

А.В. Савчук ⁽¹⁾, мл. научн. сотрудник

С.А. Кочетова ⁽¹⁾, научн. сотрудник, к.х.н.

Н.И. Буряк ⁽¹⁾, ст. научн. сотрудник, к.х.н.

В.В. Малышев ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ(Rh, Ir, Ru) В ЛЕГКОПЛАВКИХ ИОН-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

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

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

Вивчено електродні процеси розчинення металів платинової групи (*Rh, Ir, Ru*) в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду, ацетаміду, імідазолу та тіокарбаміду. Електрохімічне розчинення металів у розплавах супроводжується пасивацією, що призводить до утворення аміачних комплексів, які є електроактивними та розряджаються за одну стадію необоротно до металу. Під час стаціонарного електролізу метали осідають у вигляді дрібнокристалічних гальванічних покриття.

Изучены электродные процессы растворения металлов платиновой группы (*Rh, Ir, Ru*) в низкотемпературных расплавах на основе карбамида, ацетамида, имидазола и тиокарбамида. Электрохимическое растворение металлов в расплавах сопровождается пассивацией, что приводит к образованию аммиачных комплексов, которые электроактивны и разряжаются за одну стадию необратимо до металла. При стационарном электролизе металлы осаждаются в виде мелкокристаллических гальванических покрытий.

Введение. Благодаря тому, что металлы платиновой группы отличаются целым рядом свойств, таких как высокая коррозионная стойкость, жаростойкость, каталитические свойства и другие, их широко применяют во многих отраслях науки и техники. В связи с дефицитом и дороговизной данных металлов чаще используют их покрытия на других основах. Существуют разные методы получения благородных металлов из различных электролитов. Способы получения благородных металлов из водных электролитов сложны в аппаратном оформлении, многостадийны, длительны во времени. Полученные осадки платиновых металлов очень тонки (больше похожи на пленку), хрупки и имеют большое внутреннее напряжение, а применяемые электролиты часто токсичны. Наиболее положительные результаты были получены при электролизе высокотемпературных расплавленных солей (цианидных и хлоридных). В обзоре [1] приводятся результаты исследования электрохимического поведения платины, рублидия, родия, иридия и рутения в хлоридных расплавах состава *K, Na, Cs/Cl*, плавящихся при температуре 480 °С. Из данного электролита путем электролиза были получены осадки всех металлов и некоторых сплавов в виде гальванических покрытий. Однако во всех случаях осадки имели дендритообразный характер, для наращивания определенной толщины покрытия процесс электролиза прерывали, полученные покрытия полировали либо электрохимическим, либо механическим методом, а затем снова проводили процесс осаждения металла [2]. Было высказано предположение, что дендритообразование при получении гальванических покрытий обусловлено тем, что процесс осаждения металлов ведут при температурах, превышающих температуру их рекристаллизации (~ 300 °С).

Постановка задачи. Целью настоящего исследования является установление основных закономерностей поведения благородных металлов – родия (*Rh*), иридия (*Ir*) и рутения (*Ru*) в низкотемпературных расплавах на основе карбамида, ацетамида, имидазола и тиокарбамида, а также определение возможности осаждения мелкокристаллических гальванических покрытий макро- и наноструктуры.

Методика эксперимента. Изучение электрохимического поведения родия, иридия и рутения в исследуемых расплавах осуществляли методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата ПИ 50-1.1 с задающим программатором ПР-8 в широком интервале скоростей наложения напряжения (от 0,01 до 0,5 В/с). Зависимость тока от потенциала регистрировали при помощи двухкоординатного самопишущего прибора типа НЗ0712. Исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке согласно трехэлектродной схеме, где в качестве рабочего электрода использовали платину (для изучения электрохимических свойств рутения) или исследуемый металл (с рабочей поверхностью родиевого электрода $(1...2) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ и иридиевого электрода $4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$). В качестве вспомогательного электрода применяли платину ($3,12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$), а электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Все электроды погружали в кварцевый стакан с расплавленным электролитом, который размещали на дне кварцевой ячейки. Ионы соответствующих металлов вводили в расплав анодным или химическим растворением солей соответствующих металлов. Все компоненты растворителей (карбамид, ацетамид, имидазол, тиокарбамид, NH_4Cl , а также хлориды родия, иридия и рутения) были высушены в вакууме при температуре 70...80 °С. Конструкция данной ячейки позволяла проводить электрохимические исследования, как на воздухе, так и в инертной атмосфере очищенного аргона.

Состав и структуру комплексных соединений в процессе анодного растворения металла в широком диапазоне плотности тока определяли методом электронной спектроскопии на приборе «Specord UV-VIS». Быстроохлажденные расплавы исследовали методом ИК-спектроскопии на устройстве «Specord-M80». Морфологию и структуру полученных осадков изучали с использованием растрового электронного микроскопа РЕМ-101. При помощи рентгенофазового метода (ДРОН-3) определяли состав осажденных гальванопокрытий.

Результаты исследований и обсуждение. Низкотемпературные расплавы на основе карбамида, ацетамида, имидазола и тиокарбамида могут быть использованы в качестве растворителей для исследования электрохимических свойств родия, иридия и рутения. Из-за низкой электропроводности индивидуальных органических соединений для исследования механизма и кинетики электродных процессов использовали их смеси с NH_4Cl . При электролизе имидазолсодержащих расплавов зафиксировали электрохимическое окисление имидазола, а в расплавах, которые содержат тиокарбамид, при длительном электролизе наблюдали термическое разложение электролита, что в целом не мешает исследованию электрохимических свойств металлов, но эти электролиты не могут быть рекомендованы для осаждения гальванических покрытий, потому что продукты их разложения загрязняют катодный осадок.

В результате эксперимента было установлено, что при анодном растворении всех металлов в большинстве исследованных систем наблюдаются затруднения, которые отображаются появлением пассивационного максимума или предельного

тока на анодной ветви циклограммы, обусловленные появлением на поверхности анода трудно растворимой пленки, которая не препятствует растворению металла, но лимитирует его скорость. Наибольшие пассивационные эффекты наблюдали при электрохимическом растворении иридия: скорость растворения данного металла минимальна. Растворимость хлоридов металлов уменьшается в ряду $Ru > Rh > Ir$. Такой ряд сохраняется во всех исследуемых расплавах.

Методами спектроскопических исследований, а также в результате сравнения экспериментально полученных данных с литературными, было показано, что при растворении родия, иридия и рутения во всех расплавах металлы переходят в расплав в виде трехвалентных ионов, которые образуют с компонентами расплавов аммиачные комплексные соединения типа $[Me(NH_3)_6]Cl_3$, где $Me = Rh, Ir, Ru$, кроме тиокарбамидных, в которых образуются комплексы типа $[Me(Thio)_6]$.

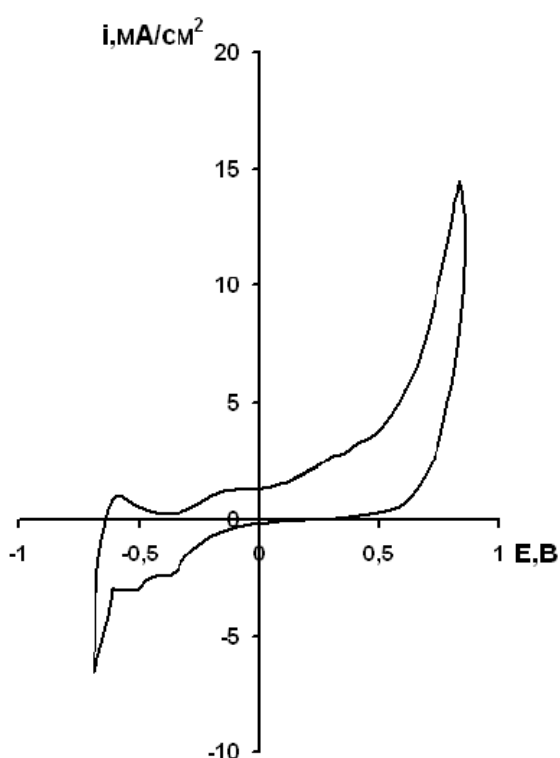


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперограмма родиевого электрода в расплаве карбамид- NH_4Cl , $V_{пол} = 0,1$ В/с, $t_{раб} = 120$ °С

Сравнение стационарных потенциалов в карбамид-, ацетамид- и тиокарбамид- содержащих расплавах показывает, что наиболее положительный потенциал имеет иридий, а самый отрицательный - родий в ряду $Ir \Rightarrow Ru \Rightarrow Rh$ (рис. 1-3). Расчет кинетических параметров проводили согласно критериям для необратимых нестационарных процессов [3]. Разряд ионов $Me(III)$ во всех системах происходит в диффузионном режиме, с разной степенью необратимости, в одну стадию до металла. Коэффициенты диффузии родия и рутения находятся в пределах $(1...9) \cdot 10^{-6}$ см²/с, коэффициенты диффузии иридия имеют значения на порядок ниже. Константа скорости катодных реакций родия и рутения уменьшается на порядок при переходе от карбамидного расплава ($2 \cdot 10^{-4}$ см/с) к ацетамидному $[(4...6) \cdot 10^{-5}$ см/с], а для иридия во всех расплавах находятся в

пределах $(3...5) \cdot 10^{-6}$ см/с. Все четыре электролита могут быть использованы для изучения электрохимического поведения металлов, но для осаждения гальванопокрытий были выбраны карбамид- и ацетамидсодержащий расплавы. Этот выбор был обусловлен тем, что имидазольный и тиокарбамидный расплавы термически и электрохимически нестабильны, продукты их разложения загрязняют покрытия. Электролиз карбамидных и ацетамидных расплавов проводили в открытой ванне в режиме гальваностат для родия и иридия с растворимым металлическим анодом, а для осаждения рутениевых покрытий использовали расплавы, которые содержали хлорид рутения с платиновым анодом. Для повышения концентрации ионов в расплавах растворяли хлориды соответствующих металлов.

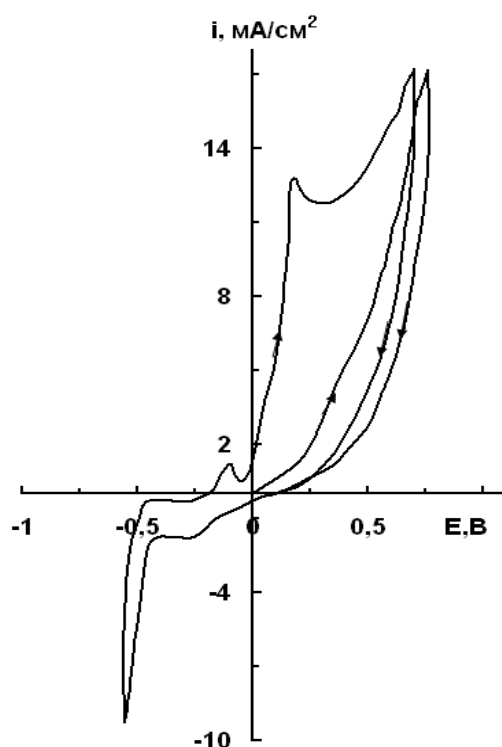


Рисунок 2 – Циклическая вольтамперограмма иридиевого электрода в расплаве карбамид- NH_4Cl , $V_{\text{пол.}} = 0,1$ В/с, $t_{\text{раб}} = 120$ °С

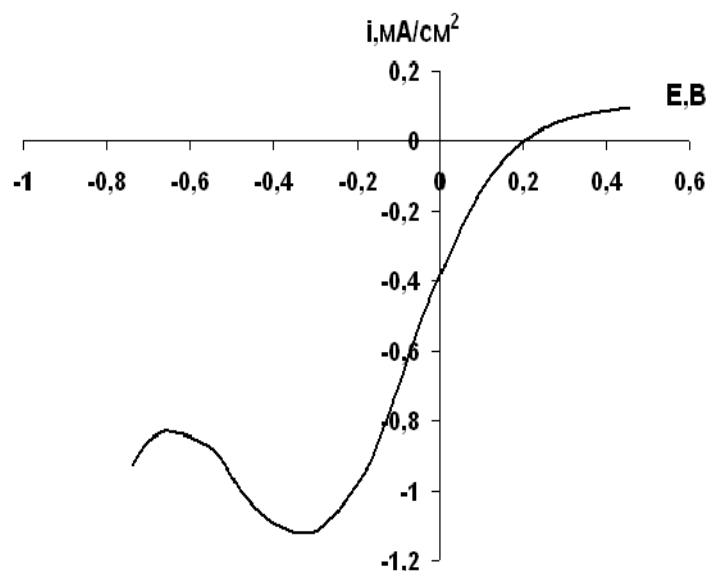


Рисунок 3 – Катодная вольтамперограмма платинового электрода в расплаве карбамид- NH_4Cl - RuCl_3 ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) $V_{\text{пол}} = 0,1$ В/с, $t_{\text{раб}} = 120$ °С

При электролизе низкотемпературных расплавов (температура ≤ 180 °С), рабочая температура процесса в которых не превышает температуру рекристаллизации металлов, можно избежать дендритообразования и получить мелкокристаллические гальванические осадки металлов. Качественные покрытия с максимальной толщиной до 6,2; 4,6 и 12 мкм соответственно для родия, иридия и рутения получены при электролизе карбамид-хлоридного расплава с добавлением растворимых хлоридов металлов. Для получения иридиевого покрытия толщиной 4,6 мкм из-за низкой концентрации ионов иридия в расплаве плотность тока и время электролиза были увеличены по сравнению с родием и рутением. Размерность частиц, полученных при электролизе карбамид-хлоридного расплава, находится в пределах 200...500 нм. Аналогично изменяется толщина металлического осадка при электролизе ацетамидного расплава, она составляет 6,8, 4,6 и 12 мкм для родия, иридия и рутения соответственно. Условия электролиза (плотность тока и время) были также максимальными для иридия. Размер частиц осажденных металлов составляет 50...400 нм, что меньше, чем у покрытий, полученных из карбамидного расплава. При осаждении металлов из ацетамидсодержащего расплава для улучшения качества покрытия (появления блеска) добавляли дибензо-18 краун-6 (при осаждении родия) и трилон-Б при осаждении рутения. Все полученные покрытия мелкокристаллические, полублестящие, хорошо сцепленные с основой.

Заключение

Изучено электрохимическое поведение металлов платиновой группы (*Rh*, *Ir*, *Ru*) в низкотемпературных ион-органических расплавах на основе карбамида, ацетамида, имидазола, тиокарбамида. Электрохимическое растворение указанных металлов в исследуемых расплавах сопровождается пассивацией с образованием аммиачных комплексов, которые являются электроактивными и разряжаются в диффузионном режиме в одну стадию необратимо до металла. При проведении стационарного электролиза расплавов на основе карбамида и ацетамида осажжены мелкокристаллические гальванические покрытия *Rh*, *Ir*, *Ru*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saltykova, N. A.* Electrodeposition of platinum metals and alloys from chloride melts [Text] / N. A. Saltykova // Journal of Mining and Metallurgy. – 2003. – Vol. 39. – (1-2) B. – P. 201-208.
2. *Салтыкова, Н. А.* Электролитическое рафинирование платины и ее сплавов в расплавленных солях [Текст] / Н. А. Салтыкова, В. Е. Барабошкин // Высокочистые вещества. – 1994. – № 3. – С. 84-89.
3. *Галюс, З.* Теоретические основы электрохимического анализа [Текст] : пер. с польского. – М. : Мир, 1974. – 552 с. – Библиогр. : с. 549-551.

Стаття надійшла до редакції 06.11.2011 р.
Рецензент, проф. О.А. Крупа