

УДК 544.642

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ПЛАТИНЫ И ЗОЛОТА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Маржохова М.Х.

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail: lab126@mail.ru

Приведены результаты исследований по электровосстановлению хлоридных комплексов ионов золота и платины на фоне расплавленной эвтектической смеси NaCl-KCl-CsCl на платиновом и стеклоуглеродном электродах при температуре 550°C. Исследование процессов электровосстановления ионов золота и платины проводили методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. В качестве источника хлоридных комплексов золота и платины использовали золотохлороводородную кислоту и платинохлороводородную кислоту соответственно. Идентификацию катодных осадков проводили методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Установлен механизм электровосстановления ионов золота и платины из галогенидных расплавов. Методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что катодные осадки, полученные при электролизе хлоридного расплава KCl-NaCl-CsCl, содержащие хлоридные комплексы  $[PtCl_6]^{2-}$  и  $[AuCl_4]^-$  являются фазами металлических золота и платины.

**Ключевые слова:** электровосстановление, ионы золота и платины, расплавленные электролиты

## INVESTIGATION OF AURUM AND PLATINUM IONS ELECTROREDUCTION IN CHLORIDE MELTS

Kushkhov H.B., Adamokova M.N., Marzhohova M.H.

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: lab126@mail.ru

Results of the electrochemical reduction of aurum and platinum chloride complexes in the eutectic NaCl-KCl-CsCl melts on the platinum and glasscarbon electrodes at 550°C are presented. The investigation of aurum and platinum ions electro-reduction processes was carried out by the method of cyclic voltammetry with linear rate of potentials. Aurum-chloride acid and platinum-chloride acid were as source of aurum and platinum ions. The identification of cathode deposits were carried out by X-Ray and X-ray-fluorescence analyses. The mechanism of aurum and platinum- ions electroreduction in molten halide melts was established. By methods of X-Ray and X-ray-fluorescence analyses It is established that cathode deposits, which were obtained by electrolysis of chloride KCl-NaCl-CsCl melts containing chloride complexes  $[PtCl_6]^{2-}$  and  $[AuCl_4]^-$  are phases of aurum and platinum.

**Keywords:** electroreduction, aurum and platinum ions, molten electrolytes

Высокая рыночная стоимость металлов золота и платины, ограниченность сырьевых ресурсов делает весьма актуальной разработку новых методов их получения.

Процессы восстановления ионов золота из водных растворов исследован подробно, так как гидрометаллургический метод является основным способом извлечения этих металлов из руд. Однако гидрометаллургический процесс является сравнительно медленным, многостадийным процессом и отличается высокой токсичностью. Этим недостатком лишен электролиз расплавленных солей.

По проблеме электроосаждения золота и платины из расплавленных солей имеется ограниченное число работ. Так, в работе [1] электроосаждение золота проводили в расплавленной эвтектике NaCl-KCl-CsCl, содержащей хлорид золота, при температуре 500–700°C.

Авторами [2] было установлено, что в равновесии с металлом подавляющая часть ионов золота находится в степени окисления +1. При всех исследованных условиях осадки золота были дендритными. В начальной стадии роста осадка на золотой подложке происходило эпитаксиальное наращивание тонкого слоя

(1–3 мкм). Установлено, что у золота температура рекристаллизации колеблется в пределах 20–200°C в зависимости от чистоты и степени деформации. О более высокой подвижности ад-атомов золота на гранях (111) и (100) по сравнению с серебром сообщалось в работе [4].

В работе [3] было изучено зарождение кристаллов платины на стеклоуглеродном микрокатоде в расплаве NaCl-KCl-CsCl-PtCl<sub>2</sub> при 500–700°C гальваностатическим методом. Из экспериментальных кривых перенапряжение – время и данных по числу кристаллов, образующихся на катоде, рассчитаны токи обмена разряда-ионизации платины на растущих зародышах платины.

В работе [5] авторами была изучена структура платиновых металлов, осажденных из хлоридных расплавов. Получены катодные осадки в форме покрытий и дендритов. Все сплавы платиновых металлов получены как твердые растворы в широком интервале концентраций. Платиновые металлы получены электроосаждением из водных растворов с высоким выходом по катодному току в форме покрытий, в форме крупных осадков, содержащих водород.

**Цель исследования:** исследование процесса электровосстановления ионов золота и платины в галогенидном расплавленном электролите NaCl–KCl–CsCl на платиновом и стеклоуглеродном электродах.

### Материал и методы исследования

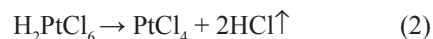
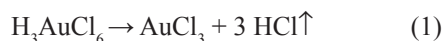
Для исследования механизма электровосстановления ионов золота и платины, а также для анализа катодных продуктов использовали следующие методы:

- циклическую вольтамперометрию при различных скоростях поляризации (стационарный и нестационарный режим) (потенциостат PAR2273);
- потенциостатический и гальваностатический электролиз (потенциостат PAR2273);
- рентгенофазовый метод изучения фазового состава продуктов (ДРОН-6);
- рентгенофлуоресцентный элементный анализ (Спектроскан МАКС-GV);

Для изучения процесса электровосстановления ионов золота и платины использовали высокотемпературную трехэлектродную ячейку. В качестве индикаторного электрода использовали платиновые и стеклоуглеродные игольчатые электроды. Электродом сравнения служил квазиобратимый платино-кислородный электрод, а анодом и одновременно контейнером для расплавленного электролита – стеклоуглеродный тигель.

Электровосстановление хлоридных комплексов золота и платины проводили в расплаве KCl–NaCl–CsCl. Золото и платину вводили в расплав в виде золотохлороводородной и платинохлороводородной кислот соответственно.

При добавлении  $H_3AuCl_6$  и  $H_2PtCl_6$  в хлоридный расплав происходит мгновенное их разложение по следующим схемам:



Хлориды золота и платины, растворяясь в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl, образуют следующие комплексы:  $[AuCl_4]^-$  и  $[PtCl_6]^{2-}$ . Таким образом, электрохимически активными частицами в данных расплавленных электролитах выступают хлоридные комплексы:  $[AuCl_4]^-$  и  $[PtCl_6]^{2-}$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

#### Электровосстановление хлоридных комплексов золота в расплаве KCl–NaCl–CsCl на платиновом и стеклоуглеродном электродах

Добавление  $H_3AuCl_6$  (или  $AuCl_3$ ) в хлоридный эвтектический расплав проявляется появлением волны восстановления комплекса  $[AuCl_4]^-$  при потенциалах +0,1–0,2 В относительно платино-кислородного электрода сравнения (рис. 1, кривые 2–4). При потенциале –(2,2–2,3) В имеется обратимая волна электровосстановления щелочных металлов на предварительно выделенном металлическом золоте. Высота этой волны при концентрации  $H_3AuCl_6$  более  $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> не меняется, так как при достижении концентрации золота, достаточной для покрытия всей площади электрода выделившимся золотом, при данной скорости поляризации достигается предельная скорость разряда щелочного металла (концентрация ионов щелочного металла как фонового электролита в данном расплаве является избыточной).

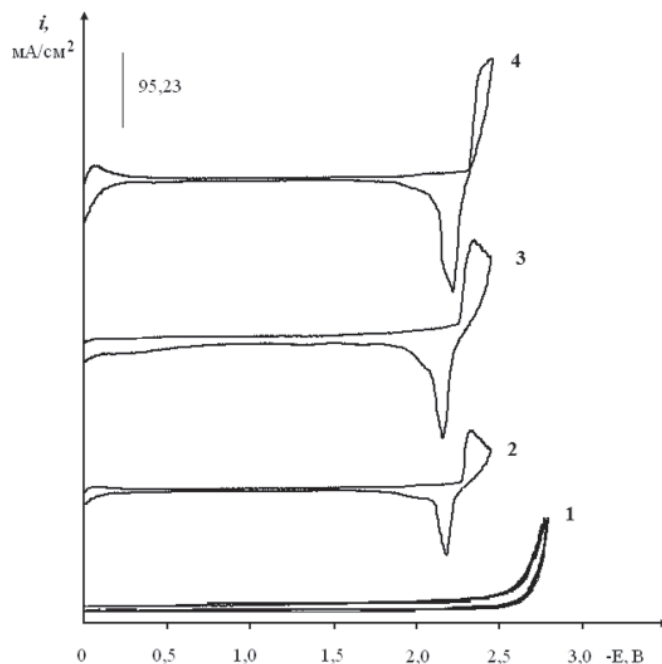


Рис. 1. Вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl (эвтектика), содержащего  $H_3AuCl_6$  с  $(H_3AuCl_6) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>:

1 – вольтамперограмма фонового электролита; 2 – 0,5; 3 – 2,0; 4 – 4,0.  
Катод – Pt, скорость поляризации 0,1 В/с. Температура – 550 °С

Рентгенофазовый анализ катодных осадков, полученных электролизом расплава  $KCl-NaCl-CsCl-AuCl_3$  при потенциале  $-0,5$  В показал наличие фаз Au (рис. 2).

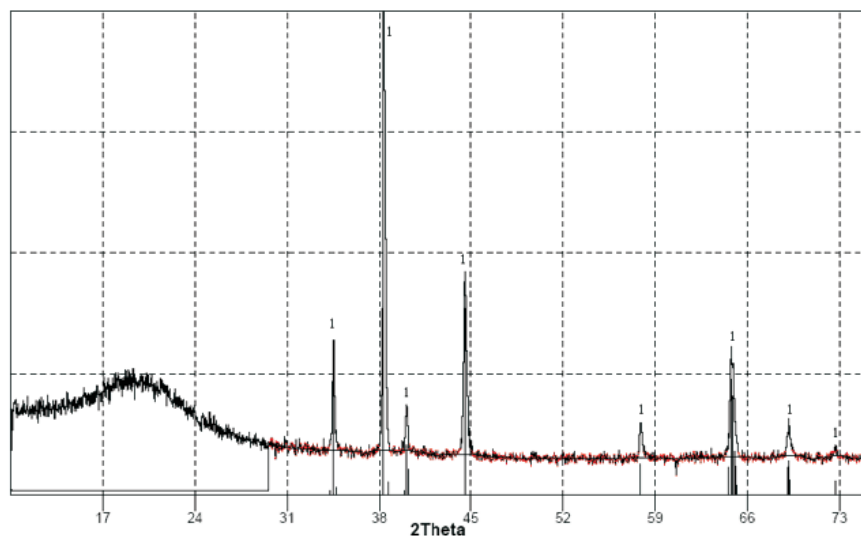


Рис. 2. Рентгенограмма катодных осадков, полученных электролизом расплава  $KCl-NaCl-CsCl-AuCl_3$  при потенциале  $-0,5$  В: 1 – стандартные линии металлического Au. Катод – стеклоуглерод. Температура –  $550^\circ C$

С увеличением концентрации наблюдается линейный рост тока восстановления золота (рис. 3). Аналогичные исследования были проведены и на стеклоуглеродном электроде. Волна электровосстановления хлоридных комплексов золота наблюдается при потенциале  $-(0,3-0,5)$  В (рис. 4.) на стеклоуглеродном электроде.

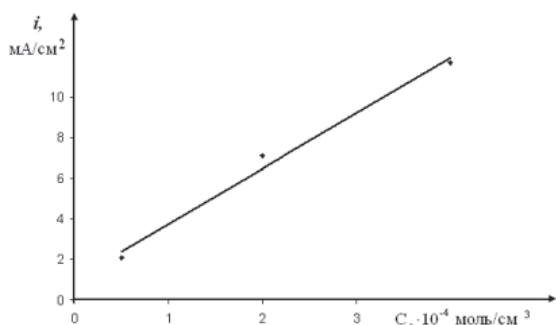


Рис. 3. Зависимость тока пика волны электровосстановления от концентрации  $[AuCl_4^-]$  при скорости поляризации,  $v = 0,1$  В

Анализ стационарных вольтамперных кривых по уравнению Лингейма-Кольгоффа в координатах  $E - \lg(i_d - i)$  дает число электронов, участвующих в стадии переноса заряда равное трем. Электродный процесс с участием хлоридных комплексов золота можно представить в следующем виде:

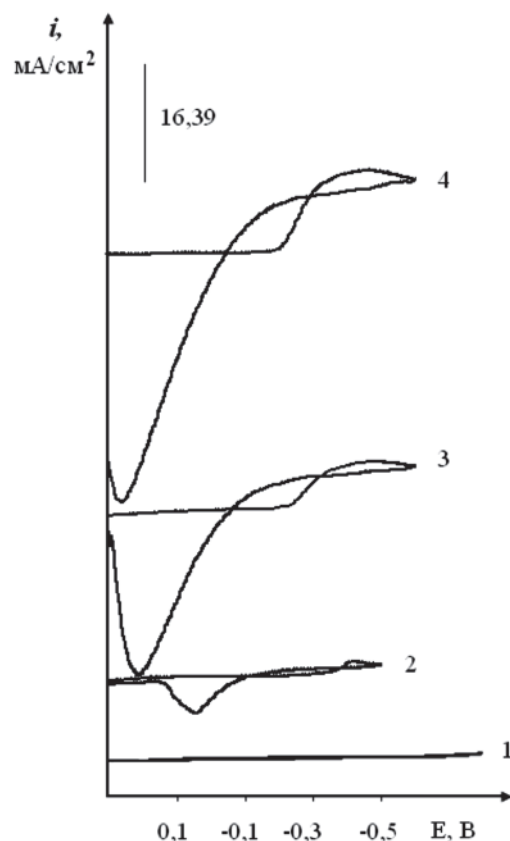


Рис. 4. Вольтамперограммы расплава  $KCl-NaCl-CsCl$  (эвтектика), содержащего  $H_3AuCl_6$   $C(H_3AuCl_6) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: 1 – вольтамперограмма фонового электролита; 2 – 0,5; 3 – 2,0; 4 – 4,0. Скорость поляризации 0,1 В/с. Катод – стеклоуглерод, температура –  $550^\circ C$

*Электровосстановление хлоридных комплексов платины в расплаве KCl–NaCl–CsCl на платиновом и стеклоуглеродном электродах*

Введение  $H_2PtCl_6$  (или  $PtCl_4$ ) в хлоридный эвтектический расплав приводит к появлению волны восстановления комплекса  $[PtCl_6]^{2-}$  при потенциалах  $-(0,1-0,2)$  В относительно платино-кислородного электрода сравнения (рис. 5, кривые 2–4) на стеклоуглеродном электроде.

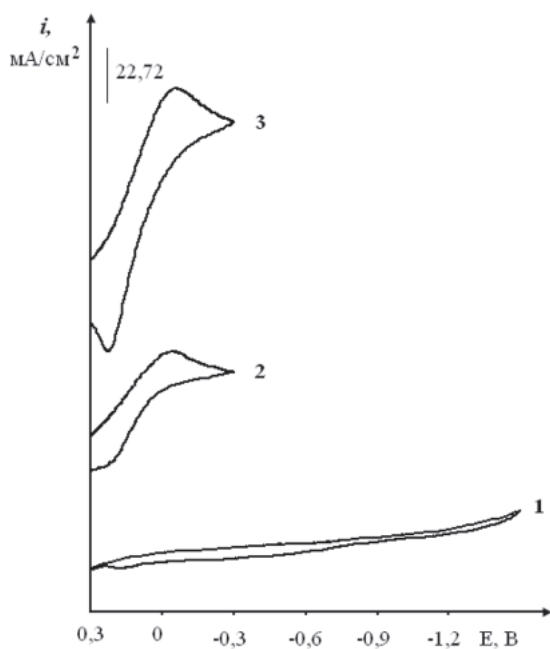


Рис. 5. Вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl (эвтектика), содержащего  $H_2PtCl_6$ ,  $C(H_2PtCl_6) \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>: 1 – вольтамперограмма фонового электролита; 2 – 1,0; 3 – 2,0. Скорость поляризации 0,1 В/с. Катод – стеклоуглерод, температура – 550 °С

С увеличением концентрации наблюдается линейный рост тока восстановления платины. Рентгенофазовый анализ катодных продуктов потенциостатического электролиза при  $-0,5$  В показал наличие фаз Pt.

#### Выводы

1. Исследованы процессы электровосстановления ионов золота и платины в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl на платиновом и стеклоуглеродном электродах при температуре 550 °С.
2. Методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов установле-

но, что катодные осадки, полученные при электролизе расплава KCl–NaCl–CsCl, содержащие хлоридные комплексы  $[PtCl_6]^{2-}$   $[AuCl_4]^-$ , являются фазами металлических золота и платины.

Работа выполнена в ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» в рамках выполнения госконтракта 16.552.11.7074.

#### Список литературы

1. Семерикова О.Л., Салтыкова Н.А., Зырянов В.Г. Особенности структуры осадков золота, полученных электролизом расплавов эвтектики NaCl–KCl–CsCl // XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. – Нальчик, 2001. – Т. 1. – С. 282–283.
2. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Барабошкин А.Н. Равновесные потенциалы золота в расплавах эвтектики NaCl–KCl–CsCl // Электрохимия. – 1995. – Т. 31. – № 12. – С. 1325–1328.
3. Салтыкова Н.А., Портнягин О.В., Косихин Л.Т., Барабошкин А.Н., Есина Н.О., Коровенков А.П. Электролитическое зарождение кристаллов платины в хлоридных расплавах // Электрохимия. – 1991. – 27, № 11. – С. 1496–1505.
4. Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters // Surface Science. – 2000. – Vol. 446. – P. 31–45.
5. Saltykova N.A. Electrodeposition of platinum metals and alloys from chloride melts // Journal of Mining and Metallurgy. – 2003. – № 39 (1–2) B. – P. 201–208.

#### References

1. Semerikova O.L., Saltykova N. A., Zyryanov V. G. Osobennosti struktury osadkov zolota, poluchennykh e'lektrolizom rasplavov e'vtektiki NaCl–KCl–CsCl // XII Rossijskoj konferencii po fizicheskoj khimii i e'lektrokhimii rasplavlennykh i tverdykh e'lektrolitov. Nal'chik, 2001. T. 1. pp.282–283.
2. Saltykova N.A., Semerikova O.L., Baraboshkin A.N. Ravnovesnye potentsialy zolota v rasplavakh e'vtektiki NaCl–KCl–CsCl // E'lektrokhimiya. 1995. T. 31. no. 12. pp. 1325–1328.
3. Saltykova N.A., Portnyagin O.V., Kosixin L.T., Baraboshkin A.N., Esina N.O., Korovenkov A.P. E'lektroliticheskoe zarozhdenie kristallov platiny v xloridnykh rasplavakh // E'lektrokhimiya. 1991. 27, no. 11. pp. 1496–1505.
4. Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters // Surface Science. 2000. Vol. 446. pp. 31–45.
5. Saltykova N.A. Electrodeposition of platinum metals and alloys from chloride melts. // Journal of Mining and Metallurgy. 2003. no. 39 (1–2) B pp. 201–208.

#### Рецензенты:

Мусаев Ю.И., д.х.н., профессор кафедры, ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик;

Лигидов М.Х., д.х.н., профессор, декан ХФ, ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 08.05.2013.