы.* Особый интерес представляют соли, которые содержат органический катион. Часто используют несимметричные производные алкила, например гексафторфосфат 1, 3 диалкилимидазолия, где диалкил – дибутил, дипептил, диоктил, динонил и дидецил, которые обеспечивают комнатные температуры плавления соли [4]. Наряду с катионами имидазолия используют также катионы пиридиния и триалкилсульфония, а также четвертичные соли аммония. Анионами в таких солях могут быть полиядерные анионы, например – $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $Fe_2Cl_7^-$, $Sb_2F_{11}^-$, а также – моноядерные – BF_4^- , PF_6^- , Sb_6^- , $ZnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $SnCl_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $N(C_2F_3SO_2)_2^-$, $N(FSO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$, $CF_3SO_2^-$ и др. Особый интерес вызывает анион трифторметилсульфониламида, литиевые соли которого стабильны до температуры 400 °С. Соль тетраэтила имеет температуру плавления 105 °С.

Низкотемпературные расплавы используют как электролиты для осуществления органического синтеза, а также как растворители – катализаторы в случае применения хлоралюминатных ионных жидкостей, учитывая их каталитические свойства. Кислые хлоралюминатные расплавы применяли и как растворители, и как катализаторы для проведения реакций Фриделя-Крафтса, алкилирования ароматических соединений и олефинов, изомеризации и крекинга парафинов.

Часто для увеличения эффективности при проведении синтеза в низкотемпературных расплавах используют действие катализаторов, в качестве которых используют комплексы переходных металлов, растворимых в ионных жидкостях [2]. Это комплексные соли никеля, например олефиновый комплекс, который используют для димеризации олефина, или комплекс никеля, образованный при растворении соли $Ni(II)$ в алкилхлоралюминатном расплаве, который выполняет функции как растворителя, так и катализатора при олигомеризации этилена, бутена. Следует отметить, что каталитическая активность комплексов никеля в ионных жидкостях выше, чем в растворах. Нашли

применение как катализаторы также соли родия, которые содержат в качестве лиганда гексахлорфосфаты алкилпроизводных имидазолия; палладий в виде комплексных соединений тетрахлорпалладата имидазолия для гидроформилирования олефина и пропиленов. Комплексные соединения платины используют в виде карбеновых комплексов для окислирования органических соединений. Отмеченные процессы относятся к гомогенному катализу. Гомогенные катализаторы – растворители широко используются, однако их регенерация представляет собой сложную задачу, которая решается индивидуально для каждого процесса.

В технологических условиях целесообразнее проводить синтез в условиях гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ заключается в том, что катализатор и продукт синтеза находятся в двух фазах раствора, которые не смешиваются и разделение их осуществляют декантацией. Обычно используют водно-органические смеси. В экспериментальных работах, а затем в промышленности были проведены реакции олигомеризации и гидроформилирования олефинов. В некоторых случаях применяли органические фторидные смеси из-за лучшей растворимости катализатора в расплавах фторидов [2].

Для осуществления полимеризации органических соединений используют различные методы – как химические, так и электрохимические. Электрохимическую полимеризацию аренов проводили в кислом хлоралюминатном расплаве с алкилпиридиниевым катионом. Полученный полимер характеризовался высокой чистотой и имел большую молекулярную массу, чем при получении химическим методом. Электрохимический метод использовали также для получения алкилпроизводных антрацена, антрахинона, фулеренов. Было проведено фотоэлектрохимическое окисление ароматических углеводородов, синтез полимеров силана, их изомеризация и алкилирование [7].

Ионные жидкости очень перспективны для использования как электролиты химических источников тока. Они имеют высокую электропроводность, их «электрохимическое окно» больше, чем у водных электролитов, к тому же эти электролиты негорючи, нелетучи и малотоксичны [8]. Основное количество исследований проведено в расплавах солей алкилпроизводных имидазола с разными анионами (Cl^- или $Al_2O_7^-$), которые являются стабильными при температурах ниже комнатных. На основе этих соединений были разработаны двухслойные конденсаторы на графитовых электродах [9]. Группой японских ученых были разработаны электролиты на основе фторидов этил-метил имидазолия для использования в топливных элементах, двухслойных конденсаторах и солнечных батареях [10].

Соли с катионами на основе производных имидазола и пиридина были использованы для электрохимического получения щелочных металлов (лития, натрия) на инертных электродах [11], а также гальванических покрытий. Расплавы на основе катионов имидазола имеют высокую электропроводность и широкое «электрохимическое окно». Алюминиевые покрытия были получены из комнатнотемпературного расплава «хлорид алюминия-хлорид бутил пиридиния» при избытке $AlCl_3$ (60 мол %) для создания определенной кислотности расплава.

Hussey с сотрудниками осуществили осаждение целого ряда металлов из расплава «хлорид алюминия – хлорид метил-этил имидазолия» [12-17]. Покрытие алюминием толщиной от 5 до 15 мкм [12] было получено на платиновом, ртутном, медном, вольфрамовом и стеклоуглеродных электродах. Из этого же расплава [13], который содержит $ZnCl_2$ (0,025 моль/л), были получены цинковые покрытия на золоте, платине, вольфраме, меди и стеклоуглероде толщиной до 20 мкм. Коэффициент диффузии $Zn(II)$

составляет $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Попытки получить хромовые покрытия из кислого хлорида метил-этил имидазолия не имели успеха. Соединения Cr(III) в виде анионного хлоридного комплекса в данном расплаве восстанавливаются только до ионов Cr(II) в виде $[\text{CrCl}_4]^{2-}$ [14] в отличие от ионных хлоридных расплавов ($\text{LiCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$), где соединения Cr(III) восстанавливаются до металла. Покрытия хромом на стали были получены при электролизе расплава на основе хлорида холина, который содержал $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 : 2) при температуре 60°C [19]. Осадки золота на стеклоуглеродном электроде [20] при восстановлении $[\text{AuCl}_4]^-$ из расплава на основе соли имидазолия получить не удалось. Au(III) восстанавливается до Au(I) с образованием комплекса $[\text{AuCl}_2]^-$, восстановление которого на стеклоуглеродном электроде происходит с большим перенапряжением. Коэффициент диффузии Au(III) составляет $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре 40°C . При восстановлении HgCl_2 на стеклоуглеродном и вольфрамовом электродах образуется промежуточное соединение Hg_2^{2+} , которое диспропорционирует с образованием Hg^{2+} и металла. В осадке содержатся примеси вольфрама или углерода. Металл, который выделяется, взаимодействует при температуре 100°C с соединением Hg_2^{2+} с образованием кластеров типа Hg_3^{2+} [16]. Чистый металл – серебро практически со 100 %-ным выходом по току получен при восстановлении Ag(I) из хлорида метил-этилимидазолия на стеклоуглеродном, вольфрамовом и золотом электродах. В составе серебряного покрытия на платине присутствуют следы соединения Ag-Pt [17]. В работе [18] изучали восстановление свинца из этого же расплава. Ионы свинца вводили в расплав путем анодного растворения металла. Свинец электрохимически растворяется в расплаве с пассивацией. Состав пассивной пленки не изучали, однако показано, что пленка растворима в воде и ацетонитриле. Состояние ионов свинца в расплаве не идентифицировали, но допустили, что возможно комплексообразование ионов металла с органическим растворителем. Электронные спектры и цикловольтамперограммы расплава после растворения свинца идентичны полученным в расплаве, который содержит введенную соль PbCl_2 . Свинец выделяется на стеклоуглероде со 100 % выходом по току. Для получения покрытия оловом использовали расплав, который состоит из хлорида 1-этил 3 – метилимидазолия и тетрафторбората натрия в соотношении (60 : 40 мол %) [18]. По мнению авторов, в расплаве образуется фторборатная соль этил-метилимидазолия, из которой соли Sn(II) восстанавливаются на платиновом электроде до металла при температуре 30°C . Nussey с сотрудниками [13] была исследована возможность электрохимического получения сплавов алюминия и титана, используя расплав «хлорид алюминия – 1 – этил 3 – метилимидазолийный» как растворитель. Сплав, который содержит 28 ат. % титана, был получен при добавлении солей Ti(II) при температуре 150°C [13]. При снижении температуры до 80°C из-за уменьшения коэффициента диффузии ионов титана (+2) количество металлического титана в сплаве понижается до 18,4 ат. %.

В качестве тетраалкиламмониевых солей исследовали хлорид тетрабутила, пропилтриэтил, этилдиметилпропил аммоний [20]. Все расплавы характеризуются большим электрохимическим окном (до 4 В). Однако электропроводность этих расплавов также невысока, поэтому для ее увеличения в расплавы вводят хлорид алюминия (AlCl_3). При электролизе всех изученных расплавов на катоде были получены осадки алюминия как в виде гальванопокрытий, так и в виде дендритных структур. Если в расплавы, содержащие AlCl_3 , дополнительно вводили TaCl_5 , то при электролизе наблюдали совместный разряд ионов тантала и алюминия. Восстановление Ta(V) протекает ступенчато, сначала через образование Ta(IV) и Ta(III) , а затем из-за слабой растворимости соединений Ta(III) происходит пассивация поверхности электрода. Возникшее перенапряжение вызывает сдвиг потенциалов последующих стадий переноса в

отрицательную сторону, что приводит к соосаждению металлов и получению сплава алюминия и титана, осаждаемого в виде гальванопокрытия.

Процессы анодного растворения металлов в ионных расплавленных жидкостях рассматривали в таких аспектах: при исследовании коррозии сталей, при рафинировании металлов и сплавов, электрополировании, а также при утилизации отработанных электролитов.

В работе [22] исследована коррозия углеродистой стали в хлориде бутил-метил имидазолия в гексафторфосфате, гексил-метил имидазолия и других комнатно-температурных расплавленных композициях на воздухе и в атмосфере аргона. Скорость коррозии – (3...13) мм/ч, а механизм определили как активационно-пассивационный.

Электрорафинирование сплавов алюминия в расплаве хлорид бутил-метил имидазолия [23] позволило получить осадки алюминия чистотой 99,89 %. Авторы считают, что основное преимущество данного способа рафинирования перед существующими в производстве в настоящее время заключается в энергосбережении и упрощении технологии.

Электрополирование в принципе является контролируемой коррозией, которая ведет к сглаживанию поверхности металла. Авторами работы [22] удалось провести электрополирование нержавеющей стали, используя четвертичные соли аммония и добавляя этиленгликоль.

Японскими учеными [10] был предложен метод и состав низкотемпературных ионных жидкостей на основе гексафторфосфатов для утилизации отработанных источников тока, топливных элементов, гальванических осадков и так далее.

2. *Молекулярные низкотемпературные расплавы.* Как уже указывалось ранее, в качестве растворителей могут использоваться и молекулярные низкоплавкие соединения, но для увеличения их электропроводности и интенсификации электродных процессов чаще применяли их смеси с солями неорганических кислот. Однако при исследовании электродных процессов тугоплавких металлов на фоне карбамидсо-державших расплавов оказалось, что для интерпретации полученных результатов необходима информация об электрохимических процессах и продуктах электродных реакций индивидуального карбамида и расплавов на его основе. Для этого было проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование [24,25], позволившее представить схему, отражающую процессы анодного и катодного превращения карбамида и карбамид-хлоридного расплава. Так как экспериментальные методы анализа (ИК-спектроскопия расплава и газов, хроматография, ЯМР) не смогли идентифицировать все соединения, образовавшиеся в результате электролиза расплавленного карбамида, то представленные уравнения реакции имеют модельный характер, тем не менее несколько основных выводов являются подтвержденными.

Первый – равновесие системы «расплавленный карбамид-изоцианат аммония» как утверждалось в литературе имеет место лишь в стационарном состоянии, при электролизе оно смещается в сторону стабилизации молекул карбамида [26]. Второе – экспериментальным путем были определены основные продукты электролиза: NH_3 и следы CO и CO_2 в составе катодных газов, в анодных – CO_2 , CO и N_2 , что подтвердили также результаты моделирования процесса электролиза карбамида квантово-химическим методом. Третье – при электролизе эвтектических расплавов «карбамид – KCl » и «карбамид – NH_4Cl » процессы окисления и восстановления компонентов расплава происходят преимущественно независимо друг от друга. Помимо продуктов электрохимического разложения карбамида, в составе катодных газов при электролизе эвтектического расплава «карбамид – NH_4Cl » появляется водород, а в составе анодных

газов расплава «карбамид – KCl » – хлор. В составе анодных газов расплава «карбамид – NH_4Cl » вместо индивидуального хлора фиксируют его соединение, характеризующееся интенсивным сигналом при 630 см^{-1} на ИК-спектрах, относящихся к связи $N-Cl$, что, по мнению авторов работы [24], соответствует образованию химически активного соединения NCl_3 по схеме, аналогичной образованию этого продукта в водных растворах.

Использование смесей карбамида с солями неорганических кислот не только увеличивает электропроводность расплава, но и повышает термостабильность электролита, так как при перегреве выше температуры $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительном электролизе наблюдается полимеризация и затвердевание расплава. Галогениды щелочных металлов и аммония препятствуют этому процессу, образуя сильные межмолекулярные H -связи с молекулами карбамида. Смешанные карбамид-хлоридные расплавы стабильны во времени и пригодны для длительных экспериментов.

В эвтектическом расплаве «карбамид- NH_4Cl » было изучено электрохимическое поведение целого ряда тугоплавких металлов и исследовано комплексообразование ионов металлов с растворителем по методике работы [27]. По своим электрохимическим свойствам они условно были разделены на три группы: непассивирующиеся, слабо и сильно пассивирующиеся металлы [28].

К непассивирующимся металлам относятся платина, палладий и серебро [29,30]. Необходимо отметить, что электрохимическое растворение платины происходит только в присутствии комплексных хлоридных солей $Pt(IV)$ или $Pt(II)$. После растворения платина и палладий образуют в расплаве аммиачные или хлоридно-аммиачные комплексы, а серебро – карбамид-хлоридные, которые обратимо восстанавливаются на электроде до металла. Рентгенофазовый анализ показал, что гальваническое покрытие платины толщиной до 5 мкм , серебра до 15 мкм и мелкокристаллические порошкообразные осадки палладия сферической или игольчатой структуры являются чистыми металлами [31,32].

При слабой пассивации электрода из титана, молибдена и вольфрама [33,34] электрохимическое растворение металлов под влиянием депассивирующего действия ионов хлора наблюдается как в карбамидном, так и карбамид-хлоридном расплавах и сопровождается образованием карбамидных комплексов [35] сначала средней степени окисления металлов $Ti(II)$, $Ti(III)$, $Mo(III)$, $W(III)$. При увеличении поляризации и достижении потенциала разложения фона в карбамид-хлоридном расплаве образуются комплексы $Ti(IV)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$. Восстановление ионов высшей валентности происходит ступенчато до металла через образование соединений промежуточных степеней окисления. При этом катодный осадок имеет металлоподобный вид, но содержит незначительные количества чистых металлов, а в основном состоит из нерастворимых оксихлоридных соединений низших степеней окисления металла.

К третьей группе относятся металлы со стойкой пассивной пленкой (ниобий, тантал). В расплаве карбамида они полностью пассивны [36]. В карбамид-хлоридном расплаве их пассивация тоже достаточно велика и депассивационное влияние Cl^- -ионов недостаточно для растворения металлов. Электрохимическое растворение ниобия происходит только после достижения транспассивной области потенциалов, в которой образуется химически активное соединение NCl_3 , которое и обуславливает депассивацию поверхности электрода. При этом волна растворения ниобия появляется на обратной ветви циклограммы, а при следующих съемках циклограмм растворение ниобия можно наблюдать уже на прямом ходе кривых. Пассивация танталового электрода еще больше выражена, чем ниобиевого. Для появления на циклограмме волны растворения тантала недостаточно одного циклирования в транспассивную область, необходимо или многократное циклирование, или проведение предшествующего электролиза при

потенциалах транспассивной зоны. В этих случаях можно наблюдать волну растворения металла.

Электрохимическое растворение ниобия и тантала происходит согласно твердофазному механизму растворения тугоплавких металлов с образованием хлоридных комплексов высшей степени окисления, восстановление которых или вовсе не происходит [$Ta(V)$], или имеет место перезарядка ионов $Nb(V) \Rightarrow Nb(IV)$. Поэтому возможность получения каких-либо катодных осадков в данном случае исключена.

В литературе имеются некоторые данные об исследовании расплавов на основе ацетамида [4,6] в смеси с ацетатами, нитратами и иодидами щелочных металлов. Однако эти работы посвящены вопросам физической химии и неорганической химии расплавов и не касались их электрохимических свойств. Из-за склонности ацетамида к переохлаждению температура плавления расплава «ацетамид (87,7 мол. %) – NH_4Cl » была указана ориентировочно в интервале температур 67...69 °С. В целях дальнейшего снижения температуры процесса был исследован тройной расплав «карбамид-ацетамид – NH_4Cl . Наиболее низкая температура (36...40 °С) была отмечена для расплава «карбамид (20,47 мол. %) – ацетамид (77,32 мол. %) – NH_4Cl (2,21 мол. %)).» Ход зависимости удельной электропроводимости расплава «карбамид – ацетамид – NH_4Cl » от температуры также указывает на переохлаждение расплава [37].

Электрохимическое поведение тугоплавких металлов в расплавах на основе ацетамида в основном не отличается от поведения в карбамидных расплавах. Платина так же, как и в карбамид-хлоридном расплаве, электрохимически растворима в расплаве в присутствии солей платины. Палладий анодно растворяется в расплаве без добавления его солей. Процесс растворения протекает без пассивации, при этом в расплаве образуются ацетамидные комплексы платины и палладия. На катодной ветви отражаются процессы восстановления ионов $Pt(II)$ и $Pd(II)$. Их восстановление протекает обратимо до металла. Уменьшение электропроводности ацетамид-хлоридного расплава по сравнению с карбамид-хлоридным положительно влияет на качество катодного осадка. Уменьшение скорости катодного процесса приводит к тому, что платина осаждается не в виде светло-серого мелкокристаллического покрытия, а в виде «платиновой черни», гальванопокрытие имеет толщину 5 мкм, а размер отдельных частиц находится в пределах 3...5 нм. Вместо порошка палладия, выделяемого из карбамид-хлоридного расплава на медной основе, были получены мелкокристаллические покрытия толщиной до 12 мкм.

Расплавленный имидазол имеет низкую электропроводность и склонен к осмолению, потому в качестве растворителя использовали расплав «имидазол – NH_4Cl (11,4 мол. %)), стабильный во времени, который имеет температуру плавления 83 °С. Циклограмму расплава снимали на платиновом, медном, серебряном и никелевом электродах [38]. Катодные потенциалы разложения электролита различны и имеют значения для платины, никеля, меди и серебра – 220, 500, 615 и 690 мВ соответственно. Величина «электрохимического окна» изменяется в зависимости от материала электрода ($Ni \Rightarrow Pt$), но достаточно большая для использования расплава на основе имидазола как растворителя для изучения электрохимического поведения депассиваторов. На фоне расплава «имидазол – NH_4Cl » при использовании платиновых электродов изучали поведение ионов серебра, которые вводили в расплав в виде $AgCl$ [32]. При малых скоростях наложения потенциала процесс протекает в диффузионном режиме, при больших скоростях наблюдается усложнение электродных процессов предшествующими химическими реакциями и контролируется образованием электроактивного комплекса [$AgCl_2$], который при восстановлении приводит к образованию чистого серебра. При добавлении карбамида к расплаву «имидазол – NH_4Cl » температуру процесса можно

снизить до 55 °С. Восстановление ионов серебра из данного расплава протекает необратимо до металла. Полученный осадок на платиновом катоде имеет мелкокристаллическую структуру.

При введении индола в расплав «имидазол – NH_4Cl » при соотношении компонентов: имидазол – 51,4, индол – 42,9, NH_4Cl – 5,7 мол % температуру эксперимента можно снизить до 32 °С.

Введение в этот же расплав NH_4BF_4 снижает температуру плавления расплава и позволяет снимать циклограммы при температуре 22 °С. Однако снижение температуры приводит к тому, что оба процесса (катодный и анодный) слабо выражены. Но при введении деполяризатора его электродная реакция четко фиксируется на обеих ветвях циклограммы.

Электрохимическое изучение поведения ниобия, титана, тантала и молибдена в низкотемпературных расплавах и установление их пассивации позволило разработать способы электрополирования ниобия, титана и тантала из карбамид-хлоридного расплава. Качество поверхности после электрообработки соответствовало требованиям, предъявляемым к полированной поверхности. Электрополирование молибдена проводили из ацетамид-хлоридного расплава [39], так как в карбамид-содержащем расплаве из-за высокой скорости растворения происходят значительные потери металла.

Прикладным использованием анодного растворения металлов в низкотемпературных расплавах является также процесс сульфидирования. Несмотря на то, что он осуществляется химико-термическим способом, растворение металлов имеет электрохимическую природу: при растворении образуется защитная пленка, являющаяся соединением металла с компонентом расплава.

Способ сульфидирования был разработан для уменьшения трения и износа деталей машин. В отечественной литературе первое сообщение о сульфидировании сделано Лившицем и др. [40]. Механизм процесса сводится к электрохимическому растворению и взаимодействию исследуемого металла с веществами, которые содержат серу: $NaSCN$, $KSCN$, $Na_2S_2O_3$, Na_2S , находящихся в расплавленном или порошкообразном состоянии при высоких температурах. Расплавы для высокотемпературного сульфидирования (400 °С и выше) позволяют получать на поверхности стальных и чугунных изделий слой сульфида железа большой толщины (до нескольких сотен микрон), однако вызывают изменение механических свойств и размеров изделий, которые обрабатываются. Во избежание изменения механических характеристик было предложено использование низкотемпературных (100...200 °С) расплавов. Были разработанные расплавы на основе карбамида и тиокарбамида (с добавлением дополнительно соединений, которые содержат серу) для сульфидирования чугуна, легированных сталей, нержавеющей стали, сплавов алюминия и хрома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roger R. D. Ionic Liquids as Solvent. Replacement in Industrial Scale Separations / R. D. Roger, A. E. Visser // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series. – 2003. – V. 18. – P. 25–27.
2. Welton T. Room Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis / T. Welton // Am. Chem. Sol. – 1999. – № 8. – P. 2071–2083.
3. Xiaheng Xn. The Electrochemistry of Gold in Glassy Carbon in $AlCl_3$ -1 Methyl 3 Ethylimidazolium Chloride / Xn Xiaheng, G. L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139. – P. 3103.
4. Oliver–Bourbigon H. Ionic Liquids. Perspectives for organic and catalytic reactions / H. Oliver–Bourbigon, L. Magna // Molten Salts [Ed. M Gaune–Escard]. – 2002. – № 75. – P. 2–15.

5. Туманова Н. Х. Анодное растворение, пассивация и способы электрохимического полирования Nb, Ta, Ti в низкотемпературных карбамид-галогенидных расплавах / Н. Х. Туманова // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 15, № 3. – С. 422–427.
6. Savovic J. Cobalt (II) chloride complex formation in acetamide – calcium nitrate tetrahydrate melts / J. Savovic, R. Nicolice, D. Veselinovic // Phys. Chem. 4th Intern. Conf. Fundam. Appl. Aspects. – 1998. – P. 636–638.
7. Understanding reactions in ionic liquids / [L. Crowhurst, N. Lancaster, J. Perez–Arlandis, T. Welton] // Proceeding of International Symposium on Ionic Liquids. – Carry Le Rouet (France), 2003. – P. 377–389.
8. Wilkes J. S. The Past, Present and Future of Ionic Liquids as Battery Electrolytes. Ionic Liquids as Solvent Replacement in Industrial Scale Separations / J. S. Wilkes // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series. – 2003. – V. 18. – P. 43–45.
9. Lewandowski A. Carbon double – layer capacitors based on ionic liquids as electrolytes / A. Lewandowski, M. Galinski // Abstracts NATO – Carbon Advanced Research Workshop and Conference. – Argonne, Illinois (USA), 2003. – P. 19.
10. Room Temperature Molten Fluorohydrogenates properties and Electrolyte Applications / R. Hagiwara, K. Matsumoto, T. Nohira [et al.] // Ibid. – P. 1011–1017.
11. Hurley F. H. Electrodeposition of Metals from fused Quarternary Ammonium salts / F. H. Hurley, T. P. Wier // J. Electrochem. Soc. – 1951. – V. 98. – P. 203.
12. Electrodeposition of Aluminium from the Aluminium Chloride – 1 – Methyl – 3 – Ethylimida-zolium Chloride Room Temperature Molten Salt + Benzene / Q. Liao, W. R. Pilner, G. Stewar, C. L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144, № 3. – P. 936–942.
13. Pither W. R. Electrodeposition of Metals from the Lewis Acidic Aluminium Chloride – 1 – Me-thyl – 3 – Ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt. / W. R. Pither, C. L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144, № 9. – P. 3095–3104.
14. Electrochemical Studies of Chromium (III) and Chromium (II) Chloride Complexes in Basic Aluminium Chloride – 1 Methyl – 3 – Ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salts / [J. Shin–Yu Lin, P. Y. Chen, I. W. Sun, C. L. Hussey] // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144, № 7. – P. 2388–2392.
15. Xu X. H. The Electrochemistry of Gold at Glassy Carbon in the Basic AlCl₃ – 1 Methyl – 3 Ethylimidazolium Chloride Molten Salts / X. H. Xu, C. L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139, № 11. – P. 3103–3108.
16. Xu X. H. The Electrochemistry of Mercury at Glassy Carbon and Tungsten Electrodes in the Aluminium Chloride – 1 Methyl – 3 Ethylimidazolium Chloride Molten Salt / X. H. Xu, C. L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V. 140, № 5. – P. 1226–1233.
17. Xu X. H. Electrodeposition of Silver on Metallic and Nonmetallic Electrodes from the Acidic Aluminium Chloride – 1 – Methyl – 3 – Ethylimidazolium Chloride Molten Salt / X. H. Xu, C. L. Hussey // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139, № 5. – P. 1295–1301.
18. Hussey C. L. Electrodissolution and Electrodeposition of Lead in an Acidic Room Temperature Chloroaluminate Molten Salt / C. L. Hussey, X. H. Xu // J. Electrochem. Soc. – 1991. – V. 138, № 7. – P. 1886–1890.
19. Electrochemical Applications of Ionic Liquids based on Choline Chloride / [A. P. Abboit, L. J. McKenzie, G. Capper, K. S. Ryder] // Proceedings of 7 ISMS Chemistry and Technology. – 2005. – V. 2. – P. 1007–1010.
20. Туманова Н. Х. Электрохимия тугоплавких металлов в ионных и ион-органических расплавах / Н. Х. Туманова, С. В. Девяткин, О. И. Бойко // Украинский химический журнал. – 2004. – Т. 70, № 7–8. – С. 78–84.
21. Electrochemical properties of AlCl₃ and TaCl₅ in low temperature melt / O. Bojko, V. Glushakov, N. Tumanova [et al.] // Proceeding of Euchem 2004 Molten Salts Conference, Jun. 20–25, 2004. – Poland, 2004. – P. 74.
22. Arenas M. F. Corrosion of steel in ionic liquids / M. F. Arenas, R. G. Reddy // J. of Mining and Metallurgy. – 2003. – V. 39, № 1–2. – P. 81–91.

23. Kamavaram V. Electrorefining of Aluminium alloy in ionic liquids at low temperatures / V. Kamavaram, D. Mantha, R. G. Reddy // J. of Mining and Metallurgy. – 2003. – V. 39, № 1–2. – P. 43–58.
24. Электрохимические свойства карбамид-галогенидных расплавов / Н. Х. Туманова, Е. А. Ба-бенков, С. И. Чернухин [и др.] // Украинский химический журнал. – 2000. – Т. 66, № 5. – С. 35–39.
25. Квантово-химическое моделирование и экспериментальное исследование процесса электролиза расплавленного карбамида / Н. Х. Туманова, В. Ю. Атаманюк, О. И. Бойко [и др.] // Вісник харківського національного університету. – 2005. – № 648. – Хімія. – Вип 12 (35). – С. 52–55.
26. Механізм електродних процесів у карбамидвмісних розплавах / Н. Х. Туманова, О. И. Бой-ко, В. Ю. Атаманюк [и др.] // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69, № 9. – С. 39–43.
27. Волков С. В. Методика исследования высокотемпературных электронных спектров поглощения расплавленных солей / С. В. Волков, Н. И. Буряк // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1971. – Т. 7, № 2. – С. 275–278.
28. Кочетова С. А. Особенности электрохимического поведения металлов с различной степенью пассивации в карбамид-хлоридном расплаве / С. А. Кочетова, Н. Х. Туманова // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 70–72.
29. Electrochemistry of niobium, tantalum and titanium in low-temperature carbamide-halide melts / N. Tumanova, O. Boyko, N. Buryak, S. Kochetova // Green Industrial Applications of Ionic Liquids: Kluwer Academic Publishers. [Printed in the Netherlands Eds. Rogers R.D. et al]. – 2003. – P. 335–352.
30. Электрохимическое поведение палладия в карбамид-хлоридном расплаве / [С. А. Кочето-ва, Е. А. Бабенков, Н. И. Буряк, Н. Х. Туманова] // Украинский химический журнал. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 53–55.
31. Электрохимия серебра в карбамид-хлоридном расплаве / С. А. Кочетова, А. В. Савчук, Л. В. Богданович [и др.] // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 11. – С. 41–43.
32. Осаждение гальванических покрытий платиной из низкотемпературного карбамид-хлоридного расплава / [Н. Х. Туманова, Л. В. Богданович, А. Б. Зеленкевич, Г. И. МIRONЮК] // Украинский химический журнал. – 1998. – Т. 64, № 3. – С. 33–37.
33. Туманова Н. Х. Электрохимические свойства Ti в карбамидсодержащих расплавах / Н. Х. Туманова, С. А. Кочетова, Н. И. Буряк // Расплавы. – 2001. – № 4. – С. 53–58
34. Электрохимия молибдена в низкотемпературных расплавах / [С. А. Кочетова, А. В. Сав-чук, Н. И. Буряк, Н. Х. Туманова] // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 7–10.
35. Электрохимия вольфрама в низкотемпературных карбамид-галогенидных расплавах / Н. Х. Туманова, С. А. Кочетова, Т. В. Трифонова [и др.] // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69, № 11. – С. 37–40.
36. Туманова Н. Х. Анодное растворение, пассивация и способы электрохимического полирования Nb, Ta, Ti в низкотемпературных карбамид-галогенидных расплавах / Н. Х. Туманова // Журн. приклад. химии. – 2002. – Т. 15, № 3. – С. 422–427.
37. Электрохимические свойства расплавов на основе ацетамида как электролитов-растворителей / Н. Х. Туманова, О. И. Бойко, Т. В. Трифонова [и др.] // Украинский химический журнал. – 2004. – Т. 70, № 11. – С. 52–55.
38. Electrochemistry of refractory metals in some ionic liquids / N. Tumanova, O. Boyko, S. Kochetova [et al.] // Proceeding of 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (MS7). – Toulouse (France), 2005. – P. 1023–1027.
39. Деклараційний патент України на корисну модель № 8473. Електрохімічний спосіб одержання порошку паладію / [Н. Х. Туманова, Л. В. Богданович, С. А. Кочетова, М. І. Буряк]. – 2005.
40. Лившиц Я. Г. Влияние сульфидирования на стойкость инструмента и износостойкость деталей машин / Я. Г. Лившиц, Ф. З. Скворцов, А. Тирацун // Сельхозмашина. – 1957. – № 7. – С. 29–30.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2011 р.
Рецензент, проф. О.А. Крупа