

PACS numbers: 78.30.Jv, 81.16.Be, 81.16.Nd, 82.45.Hk, 82.45.Yz, 82.80.Fk, 82.80.Jk

**Применение низкотемпературных ион-органических  
расплавов на основе карбамида и ацетамида  
для исследования электрохимических свойств родия**

А. В. Савчук, С. А. Кочетова, Н. И. Буряк, В. В. Малышев,  
С. В. Волков

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследовано электрохимическое поведение родия в низкотемпературных карбамид-хлоридном и ацетамид-хлоридном расплавах. Изучены состав и структура комплексов родия, образующихся в расплавах после анодного растворения. Показано, что комплексные ионы родия электроактивны и восстанавливаются в исследуемых расплавах до металла. Осаждены гальванопокрытия родием толщиной 3–6 мкм с размером отдельных частиц 10–20 нм.

Досліджено електрохімічну поведінку родію в низькотемпературних карбамід-хлоридному та ацетамід-хлоридному розтопах. Вивчено склад і структуру комплексів родію, що утворюються в розтопах після анодного розчинення. Показано, що комплексні йони родію є електроактивними та відновлюються в розтопах, що досліджуються, до металу. Осаджено гальванопокриття родієм товщиною у 3–6 мкм з розміром окремих частинок у 10–20 нм.

The electrochemical behaviour of rhodium at low-temperature carbamide-chloride and acetamide-chloride melts is investigated. The composition and structure of rhodium complex ions formed after anodic dissolution is studied. After electrochemical reduction of electroactive complexes, the layer of rhodium is formed; the thickness of layer is about 3–6 microns; the size of particles is about 10–20 nm.

**Ключевые слова:** электрохимия, родий, низкотемпературные расплавы, комплексы, гальванопокрытия.

*(Получено 19 октября 2010 г.)*

Родий получают при переработке минерального сырья, а также вторичных отходов производства. Для упрощения технологий, экономии химикатов, а также осуществления процессов, затруднительных при использовании физико-химических методов, в настоящее время для получения благородных металлов, их соединений, а также гальванопокрытий из них, в том числе родия, все чаще используют электрохимические методы.

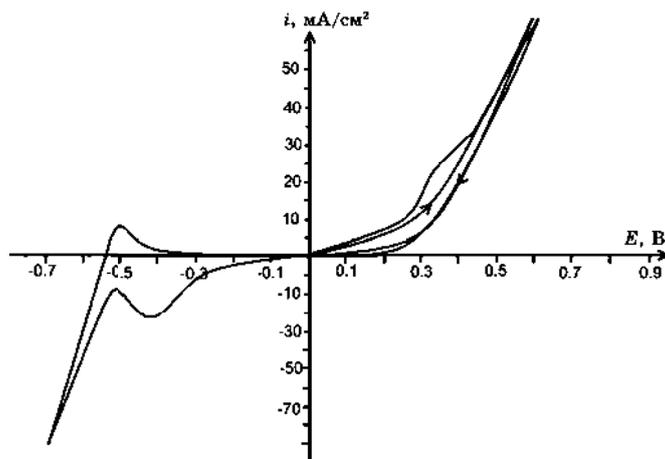
Согласно литературным данным, исследование электрохимического поведения родия выполняли в различных электролитных системах: азотнокислых [1], оксалатных [2, 3], сернокислотных [4–6], сульфатно-сульфаматных [7], а также в цианидных [8] и хлоридных [9, 10] расплавах. Использование низкотемпературных расплавов позволяет исключить ряд проблем, связанных с высокими температурами процессов, а также решить задачу улучшения качества гальванического осадка. Сведения о применении низкотемпературных ион-органических расплавленных электролитов для исследования электрохимических свойств родия в литературе отсутствуют.

Ранее нами были экспериментально определены свойства низкотемпературных расплавов на основе карбамида и ацетамида [11, 12]: изучены механизмы электродных процессов в расплавленных индивидуально карбамиде и ацетамиде на инертных электродах, установлены механизмы процессов, протекающих при электролизе эвтектических расплавленных смесей карбамид– $\text{NH}_4\text{Cl}$  и ацетамид– $\text{NH}_4\text{Cl}$ , определены продукты электродных реакций. На основе полученных данных установлено, что ион-органические расплавы на основе карбамида и ацетамида экологически безопасны, стабильны, плавятся при невысокой температуре, в присутствии хлоридов аммония их электропроводность значительно возрастает, имеют довольно широкое «электрохимическое окно», являются растворителями для солей тугоплавких и благородных металлов и могут служить фоном для выполнения электрохимических исследований.

Цель данной работы — исследование электрохимического поведения родия в расплавах на основе карбамида и ацетамида и выбор оптимального состава электролита и условий электролиза для осаждения гальванопокрытий родия.

Для изучения электрохимического поведения Rh в расплавах на основе карбамида и ацетамида был использован метод циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. В качестве анода использовался металлический родий, вспомогательным электродом служила платиновая проволока. В качестве электрода сравнения применяли полуэлемент  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Эксперименты выполняли в температурном интервале 80–130°C в атмосфере аргона.

Для исследования состояния ионов в расплаве после электрохимического растворения металла, определения структуры и состава обра-



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма родиевого электрода в расплаве карбамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $V_{\text{пол.}} = 0,1 \text{ В/с}$ ,  $t_{\text{раб.}} = 120^\circ\text{C}$ .

зующихся комплексных соединений с компонентами расплава использовали спектроскопические методы: метод электронной спектроскопии в процессе электролиза (Specord UV/VIS) и ИК-спектроскопия затвердевших после электролиза расплавов (Specord M-80).

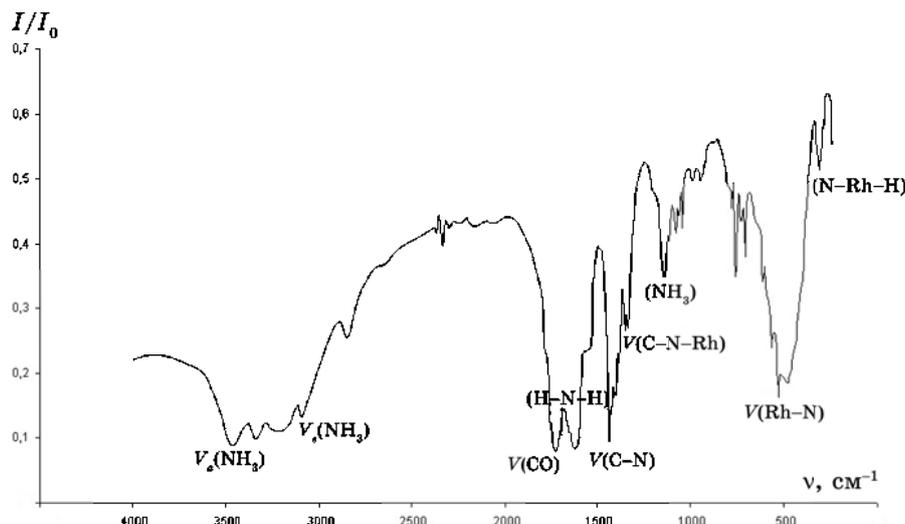
Состав полученных металлических осадков определяли рентгенофазовым методом (ДРОН-3), а структуру осадка — с помощью метода электронной просвечивающей микроскопии (GEOL-100) и растрового электронного микроскопа РЕМ-101.

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

**Электрохимические свойства родия в расплаве карбамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$ .** В карбамид-хлоридном расплаве электрохимическое растворение родия сначала протекает без ограничений, но уже при второй съёмке наблюдается появление площадки на анодной ветви циклограммы (рис. 1). Убыль веса родиевого анода в карбамид-хлоридном расплаве возрастает по сравнению с индивидуальным карбамидом, интенсивность окраски увеличивается и достигает жёлто-коричневого цвета. Согласно гравиметрическому анализу анодное растворение родия сопровождается образованием ионов  $\text{Rh(III)}$ .

Для подтверждения образования ионов  $\text{Rh(III)}$  и получения данных о составе и структуре комплекса, образующегося при анодном растворении металла в расплаве, были сняты электронные спектры поглощения и инфракрасные спектры.

Пассивация родиевого анода, наблюдающаяся на циклограмме (рис. 1), не препятствует растворению металла. Наблюдаемые полосы в ЭСП после анодного растворения  $\text{Rh}$  в карбамид-хлоридном расплаве характеризуются максимумами при  $28000$  и  $37000 \text{ см}^{-1}$ , что веро-



**Рис. 2.** ИК-спектры быстроохлаждённого расплава карбамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$  после электролиза.

ятнее всего соответствует комплексу Rh(III) состава  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [13]. По мере анодного растворения родия в расплаве происходит постепенное накопление ионов Rh(III), что отражается в увеличении интенсивности полос в ЭСП до определённого предела, затем сдвиге края полосы на  $24000 \text{ cm}^{-1}$  и связано с ограниченной растворимостью родия в расплаве ( $c = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$ ). ЭСП, снятые при химическом введении в карбамид-хлоридный расплав  $\text{RhCl}_3$ , также свидетельствуют об образовании комплексного соединения родия(III) октаэдрической конфигурации, а именно  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Подтверждением образования аммиачных комплексов Rh(III) служат данные ИК-спектроскопии быстро закалённых образцов. На спектрах зафиксированы полосы, соответствующие образованию комплексов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (рис. 2) [13].

Комплексное соединение родия, образовавшееся в расплаве после анодного растворения металла, является электроактивным, его восстановление отражается на катодной ветви циклограммы (рис. 1). Механизм процесса разряда ионов родия зависит от степени анодной поляризации электрода. Увеличение анодного тока способствует росту предельного тока на анодной ветви циклограммы и появлению дополнительного максимума на катодной ветви. Отсутствие в расплаве ионов родия низшей степени окисления (спектроскопические данные) исключает возможность двухступенчатого разряда ионов высшей степени окисления Rh(III). До достижения анодного предельного тока происходит активное растворение металла, в области предельного тока на поверхности металла образу-

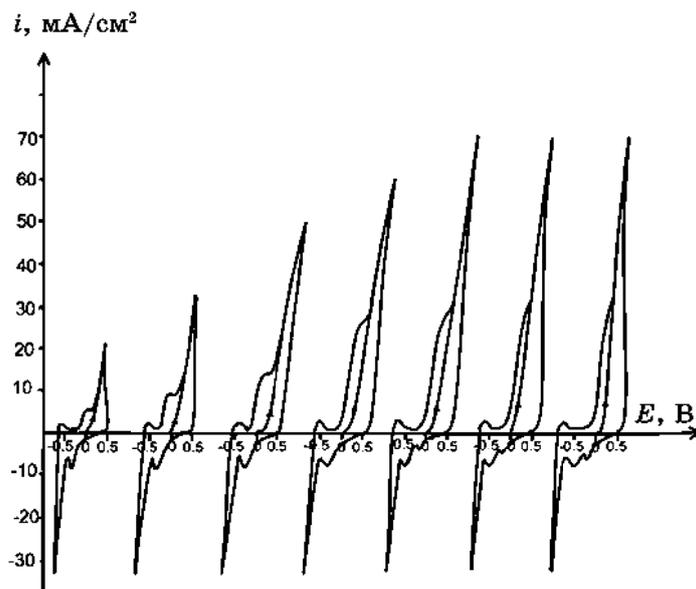
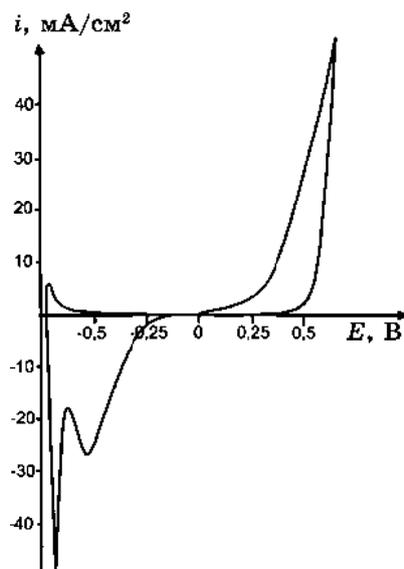


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма родиевого электрода в расплаве карбамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $V_{\text{пол.}} = 0,1$  В/с,  $t_{\text{раб.}} = 120^\circ\text{C}$ .

ется труднорастворимая плёнка, скорость растворения которой определяет скорость анодного растворения [14]. Вероятно, что рост анодной плёнки с увеличением анодной поляризации вызывает диффузионные затруднения при разряде ионов Rh через плёнку, что вызывает наличие первого максимума на катодной ветви циклограммы и сдвига основной волны разряда ионов Rh(III) в сторону отрицательных значений потенциала (рис. 3).

Для увеличения концентрации ионов родия в расплаве в него вводили соль родия ( $\text{RhCl}_3$ ). Несмотря на низкую растворимость соли, которая не превышает  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>, её присутствие увеличивает скорость растворения родиевого анода с  $6,7 \cdot 10^{-6}$  до  $7,8 \cdot 10^{-5}$  г/мин. и изменяет механизм электродных процессов — затруднения при электрохимическом растворении родия исчезают, а в катодной части циклограммы остаётся только один максимум.

Определение кинетических параметров процесса восстановления Rh(III) выполняли общепринятым способом. Основные критерии диффузионности и обратимости процесса определяли в соответствии с уравнениями, приведёнными в монографии Галюса [15]. Диффузионность процесса разряда ионов подтверждена прямолинейностью графика в координатах  $i_p / V^{1/2} f(V^{1/2})$  и его параллельностью оси абсцисс. Катодный процесс является необратимым. Об этом свидетельствует зависимость тока пика  $i_p$  от скорости развёртки потенциала  $V^{1/2}$  и несоответствие рассчитанного значения разницы потенци-



**Рис. 4.** Циклическая вольтамперограмма родиевого электрода в расплаве ацетамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $V_{\text{пол.}} = 0,1$  В/с,  $t_{\text{раб.}} = 80^\circ\text{C}$ .

ала полупика и пика (0,06) и теоретического значения (0,025), которые для обратимых процессов подчиняются уравнению:

$$E_{p/2} - E_p = 2,2RT / nF. \quad (1)$$

Электрохимический коэффициент  $\alpha n_\alpha$ , равный 0,89, был рассчитан из уравнения, описывающего необратимый процесс [106].

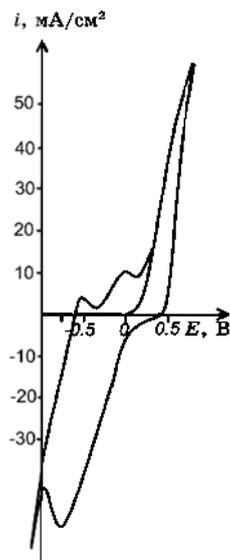
$$E_p - E_{p/2} = -1,857RT / \alpha n_\alpha F. \quad (2)$$

Коэффициент диффузии ионов  $\text{Rh(III)}$  в расплаве карбамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$  равен  $D_{\text{Rh(III)}} = 2,2 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{с}$  и был определен по уравнению Рендлса-Шевчика:

$$i_p = 1,082 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} S D^{1/2} V^{1/2} C_0. \quad (3)$$

Таким образом, разряд ионов родия в карбамид-хлоридном расплаве протекает в диффузионном режиме, в одну стадию, необратимо до металла.

**Электрохимическое поведение родия в расплаве ацетамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$ .** Родий электрохимически растворим в ацетамид-хлоридном расплаве без затруднений, на катодной ветви циклограммы наблюдается один пик восстановления ионов родия (рис. 4).



**Рис. 5.** Циклическая вольтамперограмма родиевого электрода в расплаве ацетамид- $\text{NH}_4\text{Cl}$  с добавкой  $\text{RhCl}_3$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/ $\text{см}^3$ ),  $V_{\text{пол.}} = 0,1$  В/с,  $t_{\text{наб.}} = 80^\circ\text{C}$ .

Согласно гравиметрическому анализу родий переходит в расплав в виде трёхвалентных ионов. На электронных спектрах поглощения был зафиксирован максимум при  $32800 \text{ см}^{-1}$ , что в соответствии с литературными данными, вероятно, соответствует образованию в расплаве аммиачного комплекса, типа  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [16]. Образовавшееся комплексное соединение является электроактивным, его восстановление наблюдается на катодной ветви циклограммы в виде максимума (рис. 4).

Поляризационные кривые снимали в широком диапазоне скоростей поляризации: 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1 В/с. Определение кинетических параметров процесса восстановления Rh (III) выполняли общепринятым способом. Восстановление ионов родия происходит в одну стадию. Зависимость  $i_p / V^{1/2} f(V^{1/2})$  прямолинейна и параллельна оси абсцисс, что указывает на то, что процесс восстановления Rh(III) протекает в диффузионном режиме и необратимо, поскольку ток пика зависит от скорости поляризации и потенциал пика зависит от логарифма скорости поляризации. Кроме того, не выполняется критерий обратимого процесса согласно уравнению (1), в котором теоретическое значение (0,025) не соответствует экспериментальному (0,15). Коэффициент  $\alpha n_\alpha$ , который характеризует степень необратимости процесса, был вычислен по уравнению (2), и равен 0,6.

Расчёт коэффициента диффузии выполняли по уравнению (3),

его значение составляет  $8,4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Он меньше, чем коэффициент диффузии ионов родия в карбамид-хлоридном расплаве, что связано с более низкой электропроводностью ацетамид-хлоридного расплава.

Для увеличения концентрации электроактивных ионов в расплаве ацетамид-NH<sub>4</sub>Cl добавляли соль RhCl<sub>3</sub>. При этом электрохимическое поведение родиевого анода претерпевает изменения. На анодной ветви циклограммы появляется предельный ток, катодный процесс происходит в одну стадию, но увеличение концентрации ионов родия в расплаве, как и следовало ожидать, приводит к росту тока катодного процесса (рис. 5) [17].

Процесс восстановления Rh(III) протекает в диффузионном режиме, необратимо при  $\alpha n_{\alpha} = 1,19$ ; коэффициент диффузии равен  $1,9 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

Таким образом, увеличение концентрации электроактивных частиц не оказывает влияния на кинетику катодного разряда Rh(III) в ацетамидном расплаве [18, 19], но способствует увеличению скорости катодного процесса, что должно положительно отразиться на толщине электролитического осадка.

При выполнении стационарного электролиза при потенциале катодного пика в карбамид-хлоридном и ацетамид-хлоридном расплавах были осаждены гальванопокрытия, которые являются металлическим родием. Толщина покрытий находится в пределах 3–6 мкм с размером отдельных частиц 10–22 нм.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Варенцов, В. И. Варенцова, *Электрохимия*, **39**, № 6: 779 (2003).
2. F. H. Hurley and T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**: 203 (1951).
3. Р. К. Астахова, С. Р. Балущкина, В. В. Малев, *Электрохимия*, **33**, № 11: 1370 (1997).
4. R. Hagiwara, K. Matsumoto, T. Nohira, Y. Nakamori, Y. Tamba, T. Shimada, Y. Saito, and S. Kohara, *Annual Report of Quantum Science and Engineering Center (JST: 2006)*, vol. **8**, p. 101.
5. К. Юодказис, Г. Стальнионис, Б. Шебека, В. Шукиене, И. Савицкая, *Электрохимия*, **38**, № 11: 1283 (2002).
6. Н. Д. Свердлова, В. Шеффер, Г. Н. Мансуров, О. А. Петрий, *Электрохимия*, **31**, № 3: 250 (1995).
7. Н. Е. Нечаева, Л. Б. Харьковская, *Электродные процессы и методы их изучения* (Киев: Наукова думка: 1978).
8. G. R. Smith, C. V. Kenahan, R. L. Andrew, and D. Shlain, *Plating*, **56**, No. 7: 805 (1969).
9. N. A. Saltykova, *J. of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy*, **39**, Iss. 1–2: 201 (2003).
10. Б. Д. Васин, В. А. Иванов, С. П. Распопин, *Расплавы*, № 4: 24 (1996).
11. Н. Х. Туманова, О. І. Бойко, В. Ю. Атаманюк, С. А. Кочетова, В. Ф. Лапшин, *Укр. хім. журн.*, **69**, № 9: 39 (2003).

12. Н. Х. Туманова, А. В. Савчук, С. А. Кочетова, Н. И. Буряк, *Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи (2007)*, т. 1, с. 130.
13. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (Москва: Мир: 1991).
14. Л. Киш, *Кинетика электрохимического растворения металлов* (Москва: Мир: 1990).
15. Э. Галюс, *Теоретические основы электрохимического анализа* (Москва: Мир: 1974).
16. Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч.* (Москва: Мир: 1987).
17. Н. Х. Туманова, С. А. Кочетова, А. В. Савчук, *Наук. Вісник ЧНУ*, вип. 399–400 (Хімія): 52 (2008).
18. А. В. Савчук, Н. Х. Туманова, С. А. Кочетова, *II (IV Всеукраїнська) Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (22–24 квітня 2009 р., Київ)*, с. 114.
19. А. В. Савчук, Н. Х. Туманова, Л. В. Богданович, *Всеукраїнська конференція за участю іноземних вчених «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні» (20–22 травня 2009 р., Київ)*, с. 64.