

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.02.060>

УДК 544.654.2:542.9:546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко

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

E-mail: kublan@ukr.net

Фактическая энергия активации электровосстановления иминодиацетатных комплексов палладия(II)

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Омельчуком

Вычислены фактическая и истинная энергии активации электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II). Предложен метод расчета фактической реальной энергии активации электродного процесса, контролируемого смешанной кинетикой, исходя из энергии активации диффузии, реакции перехода, соотношения поверхностной и объемной концентраций потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе. Наблюдается хорошее согласование вычисленных и экспериментально определенных значений фактической энергии активации электродного процесса. Исследована зависимость фактической энергии активации электродного процесса от перенапряжения.

Ключевые слова: *иминодиацетатные комплексы палладия(II), электровосстановление, перенапряжение, энергия активации диффузии, энергия реакции перехода, фактическая энергия активации электродного процесса, истинная энергия активации электродного процесса.*

Электрохимические процессы относятся к гетерогенным химическим реакциям, которые происходят на границе раздела фаз электрод—электролит и сопровождаются переносом заряда через эту границу. Особенность электрохимических процессов состоит в том, что, в отличие от химических реакций, они не могут протекать самопроизвольно, а только при смещении равновесного (стационарного) потенциала электрода в катодную или анодную область. Работу, которую необходимо затратить для того, чтобы электродный процесс получил возможность протекать в определенном направлении, принято называть перенапряжением реакции ΔE .

Теоретическая часть. Энергия активации — фундаментальная энергетическая характеристика электродного процесса. Изучение энергии активации электрохимического процесса и ее составляющих представляет научный интерес, так как позволяет определить энергетику процесса, управлять его кинетикой и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

Согласно современным научным воззрениям различают идеальную (истинную) W , фактическую (реальную) A [1, 2], а также формальную Ω [3, 4] энергии активации стадийного

электрохимического процесса и их составляющие — энергии активации химической реакции, адсорбции, диффузии, реакции перехода и кристаллизации.

В работах [1, 3] приведены уравнения, связывающие между собой истинную энергию активации W , вычисляемую при постоянном скачке гальвани-потенциала на границе электрод/раствор, фактическую энергию активации A , определяемую при постоянном перенапряжении ($\Delta E = \text{const}$), и формальную энергию активации Ω электрохимического процесса, вычисляемую при постоянном электродном потенциале ($E = \text{const}$) относительно произвольно выбранного электрода сравнения, имеющего одинаковую температуру с рабочим электродом. Поскольку величина отдельного скачка потенциала E недоступна измерению, следовательно, экспериментально можно определить лишь фактическую реальную A и формальную Ω энергии активации стадийного электрохимического процесса.

Уравнения, связывающие фактическую энергию активации A_f со скоростью катодного процесса, контролируемого смешанной кинетикой, при избытке индифферентного вещества, постоянной концентрации деполяризатора, током обмена, температурой и перенапряжением электродного процесса приведены в [3, 4].

Исходя из уравнений электрохимической кинетики, не осложненной образованием новой кристаллической фазы ($A_k = 0$), адсорбционными ($A_a = 0$) и химическими стадиями ($A_r = 0$), авторы работы [5] теоретически обосновали, что экспериментально определяемая методом Горбачева по уравнению Аррениуса [6] фактическая энергия активации A_f стадийного электрохимического процесса, контролируемого смешанной кинетикой, является не аддитивной величиной, а сложной комбинацией нескольких составляющих — истинных энергий активации лимитирующих стадий электродного процесса, т. е. необходимо учитывать их индивидуальный вклад в фактическую энергию активации A_f стадийного электродного процесса. При последовательном переносе электронов фактическая реальная энергия активации A_f определяется энергией активации лимитирующей стадии электродного процесса.

Необходимо подчеркнуть, что корректное определение энергии активации перехода A_p , согласно [7], возможно в том случае, если константа адсорбционного равновесия, константа скорости реакции и коэффициент переноса α не зависят от температуры и перенапряжения. В противном случае интерпретация полученных экспериментальных результатов неоднозначна.

В качестве объекта исследования выбраны иминодиацетатные комплексы палладия(II), поскольку они представляют не только научный [8], но и практический [9] интерес.

Цель работы заключается в определении фактической энергии активации электродного процесса и ее составляющих — энергий активации диффузии и реакции перехода электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита.

Методика эксперимента. Иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия(II) синтезировали, растворяя хлорид палладия(II) в растворах, содержащих избыток комплексона, при строго определенном значении pH по методике [8]. Идентификация синтезированных комплексов проведена методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа [9].

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного бис-иминодиацетатного комплекса палладия(II). Состав исследуемого электролита, моль/л: $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 5,11 \cdot 10^{-4}$; $\text{H}_2\text{ida} - 5,11 \cdot 10^{-2}$; $\text{NaClO}_4 - 1,0$; pH 3,8.

Методика вольтамперных измерений описана в работах [9, 10].

Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Результаты и их обсуждение. На стационарных E, j -кривых восстановления иминодиацетатных комплексов палладия(II), снятых на палладиевом электроде в электролите, содержащем избыток свободного лиганда, при pH 3,8 в атмосфере аргона наблюдается одна ступень предельного тока [8, 11], имеющего диффузионную природу.

Значения кинетических параметров электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита представлены в табл. 1 [11].

Среднее координационное число комплексных ионов $[\text{Pd}(\text{ida})_n]^{2-2n}$, преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 3,8, вычисленное по [10], равно 2. В реакции перехода при восстановлении палладия(II) из иминодиацетатного электролита (pH 3,8) принимают участие электрохимически активные комплексы (ЭАК) $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$, преобладающие в прикатодном слое исследуемого электролита. Электродный процесс не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита, лимитируется смешанной кинетикой, что согласуется с результатами работы [12].

Следовательно, фактическая энергия активации A_f электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда, состоит из энергии активации диффузии A_d и реакции перехода A_t . Значения A_d и A_t определяли из стационарных E, j -кривых из зависимости логарифмов предельного диффузионного тока и тока обмена разряда бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) соответственно от обратной температуры (рис. 1) по уравнению Аррениуса [6]. Экспериментально вычисленные значения энергий активации диффузии A_d и реакции перехода A_t бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) равны 15,0 и 53,2 кДж/моль соответственно [11].

Фактическую энергию активации A_f электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) экспериментально определяли температурно-кинетическим методом из зависимости скорости электродной реакции от температуры, полученной при

Таблица 1. Кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита ($C_{\text{Pd}^{2+}} / C_{\text{H}_2\text{ida}} = 1 : 100$; $C_{\text{NaClO}_4} = 1,0$ моль/л; pH 3,8)

$t, ^\circ\text{C}$	$b_k, \text{В}$	α'	$D_i \cdot 10^{-5}, \text{см}^2/\text{с}$	$-\lg j_d, \text{мА}/\text{см}^2$	$-\lg j_o^{wb(*)}, \text{мА}/\text{см}^2$	$-\lg j_o^{(**)}, \text{мА}/\text{см}^2$
26	0,136	0,42	0,69	1,47	3,46	3,19
35	0,146	0,41	1,01	1,30	3,28	2,94
40	0,151	0,41	1,12	1,26	3,22	2,71
50	0,157	0,40	1,26	1,21	3,15	2,47
60	0,164	0,40	1,54	1,19	2,91	2,25

Примечание. b_k – наклон $\Delta E, \lg [(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$ -зависимостей; α' – кажущийся коэффициент переноса электрона; D_i – коэффициент диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде комплексов палладия(II); j_d – предельный ток, А/см²; $j_o^{wb(*)}$ – плотность тока обмена безбарьерного разряда палладия(II); $j_o^{(**)}$ – плотность тока обмена безактивационного разряда палладия(II).

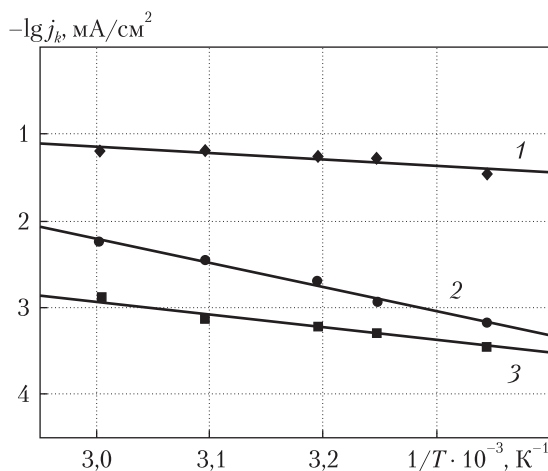


Рис. 1. Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока (1), токов обмена обычного (2) и безбарьерного (3) восстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита от обратной температуры

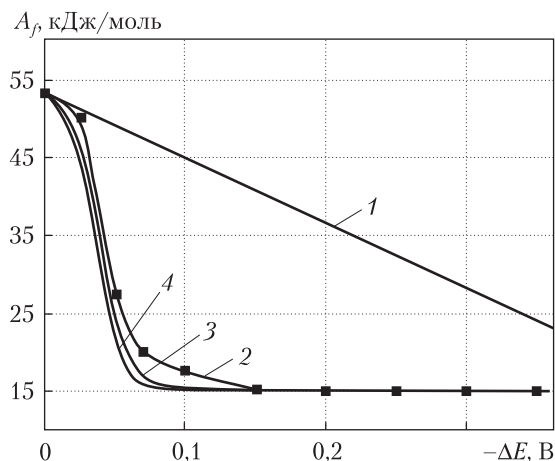


Рис. 2. Зависимости фактической энергии активации восстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) от перенапряжения: по Темкину (1); Горбачеву (2); Данилову (3) и предложенным методом (4)

постоянном перенапряжении [6], и рассчитывали по Темкину [1], Данилову [3] и сопоставляли с данными, полученными предложенным методом.

Фактическую энергию активации A_f электродного процесса, контролируемого смешанной кинетикой, при постоянном перенапряжении по методу Данилова определяли по следующему уравнению [3]:

$$A_f = \frac{j_d(A_o + \alpha F \Delta E) + j_k A_d}{j_d + j_k}, \quad (1)$$

где A_d , A_o – энергии активации диффузии и реакции перехода соответственно; j_d , j_k – предельный диффузионный ток и ток стадии разряда, который наблюдался бы при данном перенапряжении ΔE в условиях полного отсутствия концентрационной поляризации и обратного тока (по уравнению Тафеля).

Мы определяем фактическую энергию активации A_f электродного процесса, контролируемого смешанной кинетикой, при постоянном перенапряжении предполагая, что A_f суммируется как соответствующие доли энергии активации диффузии и реакции перехода по следующему уравнению:

$$A_f = (1 - C_s/C_o)A_o + C_s/C_o A_d, \quad (2)$$

где C_s , C_o – поверхностная и объемная концентрации потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе; $k_1 = (1 - C_s/C_o)$, $k_2 = C_s/C_o$ – коэффициенты, определяющие вклад энергий активации диффузии A_d и реакции перехода A_o в фактическую энергию активации A_f электродного процесса; при этом необходимо учитывать, что $0 \leq k_n \leq 1$; $k_1 + k_2 = 1$.

Соотношение поверхностной C_s и объемной C_o концентраций потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе можно определить по уравнению массопереноса:

$$j_k = nFD(C_o - C_s)/\delta. \quad (3)$$

Поскольку поверхностная C_s и объемная C_o концентрации восстанавливающихся ионов пропорциональны току разряда j_k и предельному диффузионному току j_d соответственно, то коэффициенты k_1 и k_2 , определяющие вклад энергий активации диффузии A_d и реакции перехода A_t в фактическую энергию активации A_f электродного процесса, принимают вид

$$k_1 = (1 - j_k/j_d), \quad (4)$$

$$k_2 = j_k/j_d. \quad (5)$$

Фактическую энергию активации A_f электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) из исследуемого электролита определяли по следующему уравнению:

$$A_f = (1 - j_k/j_d)A_o + (j_k/j_d)A_d. \quad (6)$$

Зависимости фактической энергии активации A_f электродного процесса от перенапряжения, экспериментально определенные по методу Горбачева [6] и вычисленные по Темкину [1], Данилову [3] и предложенным методом, приведены на рис. 2. Энергию активации, вычисленную по Темкину [1] (см. рис. 2, кривая 1), можно рассматривать как реальную фактическую энергию активации A_f стадии разряда при данной поляризации ΔE только при чисто кинетическом контроле скорости процесса.

Энергия активации, экспериментально определяемая температурно-кинетическим методом [6] (см. рис. 2, кривая 2), вычисленная по Данилову [3] (кривая 3) и предложенным методом (кривая 4), представляет собой фактическую A_f энергию активации электродного процесса. Как видно из рис. 2, наблюдается совпадение экспериментально определенной по методу Горбачева [6] и рассчитанной по методу [3] и предложенным методом фактической энергии активации A_f электродного процесса, контролируемого смешанной кинетикой.

Величина истинной энергии активации W_o электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде, вычисленная по уравнению [13]

Таблица 2. Энергетические характеристики разряда *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II)

Энергетические характеристики системы	Обозначение	Значение, кДж/моль
Энергия активации безактивационного разряда (реакции перехода)	A_o^{wa}	53,2
Энергия активации диффузии	A_d	15,0
Энергия активации безбарьерного разряда	A_o^{wb}	31,1
Скрытая теплота электродной реакции	Q	31,9
Идеальная энергия активации	W_o	65,4
Полная энергия реорганизации системы	λ_n	264,7
Энергия реорганизации комплексного иона	λ_k	153,5
Энергия реорганизации растворителя	λ_p	111,2

$$W_o = \frac{A_o - \alpha A_o^{wb}}{1 - \alpha}, \quad (7)$$

равна 65,4 кДж/моль.

Энергетические характеристики разряда *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде представлены в табл. 2 [14, 15].

Таким образом, нами вычислены фактическая A_f и истинная W_o энергии активации электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II). Предложен метод расчета фактической A_f энергии активации электродного процесса, контролируемого смешанной кинетикой, исходя из энергии активации диффузии, реакции пе-

перехода и соотношения поверхностной C_s и объемной C_o концентраций потенциалопределяющих ионов в исследуемом растворе или предельного диффузионного тока j_d и тока разряда j_k бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II). Наблюдается хорошее согласование вычисленных и экспериментально определенных значений фактической A_f энергии активации электродного процесса.

Определен вклад энергии активации стадии перехода (замедленного разряда) и энергии активации диффузии бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) в фактическую энергию активации электродного процесса, лимитируемого смешанной кинетикой. Исследована зависимость фактической энергии активации электродного процесса от перенапряжения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Темкин Н.И. Энергия активации разряда ионов водорода. *Журн. физ. хим.* 1948. **22**, № 9. С. 1081–1089.
2. Кришталик Л.И. Безбарьерные электродные процессы. *Успехи химии.* 1965. **34**, № 10. С. 1831–1845.
3. Данилов Ф.Й., Проценко В.С. Энергия активации электрохимической реакции при постоянном значении электродного потенциала. *Электрохимия.* 2009. **45**, № 9. С. 1113–1117.
4. Данилов Ф.Й., Проценко В.С. Фактическая энергия активации электродного процесса в условиях смешанной кинетики. *Электрохимия.* 2009. **45**, № 10. С. 1187–1196.
5. Данилов Ф.Й., Проценко В.С. Енергія активації стадійних електрохімічних процесів. *Наук. вісник Чернів. ун-ту. Сер. хім.* 2008. Вип. 399–400. С. 15–17.
6. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов. *Тр. IV Всесоюз. совещ. по электрохимии.* Москва: Изд-во АН СССР, 1959. С. 61–71.
7. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. Киев: Наук. думка, 1988. 76 с.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде. *Укр. хим. журн.* 2009. **75**, № 7. С. 56–61.
9. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Electrodeposition of palladium coatings from iminodiacetate electrolyte. *Amer. J. Anal. Chem.* 2013. **4**. P. 642–646.
10. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Москва; Ленинград: Химия, 1964. 378 с.
11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н. Классический, безбарьерный и безактивационный разряд иминодиацетатных комплексов палладия(II). *Допов. Нац. акад. наук України.* 2016. № 10. С. 67–72. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.067>.
12. Русских Я.В., Кравцов В.И. Кинетика и механизм электровосстановления бис-иминодиуксусных комплексов палладия(II) на ртутном каплюющем электроде. *Электрохимия.* 1997. **33**, № 10. С. 1240–1247.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А. Электрохимия. Москва: Химия, 2006. 672 с.
14. Руденко К.П., Никитенко В.Н., Кублановский В.С. Определение энергии реорганизации при разряде бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II). *Укр. хим. журн.* 2013. **79**, № 7. С. 36–39.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Бык С.В. Энергетические параметры разряда комплексонов палладия(II). *Зб. наук. праць: Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво.* Харків: НТУ «ХПИ», 2015. С. 106–107.

Поступило в редакцию 14.07.2016

REFERENCES

1. Temkin, N. I. (1948). Zhurn. Fiz. Khim., 22, No 9, pp. 1081-1089 (in Russian).
2. Krishtalik, L. I. (1965). Uspekhi Khimii, 34, No 10, pp. 1831-1845 (in Russian).
3. Danilov, F. Y., Protsenko, V. S. (2009). Elektrokimiya, 45, No 9, pp. 1113-1117 (in Russian).
4. Danilov, F. Y., Protsenko, V. S. (2009). Elektrokimiya, 45, No 10, pp. 1187-1196 (in Russian).
5. Danilov, F. Y., Protsenko, V. S. (2008). Nauk. Visnyk. Chernivets. Univ., Ser. khim., Iss. 399-400, pp. 15-17 (in Ukrainian).

6. Gorbachov, S. V. (1959). Proc. of the IV All-Union Conf. on Electrochemistry. Moscow: Izd-vo AN SSSR, pp. 61-71 (in Russian).
7. Gorodyskii, A. V. (1988). Voltamperometry. Kinetics of Stationary Electrolysis. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
8. Kublanovsky, V. S., Nikitenko, V. N., Rudenko, K. P. (2009). Ukr. Khim. Zhurn., 75, No 7, pp. 56-61 (in Russian).
9. Kublanovsky, V. S., Nikitenko, V. N., Rudenko, K. P. (2013). Amer. J. Anal. Chem., 4, pp. 642-646.
10. Schläfer, H. L. (1961). Komplexbildung in Lösung. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer.
11. Kublanovsky, V. S., Nikitenko, V. N. (2016). Dopov. Nac. acad. nauk Ukr. No 10, pp. 67-72, <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.067> (in Russian).
12. Russkikh, Ya. V., Kravtsov, V. I. (1997). Russ. J. Elektrochem., 33, pp. 929-938.
13. Damaskin, B. B., Petrii, O. A., Tsyrlina, G. A. (2006). Electrochemistry. Moscow: Khimiya (in Russian).
14. Rudenko, K. P., Nikitenko, V. N., Kublanovsky, V. S. (2013). Ukr. Khim. Zhurn., 79, No 7, pp. 36-39 (in Russian).
15. Kublanovsky, V. S., Nikitenko, V. N., Byk, S. V. (2015). Collection of scientific publications: present-day problems of electrochemistry: education, science, production. Kharkiv: Natc. Tech. Univ. "Kharkiv Politech. Inst.", pp. 106-107 (in Ukrainian).

Received 14.07.2016

В.С. Кублановський, В.М. Нікітенко

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

E-mail: kublan@ukr.net

ФАКТИЧНА ЕНЕРГІЯ АКТИВАЦІЇ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ІМІНОДІАЦЕТАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ(II)

Обчислено фактичну та ідеальну істинну енергії активації електровідновлення *bis*-імінодіацетатних комплексів паладію(II). Запропоновано метод розрахунку фактичної енергії активації електродного процесу, контрольованого змішаною кінетикою, виходячи з енергії активації дифузії, реакції переходу, співвідношення поверхневої та об'ємної концентрацій іонів, що визначають потенціал у досліджуваному розчині. Спостерігається добре узгодження обчислених і експериментально визначених значень фактичної енергії активації електродного процесу. Досліджено залежність фактичної енергії активації електродного процесу від перенапруги.

Ключові слова: імінодіацетатні комплекси паладію(II), електровідновлення, перенапруга, енергія активації дифузії, енергія реакції переходу, фактична енергія активації електродного процесу, істинна енергія активації електродного процесу.

V.S. Kublanovsky, V.M. Nikitenko

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: kublan@ukr.net

ACTUAL ACTIVATION ENERGY OF THE ELECTROREDUCTION OF PALLADIUM(II) IMINODIACETATE COMPLEXES

The actual and true activation energies of the electroreduction of palladium(II) *bis*-iminodiacetate complexes have been calculated. A method is proposed for the calculation of the actual activation energy of the electrode process controlled by a mixed kinetics from the activation energy of diffusion, the electron-transfer reaction, and the ratio of surface and bulk concentrations of potential-determining ions in the solution under investigation. There is a good agreement between the calculated and experimentally determined values of the actual activation energy of the electrode process. The dependence of the actual activation energy on the electrode process overpotential has been studied.

Keywords: palladium(II) iminodiacetate complexes, electroreduction, overpotential, activation energy of diffusion, energy of electron-transfer reaction, actual energy of the electrode process, true activation energy of the electrode process.