

В.С.Кублановский, В.Н.Никитенко, К.П.Руденко**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II)
ИЗ ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Определены кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в широком интервале рН. Показано, что в кислом гидроксэтилиминодиацетатном электролите (рН 2.0) предельный катодный ток имеет диффузионную, а в нейтральном электролите (рН 7.4) кинетическую природу. Предложен механизм электровосстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование кинетики и механизма восстановления комплексов палладия(II) вызывает повышенный научный интерес, поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия — уникальными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности.

В микроэлектронике для нанесения функциональных нанокристаллических покрытий палладием и его сплавами широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы, легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами ацидного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса или отдельных его стадий, что позволяет управлять с помощью соответствующих электродных стадий структурой и, следовательно, свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны аналоги аминокетата и иминодиацетата — гидроксэтилиминодиацетатные комплексы палладия(II). Аминокетатные (глицинатные) комплексы палладия(II) представляют как научный [1, 2], так и практический [3, 4] интерес. Глицинатный электролит палладирования позволяет получать мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой палладиевые покрытия, отличающиеся повышенной пластичностью и устойчивостью к высоким температурам (400—600 °С), благодаря чему их можно использовать в качестве катализаторов [4].

Кинетика восстановления палладия (II) на ртутном каплюющем и палладиевом электродах из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, в интервале рН 3.2—10.5 в присутствии различных фоновых электролитов (NaF, NaClO₄) в атмосфере аргона исследована в работах [5, 6]. Установлено, что предельный катодный ток имеет диффузионную природу. В реакции перехода принимают участие комплексы $[Pd(ida)_2]^{2-}$, которые восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции.

Практическое использование комплексонарных электролитов палладирования невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов, природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Цель работы — определение кинетических параметров восстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в широком интервале рН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Комплексы палладия(II) с гидроксэтилиминодиацетатом (H₂heida) синтезировали исходя из хлорида палладия(II), растворяя его при интенсивном перемешивании в растворах, содержащих избыток комплексона, при строго определенном значении рН по методике [5].

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного гидроксэтилиминодиацетатного комплекса палладия(II) за несколько дней до проведения вольт-амперометрических измерений. Состав исследуемого электролита, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00 · 10⁻⁴;

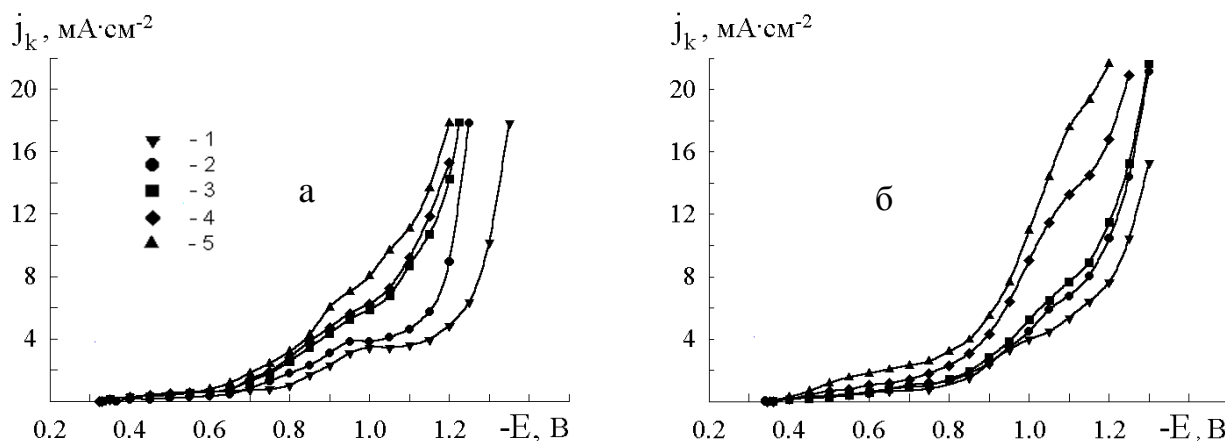


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴; H₂heida — 5.00·10⁻²; NaClO₄ — 1.0, при pH 2.0, скорости развертки потенциала 0.001 В·с⁻¹ и температуре, °С (а): 23 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); температуре 25 °С и скорости развертки потенциала, В·с⁻¹(б): 0.001 (1); 0.005 (2); 0.010 (3); 0.050 (4); 0.100 (5).

H₂heida — 5.0·10⁻²; NaClO₄ — 1.0; pH 2.0–7.4.

Вольт-амперные *E, j*-кривые электровосстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при скорости изменения потенциала 1—100 мВ·с⁻¹ и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатируемой электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона. Аргон пропускали через исследуемый электролит в течение 60 мин. Температуру исследуемого электролита поддерживали с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С.

Рабочий электрод представлял собой торец платиновой проволоки диаметром 1 мм, на который предварительно перед каждым опытом наносили слой палладия из хлоридно-аммонийного электролита [7] при плотности тока 5 мА/см² в течение 20 мин. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, запаянную в стекло. Значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На стационарных *E, j*-кривых электровосстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в атмосфере аргона в области pH 2.0—7.4 наблюдается одна ступень предельного тока (рис. 1). Величина предельного тока прямо про-

порциональна концентрации восстанавливающихся на электроде комплексов палладия(II).

Природу предельного тока при восстановлении палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита устанавливали из нестационарных *E, j*-кривых (рис. 1), построенных в координатах $j_p - v^{1/2}$ [8], где j_p — ток пика, А·см²; v — скорость развертки потенциала, В·с⁻¹. В кислом гидроксиэтилиминодиацетатном электролите (pH 2.0) зависимость $j_p = f(v^{1/2})$, как следует из рис. 2, представляет собой прямую линию, ко-

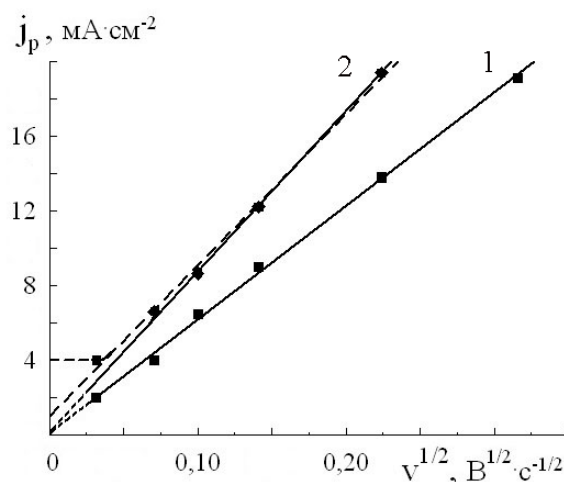


Рис. 2. Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴; H₂heida — 5.00·10⁻²; NaClO₄ — 1.0, при 22 °С от pH: 2.0 (1); 7.4 (2).

торая экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе предельного катодного тока восстановления палладия(II) из исследуемого электролита. В нейтральном гидроксиэтилиминодиацетатном электролите (рН 7.4) зависимость $j_p = f(v^{1/2})$ прямолинейна, но не экстраполируется в начало координат, то есть восстановление палладия(II) из исследуемого электролита осложнено, по-видимому, адсорбцией восстанавливающихся ионов на поверхности электрода или предшествующей химической стадией диссоциации бис-гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия(II).

Значения коэффициентов диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия(II) в кислом (рН 2.0) и нейтральном (рН 7.4) электролитах, содержащих 100-кратный избыток свободного лиганда, вычисленные из тангенса угла наклона прямых $j_p = f(v^{1/2})$ (рис. 2) по уравнению [8], составляют $1.63 \cdot 10^{-5}$ и $2.49 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ соответственно. Расхождение вычисленных значений коэффициентов диффузии гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия(II) обусловлено, по-видимому, различным составом ЭАК, принимающих участие в реакции перехода в кислом (рН 2.0) и нейтральном (рН 7.4) электролитах.

Значения кинетических параметров восстановления палладия(II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в интервале рН 2.0—7.4 определяли из стационарных E, j -кривых, построенных в координатах $\Delta E - \lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$, то есть учитывалось влияние концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса.

Значения наклонов b_k прямолинейных ΔE , $\lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$ -зависимостей в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите в интервале рН 2.0—7.4 составляет 0.231 ± 0.017 В, а при повышении температуры раствора от 23 до 50 °С соответствует 0.232 ± 0.019 В. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' в интервале рН 2.0—7.4 равен 0.25 ± 0.03 , а в диапазоне температур 23—50 °С — 0.27 ± 0.01 . Плотность тока обмена незначительно увеличивается при повышении рН исследуемого электролита от 2.0 до 7.4 или температуры от 23 до 50 °С.

Значения коэффициентов диффузии гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палла-

дия(II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока j_d стационарных E, j -кривых от объемной концентрации восстанавливающихся ионов [9], увеличиваются прямо пропорционально температуре исследуемого электролита и составляют при рН 2.0 и 7.4 $(0.74—1.21) \cdot 10^{-5}$ и $(0.83—2.02) \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹ соответственно. Толщину диффузионного слоя δ_0 принимали равной $2 \cdot 10^{-4}$ см [10].

Среднее координационное число электрохимически активных комплексов (ЭАК) по ионам водорода при постоянном перенапряжении ($\Delta E = 0$) и переменной равновесной концентрации лиганда ($[heida]_0^{2-} \neq const$) определяли по уравнению [11]:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{n}{n} \frac{\partial \ln [L]_0^{2-}}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial E_p}{\partial \ln [H]_0^+} = p, \quad (1)$$

где E_p — равновесный потенциал палладиевого электрода в исследуемой системе, В; j_0 — ток обмена, А·см⁻²; $[L]_0^{2-}$ — равновесная концентрация лиганда в объеме электролита, моль·л⁻¹; $n = \partial \ln \Phi / \partial \ln [L]_0^{2-}$ — координационное число комплексных ионов по лиганду $[heida]_0^{2-}$, преобладающих в объеме электролита; $[H]_0^+$ — равновесная концентрация ионов водорода в объеме электролита; остальные обозначения общепринятые.

При постоянной равновесной концентрации лиганда ($[heida]_0^{2-} = const$) уравнение (1) преобразуется в следующее выражение [11]:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [H]_0^+} + \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial E_p}{\partial \ln [H]_0^+} = p. \quad (2)$$

Экспериментальные данные, используемые при расчетах, приведены в таблице, из которой следует, что закомплексованность палладия(II) в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите растет с увеличением равновесной концентрации лиганда и повышением рН раствора.

Зависимости равновесного (стационарного) потенциала палладиевого электрода в исследуемой системе и логарифма плотности тока обмена j_0 от рН раствора представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Вычисленные значения производной $\partial E_p / \lg [H]_0^+$ равны -0.009 и $+0.059$ в интервале рН 2.0—4.6 и 4.6—7.4 соответственно. Значение производной $\partial \lg j_0 / \lg [H]_0^+$ в интервале

Экспериментальные данные для определения состава ЭАК при восстановлении палладия(II) из гидроксипалимидоацетатного электролита

Ион	C_{H_2heida} , моль·л ⁻¹	pH ₀	$\frac{\partial E_p}{\partial \lg[H^+]_0^+}$	$\frac{\partial \lg j_0}{\partial \lg[H^+]_0^+}$	$\frac{\partial \lg \Phi}{\partial \lg[L]_0^{2-}}$	$\frac{\partial \lg[L]_0^{2-}}{\partial \lg[H^+]_0^+}$	α'	\bar{p}
[H] ⁺	0.050	2.0—4.6	-0.009	-0.11	1.35	-1.36	0.25 ± 0.03	-2
[H] ⁺	0.050	4.6—7.4	+0.059	-0.11	2.00	-0.64	0.25 ± 0.03	-1

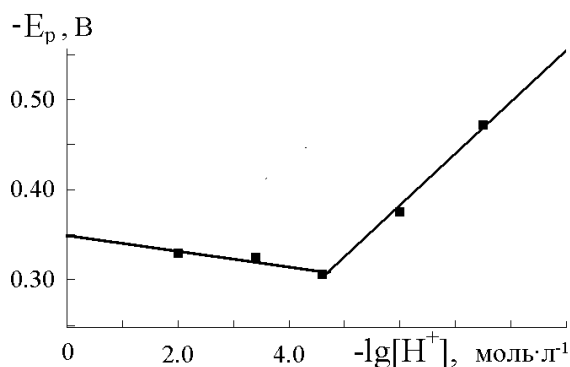


Рис. 3. Зависимость равновесного (стационарного) потенциала палладиевого электрода в гидроксипалимидоацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴; H₂heida — 5.00·10⁻²; NaClO₄ — 1.0, при 22 °С от pH раствора.

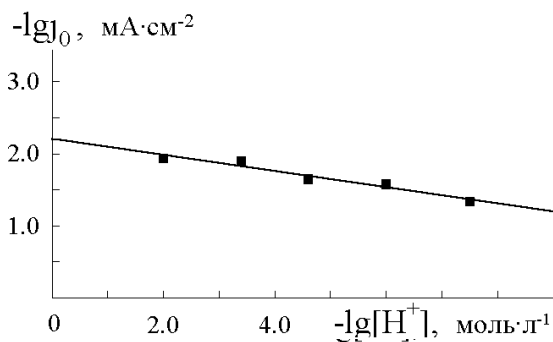


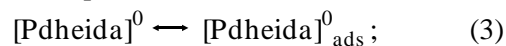
Рис. 4. Зависимость логарифма плотности тока обмена в гидроксипалимидоацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — 5.00·10⁻⁴; H₂heida — 5.00·10⁻²; NaClO₄ — 1.0, при 22 °С от pH раствора.

pH 2.0—7.4 равно -0.11. Среднее координационное число ЭАК по ионам водорода* в гидроксипалимидоацетатном электролите равно

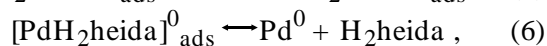
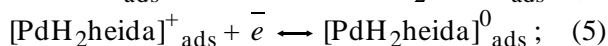
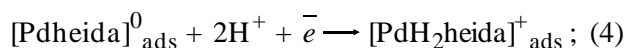
-2 и -1 в интервале pH 2.0—4.6 и 4.6—7.4 соответственно.

Среднее координационное число комплексных ионов [Pd(heida)_n]²⁻²ⁿ, преобладающих в объеме гидроксипалимидоацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 2.0 и 7.4, вычисленное по уравнению [12], равно 1 и 2 соответственно. Электрохимически активной формой ионов, которые принимают непосредственное участие в реакции перехода при восстановлении палладия(II) из исследуемого электролита, содержащего избыток свободного лиганда, в интервале pH 2.0—7.4 являются комплексы [Pdheida]. В кислом гидроксипалимидоацетатном электролите (pH 2.0) электродный процесс не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита и лимитируется смешанной кинетикой — диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода и реакцией перехода. В нейтральном гидроксипалимидоацетатном электролите (pH 7.4) катодный процесс осложнен, по-видимому, адсорбцией восстанавливаемых ионов на поверхности палладиевого электрода или предшествующей химической стадией — диссоциацией комплексов [Pd(heida)₂]²⁻, преобладающих в объеме раствора и прикатодном слое исследуемого электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

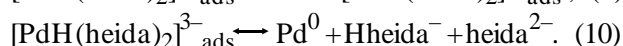
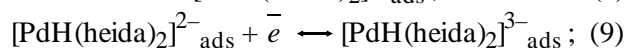
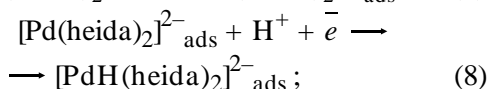
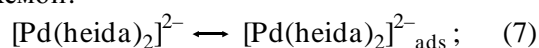
Вероятный механизм электрохимического восстановления палладия(II) из кислого гидроксипалимидоацетатного электролита (pH 2.0), содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, можно представить схемой:



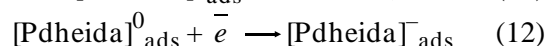
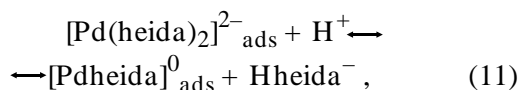
* Определить среднее координационное число ЭАК по лиганду в гидроксипалимидоацетатном электролите состава 1:1 ≤ C_{Pd²⁺}/C_{H₂heida} < 1:100 не представляется возможным вследствие плохой растворимости комплекса [Pd(heida)₂]²⁻ и, следовательно, недоступности экспериментального приготовления электролита данного состава.



а в нейтральном электролите (рН 7.4) — следующей схемой:



Учитывая кинетическую природу предельного тока при рН 7.4, реакция (8), по-видимому, протекает в две стадии:



и далее следует обратимое присоединение второго электрона.

РЕЗЮМЕ. Визначено кінетичні параметри електровідновлення паладію(II) з гідроксиетиліміндіацетатного електроліту, що містять надлишок вільного ліганду, в широкому інтервалі рН (2.0—7.4). Показано, що в кислому гідроксиетиліміндіацетатному електроліті (рН 2.0) граничний катодний струм має дифузійну, а в нейтральному електроліті (рН 7.4) — кінетичну природу. Запропоновано механізм електровідновлення паладію(II) з гідроксиетиліміндіацетатного електроліту.

SUMMARY. The kinetic parameters of palladium(II) electroreduction from a hydroxyethyliminodiacetate electrolyte containing an excess free ligand in a wide pH range have been determined. It has been shown that in acid hydroxyethyliminodiacetate electrolyte (pH 2.0), limiting cathode current is of diffusion nature and in neutral electrolyte (pH 7.4) of kinetic nature. The mechanism of palladium(II) electroreduction from hydroxyethyliminodiacetate electrolyte has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 12. -С. 1494—1502.
2. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. // Electrochim. Acta. -2011. -**56**. -Р. 2110—2115.
3. А.с. № 323467, СССР, МКИ С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. № 1.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
5. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 10. -С. 1240—1247.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 56—61.
7. Каданер Л.И. Электроосаждения благородных и редких металлов. -Киев: Техніка, 1968.
8. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
10. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городынский А.В. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 501—506.
11. Никитенко В.Н., Литовченко Л.И., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**. -С. 168—172.
12. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. -М.;Л.: Химия, 1964.

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

Поступила 24.01.2012