

УДК 541.138+541.135.3

А.В. Савчук, С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х.Туманова

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ РОДИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА КАРБАМИД—NH₄Cl

Исследовано электрохимическое поведение родия в низкотемпературном карбамид-хлоридном расплаве. Изучены механизм анодного растворения металла в расплавленном карбамиде, карбамид-хлоридном расплаве, карбамид-хлоридном расплаве, содержащем RhCl₃. Установлены состав и структура комплексов родия (Rh(NH₃)₆³⁺), образующихся в расплаве после анодного растворения. После электрохимического восстановления комплексов на платиновой поверхности образуется слой родия толщиной до 3 мкм с размером частиц от 10—20 нм, частично глобулированный.

Технология переработки платинового сырья является многостадийным процессом извлечения, разделения и выделения металлов, что связано со значительными технологическими трудностями. В последнее время в литературе активно обсуждаются перспективы использования электрохимических методов в технологии платиновых металлов. С помощью электрохимических процессов можно реализовать процессы, трудноосуществимые с помощью других методов. Кроме того, они могут быть целенаправленно заданы и не требуют потребления больших количеств химических реактивов.

Ранее низкотемпературный, экологически безопасный расплав карбамид — NH₄Cl был успешно использован для электрохимического растворения Pt и Pd и осаждения металлов в виде гальванопокрытий (Pt) или порошков (Pd), что связано с различной скоростью растворения и осаждения металлов. Механизмы электрохимического растворения Pt и Pd различны, оба металла растворяются без пассивации, но для растворения платины в расплаве должны присутствовать соли платины, K₂PtCl₆ или K₂PtCl₄. После растворения металлов в расплаве образуются аммиачные комплексные соединения, восстанавливающиеся при электролизе до металлов. В связи с этим задача данного исследования заключалась в оценке возможности использования карбамид-хлоридного расплава для электрохимического растворения родия и осаждения металла на инертной подложке.

Целесообразность использования низкотемпературных расплавов для электрохимического осаждения металлов платиновой группы обусловлена возможностью получать эти металлы в

виде порошков или гальванопокрытий, а также экономией энергоресурсов, упрощением процесса по сравнению с высокотемпературными расплавами, экологической безопасностью химических реагентов.

Для определения электрохимических свойств растворителя и изучения электрохимического поведения Rh в карбамид-содержащих расплавах использовали метод циклической вольтамперометрии с применением потенциостата ПИ-50-1.1. Анодом служил металлический родий, вспомогательным электродом — платиновая проволока, электродом сравнения — полуэлемент Ag/Ag⁺. Эксперименты проводили в температурном интервале 120—130 °С в атмосфере аргона.

Для исследования состояния ионов в расплаве после электрохимического растворения металла, определения структуры и состава образующихся комплексных соединений с компонентами расплава использовали спектроскопические методы: метод электронной спектроскопии в процессе электролиза (Specord UV/VIS) и ИК-спектроскопию затвердевших после электролиза расплавов (Specord M-80).

Состав полученных металлических осадков определяли рентгенофазовым методом (ДРОН-3), а структуру осадка — с помощью метода электронной просвечивающей микроскопии (GEOL-100) и растрового электронного микроскопа РЕМ-101.

Для приготовления расплавов использовали перекристаллизованные и высушенные в вакууме реактивы марки х.ч.

Электрохимическое растворение родия проводили в расплаве индивидуального карбамида и в эвтектическом расплаве карбамид—NH₄Cl

© А.В. Савчук, С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х.Туманова, 2008

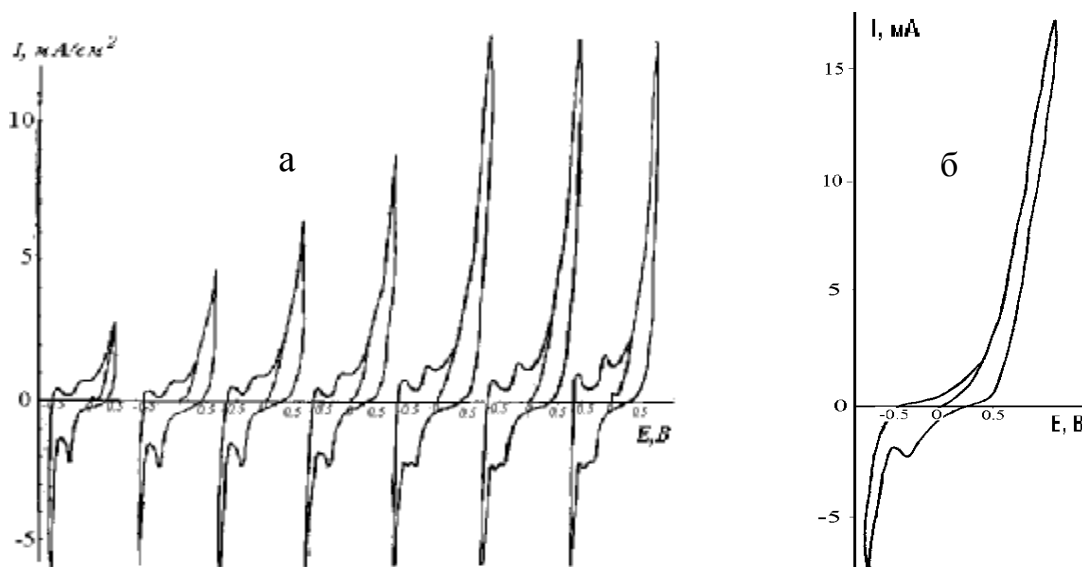


Рис. 1. Вольтамперограмма Rh-электрода в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (а) и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl—RhCl}_3$ (б).
 $T=120^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$, электрод сравнения — Ag/Ag^+ .

(16.8 % мол.). В чистом расплавленном карбамиде растворение металла затруднено пассивацией, из-за слабой электропроводности расплава подъем катодного и анодного токов плохо выражен. Добавление NH_4Cl к карбамиду резко повышает электропроводность расплава, что приводит к формированию поляризационных кривых, на которых четко отражены протекающие электродные процессы.

В карбамид-хлоридном расплаве электрохимическое растворение родия сначала происходит без ограничений, но после многократного циклирования наблюдается пассивация анода, что отражается в появлении площадки на анодной ветви циклограммы. Убыль массы родиевого анода в карбамид-хлоридном расплаве растет по сравнению с чистым карбамидом, интенсивность окраски увеличивается и достигает глубокого желто-коричневого цвета. Анодное растворение родия сопровождается образованием ионов Rh(III) .

Максимумы при 31000 см^{-1} на электронных спектрах, а также сигналы на ИК-спектрах, отражающих образование связей C—N—Rh ($\nu=1375\cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}$) и Rh—N ($\nu=480\cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}$, $\sigma=310\cdot 10^{-3}\text{ см}^{-1}$) указывают на образование в карбамид-хлоридном расплаве октаэдрического комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ [3, 4].

Механизм процесса разряда ионов родия зависит от степени анодной поляризации электрода. Если она не превышает 0.5 В, разряд образовавшихся ионов идет в одну стадию. При увеличении анодной поляризации на реверсе кривой

наблюдается двухстадийный процесс (рис. 1, а).

Расчет основных критериев обратимости катодного процесса согласно [5] указывает на необратимость процесса в целом и лимитируется первой стадией процесса, которая, очевидно, связана с образованием пассивной пленки при анодной поляризации $>1\text{ В}$, что приводит к диффузионным затруднениям при разряде комплексных ионов металла.

Если в расплав карбамид— NH_4Cl извне ввести RhCl_3 , указанная волна исчезает и на катодной ветви циклограммы фиксируется лишь один основной процесс (рис. 1, б). Однако, несмотря на то, что скорость электрохимического растворения металла в присутствии соли родия увеличивается на порядок, концентрация вводимого количества соли лимитируется растворимостью RhCl_3 в карбамид-хлоридном расплаве, она невелика и составляет $1\cdot 10^{-3}$ моль. Многократное циклирование или увеличение концентрации RhCl_3 приводит к полимеризации расплава, что ограничивает возможность практического использования данного электролита.

Следует отметить, что электрохимическое поведение родия в карбамид-хлоридном расплаве существенно не отличается от процессов, наблюдающихся на циклограммах, полученных в сернокислых, азотнокислых и оксалатных водных растворах [6, 7].

Стационарный электролиз при потенциале катодного пика приводит к образованию на поверхности платины или меди гальванического

покрытия. Из данных электронограммы, полученной на микроскопе GEOL-100, и расчета межплоскостных расстояний следует, что покрытие является родием. Толщина покрытия невелика, до 3 мкм. Осадок частично глобулирован, но размер отдельных частиц находится в пределах 10—22 нм (рис. 2). Если осаждение проводить из карбамид-хлоридного расплава, содержащего соль родия, толщину покрытия можно увеличить до 6 мкм.

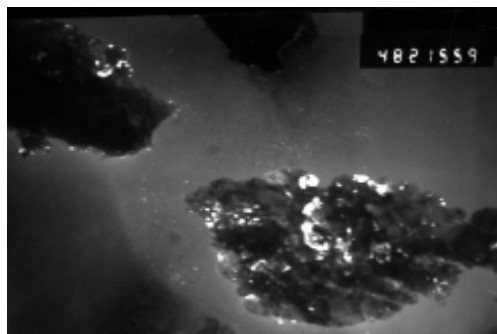


Рис. 2. Электронная микрофотография частиц осадка родия, полученного при электролизе расплава карбамид— NH_4Cl с растворимым Rh-анодом.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что низкотемпературный карбамид-хлоридный расплав может быть использован как электролит для исследования электрохимического поведения родия. Несмотря на различие механизмов и кинетики электродных процессов Rh, Pt и Pd в данном расплаве, все эти металлы могут быть выделены либо в виде порошков, либо гальванопокрытий различной структуры и морфологии.

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

Поступила 26.11.2007

УДК 544.653.2/3

Д.В. Коломицев, Е.В. Панов, С.М. Мальований

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ФЕРИ-ФЕРОЦИАНИД КАЛЮ НА ФОНЕ 1 М КС1 НА ДОПОВАННОМУ КЕРАМИЧНОМУ SnO_2 -ЭЛЕКТРОДЕ

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано реакции в розчине фону (КС1) і редокс-системі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ для SnO_2 -електрода. Катодні піки струму на ЦВА в 1М КС1 пов'язані з відновленням поверхневих кисневмісних груп. Реакції окиснення-відновлення в розчині 1 М КС1 + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ характеризуються піками струму, що знаходиться у відповідності з теорією ЦВА для квазіобернених процесів.

© Д.В. Коломицев, Е.В. Панов, С.М. Мальований, 2008

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку родію в низькотемпературному розплаві карбамід— NH_4Cl . Вивчено механізм анодного розчинення металу в розплавленому карбаміді, розплаві карбамід— NH_4Cl та у розплаві карбамід— NH_4Cl з домішкою RhCl_3 . Встановлено склад та структуру комплексів родію, які утворилися в розплаві $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3-})$ після анодного розчинення. Після електрохімічного відновлення комплексів на платиновій поверхні утворюється нашарок родію товщиною до 3 мкм, з розміром часточок від 10—20 нм, частково глобулований.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of rhodium at low-temperature carbamide-chloride melt was investigated. The mechanism of anodic dissolution of Rh electrode has been studied in carbamide, carbamide-chloride and carbamide-chloride melts which contain the salt of Rh (III). The composition and structure of complex ions formed after anodic dissolution $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3-})$ have been studied. After electrochemical reduction of electroactive complexes, the layer of rhodium is formed on Pt surface, the thickness of layer is about 3 μm, the size of particulates nearly 10—20 nm, the rhodium deposition is partly global.

1. Туманова Н.Х., Бабенков Е.А., Буряк Н.И. и др. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 10. -С. 3—6.
2. Кочетова С.А., Бабенков Е.А., Буряк Н.И., Туманова Н.Х. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 53—55.
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. Галус. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 552.
6. Юодказис К., Стальнионис Г., Шебека Б. и др. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 11. -С. 1283—1288.
7. Астахова Р.К., Балушкина С.Р., Малев В.В. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 11. -С. 1370—1373.