

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РУТЕНИЯ  
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Исследовано электрохимическое поведение рутения в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида. Показано, что химическое растворение  $\text{RuCl}_3$  в данных расплавах сопровождается образованием аммиачных комплексов  $\text{Ru(III)}$ , которые электроактивны и разряжаются в одну стадию необратимо до металла. При электрохимическом растворении металла наблюдается слабая пассивация электродов, также с образованием аммиачных комплексов. Стационарный электролиз карбамидного и ацетамидного расплавов приводит к осаждению металла в виде гальванического покрытия толщиной до 10–12.5 мкм на различных металлических подложках (Pt, Cu, Mo), с хорошей адгезией к основе.

**ВВЕДЕНИЕ.** Рутений относится к металлам платиновой группы, извлечение которых из руд или вторичного сырья связано со значительными технологическими трудностями. На протяжении многих лет технология получения чистого металла была основана на процессах цианистого выщелачивания, амальгамирования, использования агрессивных кислот и является многостадийным процессом извлечения, разделения и осаждения. Известно также, что осаждение благородных металлов можно осуществить при электролизе высокотемпературных расплавленных солей, что имеет ряд преимуществ, таких как отсутствие растворителя, возможность получать металлы электрохимическим методом, высокие скорости электродных процессов, но имеет также целый ряд недостатков, связанных с высокими температурами, гигроскопичностью, необходимостью использования инертной атмосферы, сложностью аппаратного оформления. В обзоре [1] приводятся результаты исследования электрохимического поведения Pt, Pd, Rh, Ir, Ru в хлоридных расплавах состава K, Na, Cs / Cl, плавящихся при температуре 480 °С. Исследования показали стабильность хлоридных расплавов, содержащих CsCl в инертной атмосфере, в отличие от расплава Li, Na, K / Cl [2], в котором приблизительно при тех же температурах наблюдалось разложение хлоридов платиновых металлов, в отличие от расплава NaCN—KCN, который сам является нестабильным в интервале температур (500–600 °С) [3–5]. Тройная эвтектика KCl—NaCl—CsCl (30–24, 5–45.5 % мол.) была использована как растворитель, хлориды платиновых металлов получали непосредственно в расплаве хлорированием соответствующего метал-

ла или анодным растворением [1]. Из данного электролита электролизом 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 способом, а затем снова проводили осаждение металла [6].

В работе [7] было высказано предположение, что дендритообразование при получении гальванических покрытий платиновыми металлами обусловлено тем, что процесс осаждения ведут при температурах, превышающих температуру рекристаллизации металла (~300 °С). Действительно, при использовании как растворителей низкотемпературных расплавов, в частности карбамида и ацетамида [8], основываясь на результатах исследования электрохимических свойств Pt, Pd, Rh, Ir, были разработаны способы получения гальванических мелкокристаллических осадков макро- и наноструктуры.

Целью данной работы является определение возможности использования низкотемпературных расплавов на основе карбамида и ацетамида для исследования электрохимических свойств Ru и получения гальванических покрытий в виде мелкокристаллических осадков.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.** Электрохимическое поведение рутения в карбамид-хлоридном и ацетамид-хлоридном расплавах изучали методом циклической вольтамперометрии, с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 с задающим программатором ПР-8 в широком интервале скоростей нало-

жения напряжения от  $1 \cdot 10^{-2}$  до 1 В/с. Зависимость тока от потенциала регистрировали на двухкоординатном самописце Н30712.

Исследования осуществляли в кварцевой электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме. Конструкция ячейки предусматривала возможность проведения экспериментов как на воздухе, так и в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода использовали платину или платиновый электрод с нанесенным рутениевым покрытием с рабочей поверхностью  $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ , вспомогательным электродом была платиновая пластинка ( $3.12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ ), электродом сравнения — полуэлемент  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Ионы рутения вводили в исследуемый расплав, добавляя  $\text{RuCl}_3$ . Предварительно компоненты растворителей — карбамид, ацетамид и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а также соль  $\text{RuCl}_3$  высушивали в вакууме при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ .

Состав и структуру комплексных соединений рутения, образовавшихся либо при введении солей извне, либо в процессе анодного растворения металла определяли методом электронной спектроскопии на приборе Specord UV-VIS. Быстроохлажденные расплавы исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе Specord-80. Для экспериментальных исследований использовали эвтектические расплавы карбамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  (16.8 % мол.) и ацетамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  (22.3 % мол.)

Морфологию и структуру полученных осадков исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа GEOL-JSM-6490LV. Состав осажденных гальванопокрытий определяли рентгенофазовым методом (ДРОН-3).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Хорошая растворимость  $\text{RuCl}_3$  в карбамид-хлоридном расплаве позволила обеспечить необходимую концентрацию ионов металла ( $2, 3.5, 5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) путем химического растворения соли. В результате спектроскопических исследований (ЭСП) были зафиксированы полосы переноса заряда, которые характеризуются максимумами при  $30000$  и  $28000 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует образованию аммиачных комплексов  $\text{Ru(III)}$ . Но из-за большого сродства рутения к кислороду даже в условиях проведения эксперимента в атмосфере аргона на спектрограмме присутствует также сигнал при  $16850 \text{ см}^{-1}$ , отражающий наличие связи металла с кислородом (рис. 1). На ИК-спектре охлажденного

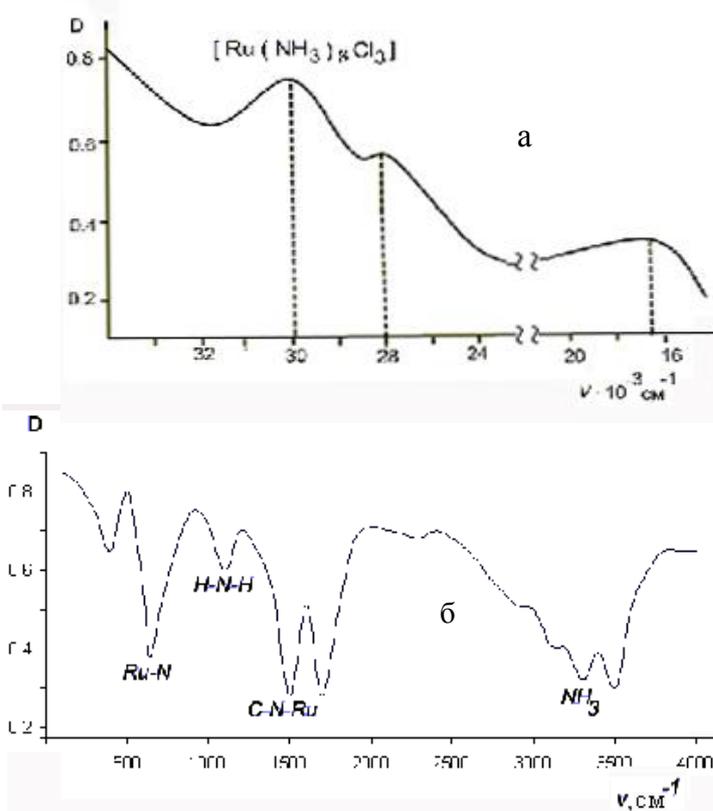


Рис. 1. ЭСП (а) и ИК (б) спектры, снятые при химическом растворении соли  $\text{RuCl}_3$  в карбамид-хлоридном расплаве.

расплава зафиксированы частоты колебаний, отражающие связь  $\text{Ru-NH}_3$  при:  $3300 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ ;  $1620 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{as}}(\text{H-N-H})$ ;  $1400 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{\text{as}}(\text{C-N-Ru})$ ;  $550 \text{ см}^{-1}$  и  $480 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{Ru-N})$  (рис. 1).

Таким образом, в карбамид-хлоридном расплаве, исходя из экспериментальных данных и сравнения их с литературными [9, 10] было установлено образование комплекса  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ .

Данный комплекс является электроактивным, на катодной ветви циклограммы фиксируется процесс восстановления ионов рутения. Высота катодного пика восстановления  $\text{Ru(III)}$  прямо пропорциональна концентрации вводимой добавки ( $2, 3.5, 5 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>), потенциал восстановления составляет 0.5 В в области отрицательных значений потенциала.

Расчет кривых для определения обратимости процесса (по разнице потенциалов пика и полупика) [11] отражает необратимость процесса разряда ионов, электрохимический коэффициент  $\alpha n_{\alpha} = 1.04$ . Из уравнения Рендлса—Шевчика для необратимых, нестационарных электродных процес-

сов был рассчитан коэффициент диффузии рутения, величина которого составляет  $2.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Стационарный электролиз при потенциале катодного пика приводит к образованию на поверхности инертной основы (Pt, Cu, Mo) гальванического покрытия. Рентгенофазовый анализ катодного осадка, полученного после трехчасового электролиза, подтвердил, что покрытие является чистым рутением. Толщина покрытия составляет 8 мкм, однако, варьируя время электролиза, силу тока, а также используя органические ПАВ, можно не только увеличить толщину покрытия до 12.5 мкм, но и улучшить качество покрытия (получить полублеск). С помощью просвечивающего микроскопа GEOL-JSM-6490LV были сделаны микрофотографии покрытий (рис. 2). Покрытие равномерное, хорошо сцепленное с подложкой, светло-серое, мелкокристаллическое, полублестящее. Размер частиц находится в пределах 100—200 нм.

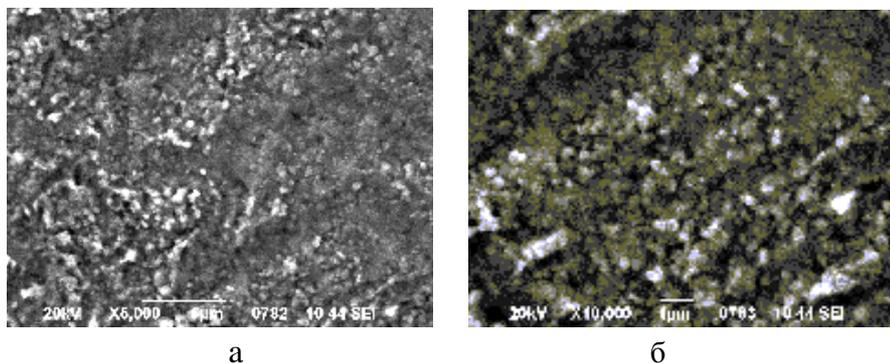


Рис. 2. Микрофотография рутениевого покрытия из карбамид-хлоридного расплава (GEOL-JSM-6490LV).

Для изучения механизма анодного процесса осаждали рутениевое покрытие на платиновом электроде. Процесс вели в течение 3 ч при скорости осаждения  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мин}$ . Используя платиновый электрод с нанесенным рутениевым покрытием как анод, была снята полная циклограмма, на которой в анодной области потенциалов отражено электрохимическое растворение металла, затрудненное пассивацией. На катодной ветви циклограммы наблюдался катодный процесс при тех же значениях отрицательного потенциала, что и при съемке кривой в условиях, когда ионы рутения вводили в расплав извне, в виде  $\text{RuCl}_3$  (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные показывают, что низкотемпературный карбамид-хлоридный расплав может быть использован как электролит для исследования электрохимических

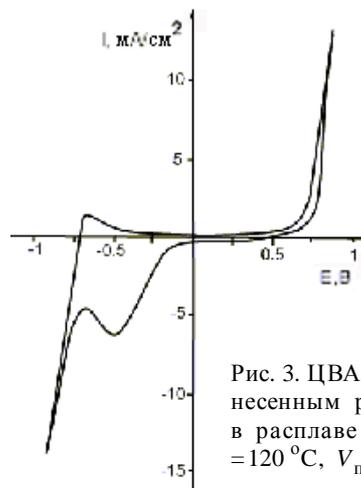


Рис. 3. ЦВА платинового анода с нанесенным рутениевым покрытием в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$ ,  $E_{\text{ср}} = \text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

свойств рутения, а также для получения мелкокристаллических гальванических покрытий на различных металлических основах.

Хлорид рутения вводили в расплав ацетамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  в количествах  $1, 3, 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ . Методами спектроскопических исследований (ЭСП и ИК) было установлено, что в ацетамид-хлоридном расплаве, как и в карбамид-хлоридном, образуется аммиачный комплекс типа  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$  (рис. 4), который является электроактивным, и процесс восстановления  $\text{Ru}(\text{III})$  наблюдался при катодной поляризации плати-

нового электрода при потенциале  $-0.27 \text{ В}$ .

Анализ полученных данных свидетельствует о диффузионности (зависимость ток—концентрация  $\text{RuCl}_3$  прямолинейна, исходит из начала координат) и необратимости процесса ( $E_{\text{p}/2} - E_{\text{p}} \neq 2.2 \text{ RT}/nF$ ) при  $\alpha n_{\alpha} = 0.85$ . Рассчитан коэффициент диффузии по уравнению Рендлса—Шевчика, который составляет  $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Восстановление ионов рутения происходит в одну стадию, необратимо до металла (рентгенофазовый анализ осадка), который осаждали электролизом при потенциале катодного пика. При скорости осаждения  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ г/мин}$  в течение трех часов было получено гальваническое покрытие  $\text{Ru}$  (на  $\text{Pt}$  и  $\text{Cu}$ ) толщиной до 10 мкм, с размером частиц 100 мкм (рис. 5).

Платиновый электрод с нанесенным рутениевым покрытием был использован как анод, для

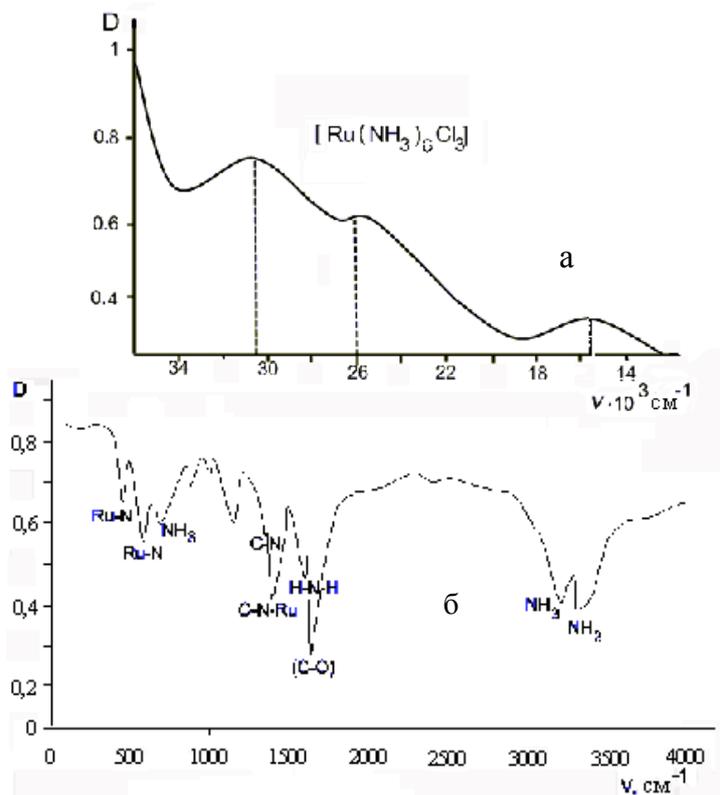


Рис. 4. ЭСП (а) и ИК (б) спектры, снятые при химическом растворении соли  $\text{RuCl}_3$  в ацетамид-хлоридном расплаве.

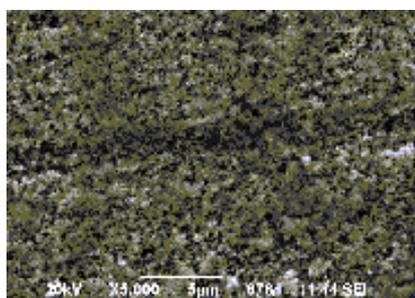
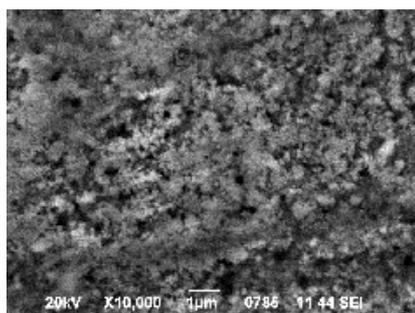


Рис. 5. Микрофотография рутениевого покрытия из ацетамид-хлоридного расплава (GEOL-JSM-6490LV).

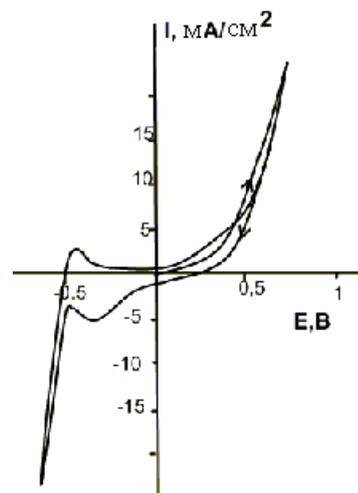


Рис. 6. ЦВА платинового анода с нанесенным рутениевым покрытием в расплаве ацетамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $T=100^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$ ,  $E_{\text{ср}}=\text{Ag/Ag}^+$ .

снятия циклограммы рутениевого электрода в расплаве ацетамид— $\text{NH}_4\text{Cl}$  и для изучения механизма анодного растворения металла. Процесс анодного растворения рутения был замедлен слабой пассивацией (рис. 6). По-видимому, пассивационный участок отражает наличие оксидной пленки и дальнейшее растворение металла протекает через нее. Параметры катодного процесса разряда ионов  $\text{Ru}(\text{III})$ , образовавшихся в расплаве после анодного растворения металла, идентичны параметрам разряда ионов  $\text{Ru}(\text{III})$ , введенных в расплав извне в виде соли.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, ацетамид-хлоридный расплав так же, как и карбамид-хлоридный, может быть использован для изучения механизма и кинетики электрохимического растворения рутения, комплексообразования образовавшихся ионов с компонентами расплава и катодного восстановления комплексных ионов  $\text{Ru}$  на различных металлических основах. Процесс восстановления ионов  $\text{Ru}(\text{III})$  в обоих расплавах происходит необратимо, в одну стадию, до металла. Коэффициенты диффузии находятся в пределах  $2\text{—}2.9 \cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{с}$ , причем в карбамид-хлоридном расплаве они выше, чем в ацетамидном. При продолжительном электролизе можно осадить гальваническое покрытие толщиной  $8\text{—}13\text{ мкм}$ . Покрытия мелкокристаллические, с размером отдельных частиц приблизительно  $100\text{—}200\text{ нм}$ , с хорошей адгезией к основе ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ), полублестящи.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку рутенію в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду. Показано, що при хімічному розчиненні  $\text{RuCl}_3$  у даних розплавах утворюються аміачні комплекси  $\text{Ru(III)}$ , які є електроактивними та відновлюються в одну стадію до металу. Під час електрохімічного розчинення металу спостерігається незначна пасивація електрода також з утворенням аміачних комплексів. Після стаціонарного електролізу карбамідного та ацетамідного розплавів було одержано гальванічне покриття товщиною 10—12.5 мкм на металічних підложках (Pt, Cu, Mo) з розміром часточок 100—200 нм, добре зчеплене з основою.

SUMMARY. It has been shown that low-temperature melts: carbamide— $\text{NH}_4\text{Cl}$  (120 °C), acetamide— $\text{NH}_4\text{Cl}$  (80 °C), can be used to study the electrochemical behavior of ruthenium. The mechanism and kinetics of electrode processes have been determined, passivation of electrodes and complex formation of metal ions with melt constituents have been established. After electrochemical reduction of electroactive complexes, the layer of Ru is formed on Pt surface, the thickness of layer is about 8 mkm, the size of particulars is nearly 100—200 nm.

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

1. *Saltykova N.A.* // J. Mining and Metallurgy. -2003. -**39**, № 1–2. -P. 201—208.
2. *Atkinson R.N.* // Trans. Farad. Soc. -1930. -**26**, № 8. -P. 490—496.
3. *Rhoda R.N.* // Plating. -1962. -**49**, № 1. -P. 69—71.
4. *Smith G.R., Kenahan C.B., Andrew R.L., Shlain D.* // Ibid. -1969. -**56**, № 7. -P. 805—809.
5. *Schlain D., McCawley F.X., Smith G.R.* // Platinum Metals Rev. -1977. -**21**, № 2. -P. 38—42.
6. *Физический энциклопедический словарь.* -М.: Совет. энциклопедия, 1945. -Т. 4.
7. *Туманова Н.Х., Богданович Л.В., Зеленкевич А.Б., Миролюк Г.И.* // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 3. -С. 33—37.
8. *Туманова Н.Х., Кочетова С.А., Савчук А.В.* // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Хімія. -2008. -Вип. 399–400. -С. 52—54.
9. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
10. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.

Поступила 03.12.2009