

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

А.В. Савчук ⁽¹⁾, мл. научн. сотрудник

Т.Н. Гладкая ⁽²⁾, доцент, к.т.н.

В.В. Малышев ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ

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

⁽²⁾ *Университет «Украина», г. Киев*

Досліджено електрохімічну поведінку золота в низькотемпературних іон-органічних евтектичних розплавлених системах «карбамід-хлорид амонію» та «ацетамід-хлорид амонію». У досліджуваних розплавах золото анодно розчиняється без пасиваційних обмежень, при цьому в карбамідному розплаві утворюються хлоридні комплекси, в ацетамідному – аміачні комплексні сполуки $Au(III)$, які є електроактивними та відновлюються на катоді у дві стадії до металу. З даних розплавів осаджено дрібнокристалічні гальванічні покриття золотом, товщиною 3...7 мкм з розміром окремих частинок від 50 до 300 нм, які добре зчеплені з підкладкою.

Исследовано электрохимическое поведение золота в низкотемпературных ион-органических эвтектических расплавленных системах «карбамид-хлорид аммония» и «ацетамид-хлорид аммония». В исследуемых расплавах золото анодно растворяется без пассивационных ограничений, при этом в карбамидном расплаве образуются хлоридные комплексы, в ацетамидном – аммиачные комплексные соединения $Au(III)$, которые являются электроактивными и восстанавливаются на катоде в две стадии до металла. Из данных расплавов осаждены мелкокристаллические гальванические покрытия золотом толщиной 3...7 мкм с размером отдельных частичек от 50 до 300 нм, хорошо сцепленные с подложкой.

Введение. Золото обладает целым рядом уникальных свойств, благодаря чему его широко используют в различных отраслях современной техники: электронике, технике связи, космической и авиационной технике, химии и др. Золото является наиболее стойким среди металлов к влиянию агрессивных сред, по электро- и теплопроводности уступает лишь серебру и меди. В сплавах золото обладает каталитическими свойствами.

Очень перспективным является использование электрохимических методов получения благородных металлов, в частности золота, так как при помощи этих методов возможно реализовать процессы, которые сложно осуществить другими методами. Электрохимическими процессами можно управлять целенаправленно, их осуществление требует значительно меньших затрат химических реактивов. При этом практическое использование расплавленных солей имеет ряд преимуществ по сравнению с другими электролитами: отсутствие растворителя, возможность получения всех металлов электрохимическим способом, высокие скорости процесса. Однако их использование имеет ряд недостатков, обусловленных высокими температурами, гигроскопичностью и необходимостью

использования инертной атмосферы, агрессивностью расплавов, сложностью аппаратного оформления. Использование средне- и низкотемпературных расплавов позволяет сохранить преимущества, присущие расплавленным средам, и устранить целый ряд технологических проблем, связанных с высокими температурами процессов. Особое значение имеет снижение температуры для гальванотехники, так как позволяет обеспечить стабильность механических свойств подложки, которая нарушается, как например, для сталей при проведении электролиза при температурах выше 500 °С.

Ранее нами были исследованы свойства низкотемпературных расплавов на основе карбамида и ацетамида [1,2]: изучены механизмы электродных процессов в расплавленных индивидуальных карбамиде и ацетамиде на инертных электродах, установлены механизмы процессов, протекающих при электролизе эвтектических расплавленных смесей «карбамид-хлорид аммония» и «ацетамид-хлорид аммония», определены продукты электродных реакций. На основе полученных результатов было установлено, что карбамидные и ацетамидные ион-органические расплавы экологически безопасны, стабильны, имеют невысокую температуру плавления, в присутствии хлоридов аммония их электропроводность значительно повышается, они имеют достаточно широкое «электрохимическое окно», являются растворителями для солей тугоплавких и благородных металлов и могут служить фоном для проведения электрохимических исследований. В наших ранних работах расплавы на основе карбамида и ацетамида были использованы для исследования электрохимического поведения и катодного осаждения в виде порошков или гальванопокрытий ряда благородных металлов: платины [2,3], палладия [3], родия [4], рутения [5] и иридия [5].

Постановка задачи. Цель данной работы – исследование электрохимического поведения золота в карбамид-хлоридном и ацетамид-хлоридном расплавах, а также выбор оптимального состава электролита и условий электролиза для получения гальванических покрытий золотом.

Экспериментальная часть. Для исследования электрохимического поведения золота в низкотемпературных расплавах использовали метод циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. В качестве анода использовали металлическую золотую проволоку, вспомогательным электродом служила платиновая проволока. В качестве электрода сравнения применяли полуэлемент Ag/Ag^+ . Исследования проводили в атмосфере аргона при температуре 120...130 °С в расплаве на основе карбамида и при температуре 80 °С в ацетамид-хлоридном расплаве.

Для исследования состояния ионов после электрохимического растворения металла в расплавах, определения структуры и состава комплексных соединений, образовавшихся в расплаве во время электрохимического растворения металла, использовали спектроскопические методы: метод электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) во время электролиза (Specord UV/VIS) и ИК-спектроскопию расплавов, которые затвердевают после электролиза (Specord M-80). Состав полученных металлических осадков определяли рентгенофазовым методом (ДРОН-3), а структуру осадков – с помощью электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение.

Исследование электрохимического поведения золота в расплаве «карбамид-хлорид аммония». Исследование электрохимического поведения золота проводили в низкотемпературной ион-органической эвтектической расплавленной смеси

«карбамид-хлорид аммония» (16,8 мол. %). Индивидуальный расплавленный карбамид не использовали, поскольку он, по сравнению с расплавом «карбамид-хлорид аммония», имеет низкую электропроводность, что затрудняет интерпретацию полученных экспериментальных данных – поляризационные зависимости плохо выражены и неинформативны. При этом даже в расплавленном карбамиде наблюдается анодное растворение золотого электрода.

В расплаве «карбамид-хлорид аммония» растворение золотого анода происходит без пассивационных ограничений с достаточно высокой скоростью ($5,5 \cdot 10^{-5}$ г/мин) (рис. 1). Согласно данным гравиметрии, проведенной при потенциостатическом электролизе в анодной области потенциалов, электрохимическое растворение металла происходит с образованием в расплаве ионов трехвалентного золота. Для подтверждения этих результатов и получения данных о составе и структуре комплекса, образующегося при анодном растворении золота в расплаве, были сняты электронные спектры поглощения и инфракрасные спектры. Электронные спектры поглощения снимали во время анодного растворения золота в карбамид-хлоридном расплаве. Благодаря высокой скорости растворения металла в расплаве практически сразу (2... 3 мин) после начала съемки ЭСП наблюдается сдвиг полосы переноса заряда по сравнению с фоном. При этом на электронных спектрах были зафиксированы максимумы при 26000 и 22000 см^{-1} (рис. 2).

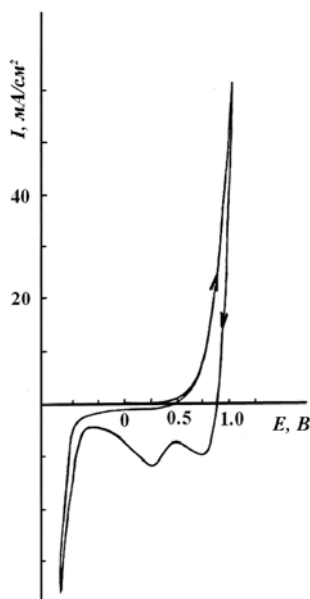


Рисунок 1 - Циклическая вольтамперограмма золотого электрода в расплаве «карбамид-хлорид аммония» при $T = 120^\circ\text{C}$, $V_p - 0.1 \text{ В/с}$

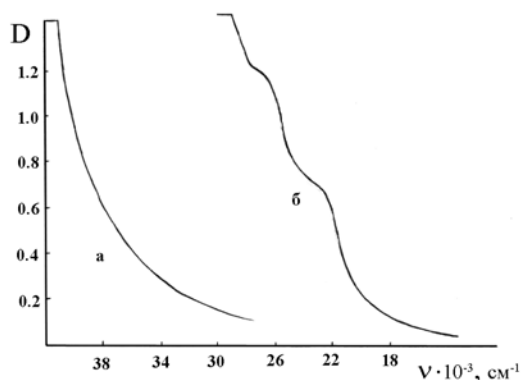


Рисунок 2 – Электронные спектры поглощения, снятые во время анодного растворения золотого

электрода в расплаве «карбамид-хлорид аммония»: а - кривая, снятая в фоновом электролите, б - кривая после электрохимического растворения металла в расплаве

Для интерпретации полученных данных были сняты ЭСП при химическом растворении комплексной соли золота $KAuCl_4$ в 12 N растворе соляной кислоты. На полученных электронных спектрах поглощения зафиксированы четкие максимумы при 31600, 26000 та 22000 $см^{-1}$, значение которых совпадает с литературными данными для хлоридных комплексов $Au(III)$ [6,7]. В связи с этим можно сделать вывод, что при анодном растворении золота в расплаве «карбамид-хлорид аммония» также образуются хлоридные комплексы $Au(III)$, так как в данном расплаве фиксируются полосы переноса заряда с максимумами при тех же значениях, что и в модельном электролите. Максимум при 31600 $см^{-1}$ не был зафиксирован, что может быть связано с высокой скоростью растворения металла и, соответственно, очень быстрым сдвигом полосы переноса заряда в длинноволновую область.

Для подтверждения образования хлоридного комплекса $Au(III)$ во время анодного растворения золотого электрода в карбамид-хлоридном расплаве были сняты ИК спектры быстро охлажденного после проведения электролиза карбамид-хлоридного расплава, которые зафиксировали появление сигнала при 350 $см^{-1}$, отсутствующего в фоновом электролите. Данный сигнал соответствует связи «золото-хлор» – зафиксировано $Auν_6(ν_d Au-Cl)$. Таким образом, результаты ЭСП и ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что при анодном растворении золота в расплаве «карбамид-хлорид аммония» образуются плоскокватратные комплексы $[AuCl_4]^-$.

Разряд хлоридных комплексов $Au(III)$ протекает ступенчато, через образование ионов $Au(I)$, до металла (рис. 1). Циклические вольтамперограммы снимали при различных скоростях развертки потенциала. Увеличение скорости приводит к росту значений токов пиков. На основе полученных экспериментальных данных были проанализированы основные диагностические критерии $i_p/V^{0,5} = f(V^{0,5})$, а также зависимость $i_p = f(V^{0,5})$. Расчет критериев обратимости катодного процесса [8] указывает на то, что процесс протекает в диффузионном режиме, однако является необратимым.

На платиновом и молибденовом катодах при проведении потенциостатического электролиза в катодной области потенциалов был осажден металлический осадок черно-коричневого цвета толщиной 3...4 мкм с размером частиц 50...100 нм, хорошо сцепленный с подложкой. При этом в объеме расплава наблюдается образование желто-коричневых частичек, которые со временем коагулируются на дне электролизера. Это связано с высокой скоростью растворения золота в исследуемом расплаве, которая превышает скорость осаждения металла на катоде. Рассчитанный выход по току составляет 30...40 %.

Также были сняты циклические вольтамперограммы на инертных электродах в карбамид-хлоридном расплаве, содержащем комплексную соль $KAuCl_4$. Полученные циклические зависимости идентичны цикловольтамперограммам карбамид-хлорид-ного расплава с золотым растворимым анодом, что указывает на идентичность механизмов и кинетики электродных процессов в обоих случаях. При проведении потенциостатического электролиза при потенциале катодного пика на катоде осаждается металлическое покрытие темно-желтого цвета, которое, согласно данным рентгенофазового анализа, является чистым золотом. Толщина покрытия зависит от количества введенной в расплав соли $KAuCl_4$ и достигает 4 мкм.

Исследование электрохимического поведения золота в расплаве «ацетамид-хлорид аммония». Для снижения рабочей температуры, а также энергозатрат при проведении электролиза, использовали расплав «ацетамид-хлорид аммония», целесообразность применения которого для исследования электрохимического поведения благородных металлов была показана ранее.

Электрохимическое растворение золотого электрода в расплаве «ацетамид-хлорид аммония» протекает без ограничений, пассивационные волны на цикловольтамперограммах в анодной области потенциалов не наблюдаются (рис. 3). Потенциостатический электролиз при потенциале анодного растворения металла позволил провести гравиметрические расчеты и определить, что степень окисления золота после его анодного растворения в расплаве составляет +3, скорость растворения металла очень высокая ($2,5 \cdot 10^{-4}$ г/мин).

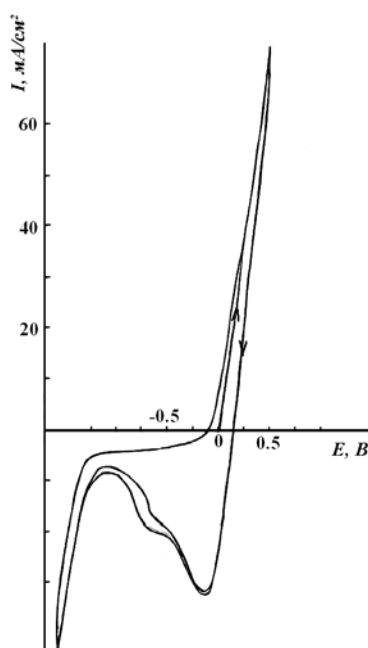


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма золотого электрода в расплаве «ацетамид-хлорид аммония» при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_p = 0.1\text{ В/с}$

Для подтверждения образования в расплаве ионов $Au(III)$ и определения состава и структуры комплексных соединений золота использовали спектроскопические методы исследования. К сожалению, получить электронные спектры поглощения ни во время электрохимического растворения металла в расплаве, ни после анодного растворения золота не представлялось возможным, поскольку во время электролиза расплав «ацетамид-хлорид аммония» становится непрозрачным. Для получения информации касательно структуры электролита был снят ИК спектр быстро охлажденного расплава «ацетамид-хлорид аммония», в котором предварительно на протяжении одного часа анодно растворяли золотой электрод. Согласно данным ИК-спектроскопии, при анодном растворении золота в исследуемом расплаве происходит образование аммиачных комплексов золота, о чем свидетельствует появление следующих сигналов на ИК-спектрах: ν_{NH_3} при 3400 см^{-1} , $\delta_{d(NH_3)}$ при 1620 см^{-1} , $\delta_{s(NH_3)}$ при 1360 см^{-1} , $\rho_{r(NH_3)}$ при 730 см^{-1} и сигнал при 470 см^{-1} , соответствующий образованию связи $Au-N$ [6,7], которые отсутствуют в фоновом расплаве-электролите.

Таким образом, базирываясь на данных гравиметрии и инфракрасной спектроскопии, а также согласно литературным данным [6,7], можно считать, что при анодном растворении золота в ацетамид-хлоридном расплаве происходит образование октаэдрических аммиачных комплексов золота типа $[Au(NH_3)_6]^{3-}$.

Данные комплексные соединения $Au(III)$ являются электроактивными, их разряд наблюдается при катодной поляризации золотого электрода (рис. 3). Восстановление $Au(III)$ до металла происходит в две стадии, как и в карбамид-хлоридном расплаве. Сначала вторая волна восстановления, отвечающая процессу $Au(I) \Rightarrow Au(0)$ не очень четко выражена, но со временем, после нескольких циклирования, она становится более четкой (рис. 3). Циклические вольтамперограммы в ацетамид-хлоридном расплаве снимали при разных скоростях наложения потенциала. Подобно карбамид-хлоридному расплаву, при увеличении скорости развертки потенциала возрастают значения токов катодных пиков. Базирываясь на построенных зависимостях диагностического критерия $i_p/V^{0.5} = f(V^{0.5})$, а также $i_p = f(V^{0.5})$ сделан вывод о том, что процесс восстановления металла протекает в диффузионном режиме [8], однако необратимо.

Потенциостатический электролиз расплава «ацетамид-хлорид аммония» с золотым анодом при потенциале второй катодной волны позволил получить гальваническое покрытие золотом на платиновой подложке характерного желтого цвета. Осажденное покрытие – мелкокристаллическое, его толщина достигает 5...7 мкм, размер частиц – 200...300 нм, хорошо сцеплено с подложкой. Выход по току золота составляет 60...70 %.

Заключение.

Исследование электрохимического поведения золота в низкотемпературных ион-органических эвтектических расплавленных системах «карбамид-хлорид аммония» и «ацетамид-хлорид аммония» показало, что золото анодно растворяется без пассивационных ограничений, при этом в карбамидном расплаве образуются хлоридные комплексы, в ацетамидном – аммиачные комплексные соединения $Au(III)$, которые электроактивны и восстанавливаются на катоде в две стадии до металла. Осаждены мелкокристаллические гальванические покрытия золотом толщиной 3...7 мкм с размером отдельных частичек от 50 до 300 нм, хорошо сцепленные с подложкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрохимические свойства низкотемпературных расплавов на основе карбамида и ацетамида, содержащих соединения тугоплавких и благородных металлов / Н. Х. Туманова, А. В. Савчук, С. А. Кочетова, Н. И. Буряк // Сб. докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – 2007. – Т. 1. – С. 130-133.
2. Туманова, Н. Х. Дослідження процесів електроосадження Pt, Pd, Rh у вигляді порошків чи гальванічних покриттів з низькотемпературних розплавів на основі карбаміду, ацетаміду, імідазолу / Н. Х. Туманова, С. А. Кочетова, А. В. Савчук // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 399-400. – С. 52-54.
3. Буряк, М. І. Синтез нанокомпозитів паладію та платини на металевих і оксидних поверхнях із ацетамід-хлоридних розплавів та органічних розчинників / М. І. Буряк, С. А. Кочетова, С. В. Волков // Український хімічний журнал. – 2010. – Т. 76, № 2. – С. 67-71.
4. Комплексоутворення йонів родію в розплаві на основі карбаміду в електрохімічних процесах / А. В. Савчук, С. А. Кочетова, М. І. Буряк, Н. Х. Туманова // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 5. – С. 35-38.

5. *Savchuk, A. V.* Electrochemical action of iridium and ruthenium in low temperature molten electrolytes / A. V. Savchuk, N. Kh. Tumanova, V. V. Malyshev // Chemistry of the Metals and Alloys. – 2010. – Vol. 3. – Pp. 42-48.
6. *Ливер, Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер. – М. : Мир, 1987. – Ч. 1. – 494 с. - Библиогр. : с. 487-491. – Ч. 2. – 444 с. – Библиогр. : с. 439-442.
7. *Накомото, К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накомото. – М. : Мир, 1991. – 536 с. - Библиогр. : с. 532-536. – ISBN 5-03-001749-6.
8. *Галюс, З.* Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М. : Мир, 1974. – 552 с. – Библиогр. : с. 547-552.

Стаття надійшла до редакції 30.03.2012

р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов