

лімітується дифузією йонів, що відновлюються, до поверхні електрода та реакцією переходу.

SUMMARY. The kinetic parameters, diffusion activation energy W_d and activation energy W_o of electroreduction of bis-iminodiacetate complexes of palladium (II) from electrolyte containing excess free ligand have been determined. The transfer reaction activation energy value W_t has been estimated. It has been found that the rate of electrode process is controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by transfer reaction.

1. Горбачев С.В. // Тр. IV Всесоюз. совещ. по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 61—71.
2. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.И., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
3. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. -Л.: Госхимиздат, 1963.
4. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Новикова Л.С. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 6. -С. 604—610.
5. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—106.
7. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 399—400. -С. 15—17.
8. Городыский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
9. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.

10. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
12. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1497—1502.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12, № 35. -С. 277—280.
14. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
16. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. изобрет. 1972. -№ 1.
17. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
18. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 56—61.
19. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.
20. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
21. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
22. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
23. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городыский А.В. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 501—506.

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

Поступила 05.12.2009

УДК 541.138 + 541.135.3

С.А. Кочетова, А.В. Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЗОЛОТА В РОЗПЛАВЛЕНІЙ СУМІШІ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$

Досліджено електрохімічну поведінку золота в низькотемпературній йон-органічній евтектичній розплавленій суміші карбамід— NH_4Cl . У даному розплаві золото анодно розчинюється без пасиваційних обмежень, при цьому відбувається утворення хлоридних комплексів $\text{Au}(\text{III})$, які є електроактивними та відновлюються на катоді у дві стадії до металу. З карбамід-хлоридного розплаву було осаджено гальванічне покриття золотом, дрібнокристалічне, добре зчеплене з основою, товщиною 3—4 мкм, з розміром окремих часток 50—100 нм.

ВСТУП. Золоту притаманний цілий ряд унікальних властивостей, завдяки чому його широко використовують у найважливіших галузях сучас-

ної техніки — електроніці, техніці зв'язку, космічній та авіаційній техніці, хімії та інш. Золото є найбільш стійким поміж інших металів до впли-

© С.А. Кочетова, А.В. Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова, 2010

ву агресивних середовищ, по електро- та тепло-провідності поступається лише сріблу та міді, воно є дуже технологічним, добре спаюється і зварюється під тиском, у стопах має каталітичні властивості.

З аналізу літературних джерел випливає, що застосування електрохімічних методів одержання благородних металів, зокрема золота, є перспективним, тому що ці методи дають змогу реалізувати процеси, які важко втілити за допомогою інших. Електрохімічні процеси можуть бути цілеспрямовано керовані та потребують значно менших витрат хімічних реактивів. При цьому практичне використання розплавлених солей як реакційного середовища має низку переваг порівняно з іншими електролітними середовищами — відсутність розчинника, можливість одержувати всі метали електрохімічним способом, високі швидкості процесу. Але їх застосування має також ряд хиб, обумовлених високими температурами, гігроскопічністю та необхідністю створення інертної атмосфери, агресивністю розплавів, складністю апаратурного оформлення. Використання середньо- та низькотемпературних розплавів дозволяє зберегти переваги, що властиві розплавленим середовищам, та усунути цілий ряд технологічних проблем, пов'язаних з високими температурами процесів. Особливе значення має зниження температури для гальванотехніки, оскільки дозволяє забезпечити стабільність механічних властивостей основи, що порушуються, як, наприклад, для сталей при проведенні електролізу при температурах вище 500 °С.

При проведенні попередніх досліджень нами було ретельно визначено властивості низькотемпературних розплавів на основі карбаміду [1]: вивчено механізми електродних процесів у розплавленому індивідуальному карбаміді на інертних електродах, встановлено механізми процесів, що відбуваються при електролізі евтектичної розплавленої суміші карбамід— NH_4Cl , визначені продукти електродних реакцій. На основі отриманих даних було встановлено, що карбамідні йон-органічні розплави екологічно безпечні, стабільні, мають невисоку температуру плавлення, в присутності хлоридів амонію їх електропровідність значно підвищується, вони мають досить широке “електрохімічне вікно”, є розчинниками для солей тугоплавких і благородних металів та можуть служити фоном для проведення електрохімічних досліджень. У наших попередніх ро-

ботах розплави на основі карбаміду були використані для дослідження електрохімічної поведінки ряду благородних металів (Pt, Pd, Rh, Ir, Ag) та їх катодного осадження у вигляді порошоків чи гальванопокриттів макро- і наноструктури [2].

Мета даної роботи — дослідження електрохімічної поведінки золота в карбамід-хлоридному розплаві та вибір оптимального складу електроліту й умов електролізу для одержання гальванічних покриттів Au.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для вивчення електрохімічної поведінки золота в низькотемпературному розплаві було використано метод циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості анода застосовували металевий золотий дріт, допоміжного електрода — платиновий дріт, електродом порівняння служив напівелемент Ag/Ag^+ (0.07 моль/кг AgNO_3 у розплаві карбамід— NH_4NO_3 (16 % мол.). Дослідження проводили в атмосфері аргону при температурі 120—130 °С.

Для визначення стану йонів після електрохімічного розчинення металу, встановлення структури та складу комплексних сполук, які утворилися в розплаві під час електрохімічного розчинення металу, використовували спектроскопічні методи: електронну спектроскопію поглинання під час електролізу (Specord UV/VIS) та ІЧ-спектроскопію затверділих після електролізу розплавів (Specord M-80).

Катодні осади, що були отримані електролізом, аналізували за допомогою рентгенофазового аналізу (ДРОН-3) та методом електронної мікроскопії (РЕМ-101).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження електрохімічної поведінки Au проводили в низькотемпературній йон-органічній евтектичній розплавленій суміші карбамід— NH_4Cl (16.8 % мол.). Індивідуальний розплавлений карбамід не використовували, тому що він, порівняно з розплавом карбамід— NH_4Cl , має низьку електропровідність, що ускладнює інтерпретацію одержаних експериментальних даних — поляризаційні залежності погано виражені та неінформативні. Проте навіть у розплавленому карбаміді спостерігається анодне розчинення золотого електрода.

У розплаві карбамід—хлористий амоній розчинення золотого анода відбувається без пасиваційних обмежень з досить високою швидкістю ($5.5 \cdot 10^{-5}$ г/хв) (рис. 1). За даними гравіметрії, проведеної при потенціостатичному електролізі в ано-

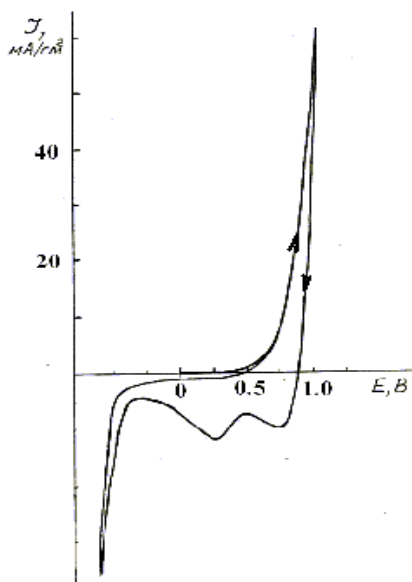


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма золотого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl при $t = 120^\circ \text{C}$, $V_p = 0.1 \text{ V/s}$.

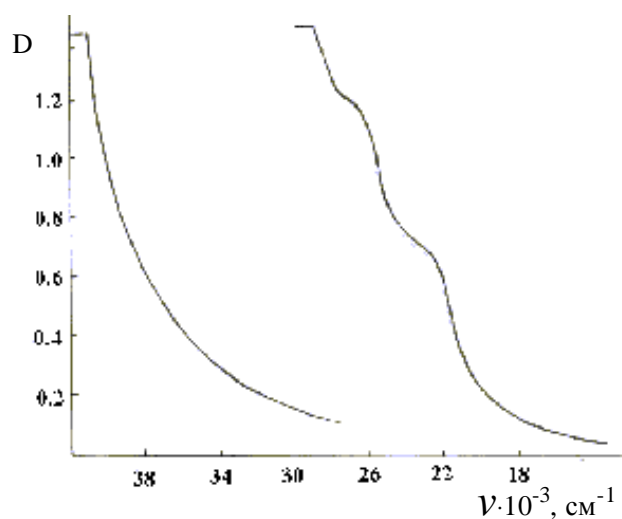


Рис. 2. Електронні спектри поглинання, зняті під час анодного розчинення золотого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl .

дній області потенціалів, електрохімічне розчинення металу відбувається з утворенням у розплаві йонів трьохвалентного золота. Для підтвердження цих результатів та одержання даних про склад та структуру комплексу, що утворюється при анодному розчиненні золота в розплаві, були зняті електронні спектри поглинання та інфрачервоні спектри. Електронні спектри поглинання знімали під час анодного розчинення золота в карбамід-хлоридному розплаві. Завдяки високій

швидкості розчинення металу в розплаві майже одразу (за 2—3 хв) від початку зйомки ЕСП спостерігається зсув полоси переносу заряду порівняно з фоном. При цьому на електронних спектрах були зафіксовані максимуми при 26000 та 22000 cm^{-1} (рис. 2).

Для порівняння та ідентифікації одержаних даних були зняті ЕСП при хімічному розчиненні комплексної солі золота KAuCl_4 у 12 н. розчині HCl . На одержаних електронних спектрах поглинання зафіксовано чіткі максимуми при 31600, 26000 та 22000 cm^{-1} , значення яких співпадає з літературними даними для хлоридних комплексів Au(III) [3, 4]. У зв'язку з цим можна зробити висновок, що при анодному розчиненні золота в розплаві карбамід— NH_4Cl також відбувається утворення хлоридних комплексів золота (III), оскільки в даному розплаві фіксуються полоси переносу заряду з максимумами при тих же значеннях, що і в модельному електроліті, лише максимум при 31600 cm^{-1} не був зафіксований, що може бути пов'язано з високою швидкістю розчинення металу і, відповідно, дуже швидкому зсуву полоси переносу заряду в довгохвильову область.

Для підтвердження утворення хлоридного комплексу Au(III) під час анодного розчинення золотого електрода в карбамід-хлоридному розплаві були зняті ІЧ-спектри швидко охолодженого після проведення електролізу цього розплаву, які зафіксували появу сигналу при 350 cm^{-1} , відсутнього у фоновому електроліті. Даний сигнал відповідає зв'язку Au-Cl — зафіксовано $\text{Au}\nu_6$ (ν_d Au-Cl). Таким чином, результати ЕСП та ІЧ-спектроскопії вказують, що при анодному розчиненні золота в розплаві карбамід—хлористий амоній утворюються плоскоквадратні комплекси $[\text{AuCl}_4]^-$.

Розряд хлоридних комплексів Au(III) відбувається ступінчасто, через утворення йонів Au(I) , до металу (рис. 1). Циклічні вольтамперограми знімали при різних швидкостях розгортки потенціалу. Зростання швидкості приводить до збільшення значення струмів піків. На основі одержаних експериментальних даних було побудовано та проаналізовано залежності $i_p/V^{1/2} = f(V^{1/2})$ та i_p від \sqrt{v} . Розраховано кінетичні параметри електрохімічного процесу: αn_α дорівнює 1.18, коефіцієнт дифузії D становить $2.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, процес відновлення відбувається в дифузійному режимі, але є необоротним.

На платинових та молібденових катодах при проведенні потенціостатичного електролізу в ка-

тодній області потенціалів був отриманий металевий осад чорно-коричнювого кольору товщиною 3—4 мкм з розміром часток 50—100 нм, добре зчеплений з підложкою. При цьому в об'ємі розплаву спостерігається утворення жовто-коричнювих часток, які з часом коагулюють і випадають в осад на дно електролізера. Розрахований вихід по струму становить 30—40 %.

Також були зняті циклічні вольтамперограми на інертних електродах в карбамід-хлоридному розплаві, що містить комплексну сіль KAuCl_4 . Одержані циклічні залежності ідентичні цикловольтамперограмам карбамід-хлоридного розплаву з золотим розчинним анодом, що вказує на ідентичність механізму та кінетики електродних процесів в обох випадках. При проведенні потенціостатичного електролізу при потенціалі катодного піку на катоді утворюється металеве покриття темно-жовтого кольору, яке за даними рентгенофазового аналізу є чистим золотом.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение золота в низкотемпературной ион-органической эвтектической расплавленной смеси карбамид— NH_4Cl . В исследуемом расплаве золото анодно растворяется без пассивационных ограничений, при этом образуются хлоридные комплексы Au(III) , которые электроактивны и восстанавливаются на катоде в две стадии до металла. Из карбамид-хлоридного расплава было осаждено гальваническое покрытие золотом, мелкокристалли-

ческое, хорошо сцепленное с подложкой, толщиной 3—4 мкм, с размером отдельных частиц 50—100 нм.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of gold in low-temperature ion-organic carbamide-chloride eutectic melt is investigated. It is shown, that the gold electrode is anodic dissolved in carbamide— NH_4Cl melt, electrochemical dissolution of metal occurs without passivation difficulties. It is proved, that complex ions Ag(III) are reduced on the cathode up to metal in two stages. The gold is obtained in the form of a galvanic deposit thickness up to 3—4 microns with dimension of particles from 50 up to 100 nanometers at electrolysis a carbamide-chloride melt.

1. Туманова Н.Х., Бойко О.І., Атаманюк В.Ю. та ін. // Укр. хім. журн. -2003. -**69**, № 9. -С. 39—43.
2. Туманова Н.Х., Кочетова С.А., Савчук А.В. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -Вип. 399—400. Хімія. -2008. -С. 52—54.
3. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1. -С. 494. Ч. 2. -С. 444.
4. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 536.
5. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 552.
6. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Барабощкин А.Н. // Электрохимия. -1995. -**31**. -С. 1325.
7. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Косихин Л.Т. // Там же. -2001. -**37**. -С. 1198.
8. Saltykova N.A. // J. Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1—2. -P. 201.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 05.11.2009