



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.10.067>

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

Классический, безбарьерный и безактивационный разряд иминодиацетатных комплексов палладия(II)

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Омельчуком)

Определены кинетические (токи обмена, кажущиеся коэффициенты переноса электрона) и энергетические (энергия активации диффузии, энергия реакции перехода) параметры безбарьерного, классического (обычного) и безактивационного разряда бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II). Вычислены значения реальной фактической и истинной энергии активации, скрытая теплота электродного процесса.

Ключевые слова: классический разряд, безбарьерный разряд, безактивационный разряд, иминодиацетатные комплексы палладия(II), реальная фактическая энергия активации, истинная энергия активации, скрытая теплота электродного процесса.

Исследованию кинетики и механизма электровосстановления комплексов палладия(II) в последнее время уделяется значительное внимание [1–5], поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия характеризуются уникальными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми в различных отраслях, в частности в неорганических и органических синтезах, микроэлектронике, аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине.

В микроэлектронике для нанесения функциональных покрытий палладием и его сплавами широко используются электролиты на основе комплексов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Получаемые осадки мелкокристаллические, хорошо сцеплены с основой, беспористые, коррозионностойкие и пластичны [4, 5].

Комплексоны — полидентатные лиганды ацидного типа образуют широкий спектр комплексных соединений практически со всеми ионами металлов, характеризующихся высокой прочностью химических связей вследствие их хелатного циклического строения. Комплексоны имеют также ярко выраженную способность к совместимости с лигандами слабого поля в одной координационной сфере полилигандного комплекса.

Теоретическая часть. Электродные процессы относятся к гетерогенным химическим реакциям, которые происходят на границе раздела фаз электрод—электролит и сопровождаются переносом заряда через эту границу.

Исследование температурной зависимости кинетических и энергетических параметров стадийного электрохимического процесса представляет научный интерес, поскольку позволяет управлять скоростью процесса и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

В современной теоретической электрохимии кроме обычного (замедленного разряда) различают безбарьерный и безактивационный разряд [5]. На практике редко встречаются электрохимические системы, для которых кинетические закономерности стадии разряда—ионизации можно экспериментально определить как вблизи равновесного потенциала, так и при значительном удалении от равновесного состояния. Обычно закономерности стадии разряда—ионизации исследуют в доступном для экспериментальной техники интервале потенциалов, а затем экстраполируют на области, недоступные для экспериментального изучения. Все кинетические закономерности стадии разряда—ионизации справедливы как при обычном (классическом ($0 < \alpha < 1$)), так и безбарьерном ($\alpha = 1$) и безактивационном ($\alpha = 0$) разряде.

Можно считать, что основными параметрами, характеризующими обычный, безбарьерный и безактивационный разряд, являются полная энергия реорганизации системы, энергия активации электрохимического процесса и тепловой эффект реакции.

В качестве объекта исследования выбраны иминодиацетатные комплексы палладия(II), поскольку они представляют не только научный, но и практический интерес [6].

Цель исследования — определение кинетических параметров электродного процесса, реальной фактической, истинной энергии активации электродного процесса и их составляющих — энергии активации диффузии и энергии реакции перехода при разряде палладия(II) из иминодиацетатного комплекса, области безбарьерного и безактивационного разряда, скрытой теплоты электродного процесса.

Методика эксперимента. Иминодиацетатные комплексы палладия(II) синтезировали из хлорида палладия(II) по методике [7].

Идентификацию синтезированных комплексов палладия(II) проводили методами ИК спектроскопии на приборе SPECORD-80M и рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2УМ с CuK_α -излучением в дискретном режиме.

Электролиты для электрохимических исследований готовили на бидистиллированной воде из синтезированного бис-иминодиацетатного комплекса палладия(II) за несколько дней до проведения вольтамперных измерений. 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.

Вольтамперные кривые электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при скорости изменения потенциала $1-20$ мВ/с и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в интервале температур $(26 \div 60) \pm 0,1$ °С. Кислород удаляли из исследуемой системы пропусканием аргона в течение 45 мин. Рабочий электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью $2,64$ см². В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Значения кинетических параметров электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита вычисляли из стационарных E, j -кривых, построенных в координатах $\Delta E - \lg [(j j_d) / (j_d - j)]$, т. е. с учетом влияния концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса.

Обсуждение результатов. На E, j -кривых восстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита в атмосфере аргона наблюдается одна ступень предельного тока. Величина предельного тока, как следует из рис. 1, возрастает с увеличением скорости развертки потенциала и температуры исследуемого электролита.

Анализ нестационарных E, j -кривых (см. рис. 1, а) в координатах $j_p - v^{1/2}$ [8], где j_p — предельный ток, А/см², v — скорость развертки потенциала, В/с, свидетельствует о том, что предельный ток электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита имеет

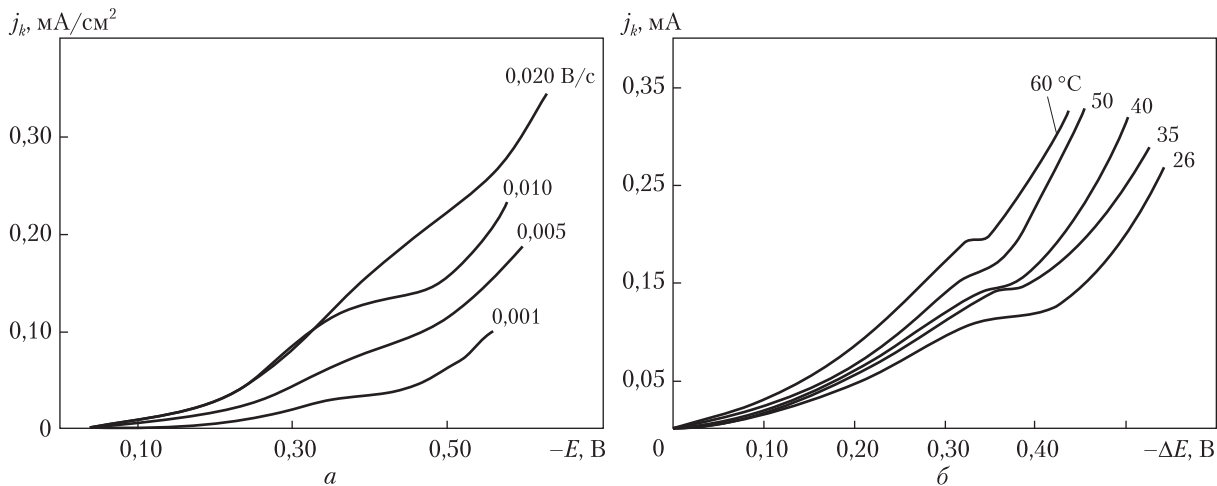


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита: *a* – при температуре 26 °С и разной скорости развертки потенциала (В/с); *б* – при скорости развертки потенциала 0,001 В/с и разной температуре (°С)

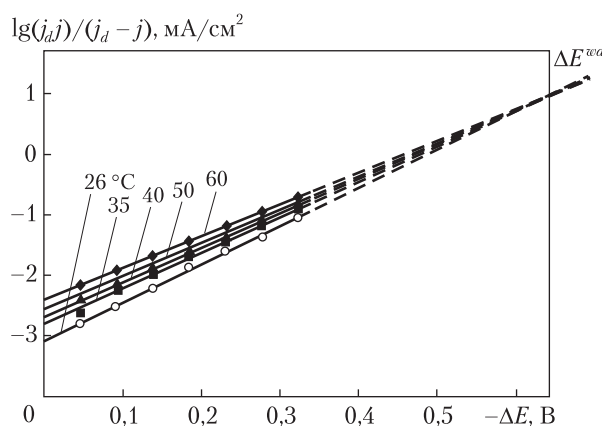


Рис. 2. Зависимость $\lg(j_d j)/(j_d - j)$ при обычном замедленном разряде палладия(II) в иминодиацетатном электролите от перенапряжения при разной температуре (°С)

диффузионную природу [7]. Значение коэффициента диффузии восстанавливающихся на палладиевом электроде *бис*-иминодиацетатных комплексов $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$, вычисленное из тангенса угла наклона прямой $j_p = f(v^{1/2})$ по уравнению [8] составляет $3,45 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Зависимости $\lg[(j_d j)/(j_d - j)]$ при обычном разряде палладия(II) в иминодиацетатном электролите от перенапряжения при различных температурах приведены на рис. 2. Вычисленные значения кинетических параметров восстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита представлены в табл.1. Кажущийся коэффициент переноса электрона α' равен $0,41 \pm 0,01$. Плотность тока обмена увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора.

Математическое решение попарно системы уравнений, описывающих прямые $\lg[(j_d j)/(j_d - j)] - (\Delta E)$, приведенные на рис. 2, с координатами $x_{1..n} = 0$, $y_{1..n} = \lg j_{0(1..n)}$, $x_2 = \Delta E^{wa}$, $y_2 = \lg j_k$, методом исключения неизвестного позволило установить, что система переходит в безактивационную область при перенапряжении ΔE^{wa} [9], равном $-0,64 \pm 0,01$ В. Отсюда энергия активации обычной (классической) реакции перехода A_t при разряде *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II), вычисленная по уравнению [15]

$$A_t = (\alpha z F \Delta E^{wa})_{\alpha = \text{const}}, \quad (1)$$

составляет $52,0 \pm 0,8$ кДж/моль.

Зависимость логарифма скорости восстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) в области небольших перенапряжений ($\Delta E < nF/RT$) при различных температурах представлена на рис. 3. Определив значения прямых в рамочных областях ΔE и попарно ре-

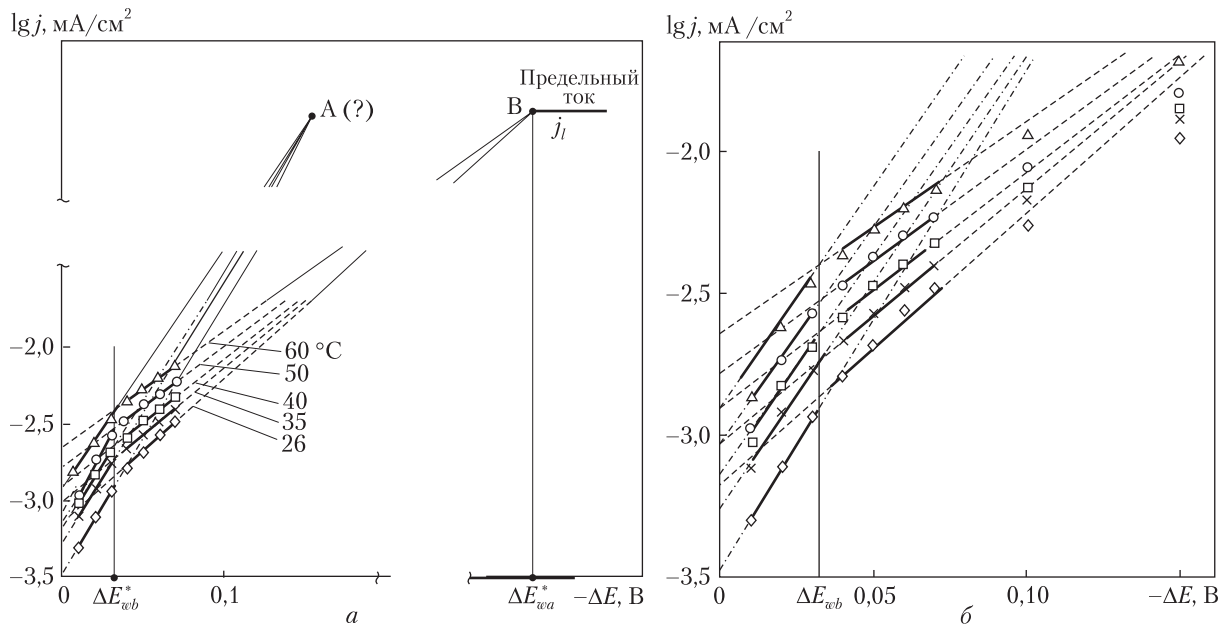


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости восстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита от перенапряжения (в области небольших перенапряжений) при разной температуре (°C)

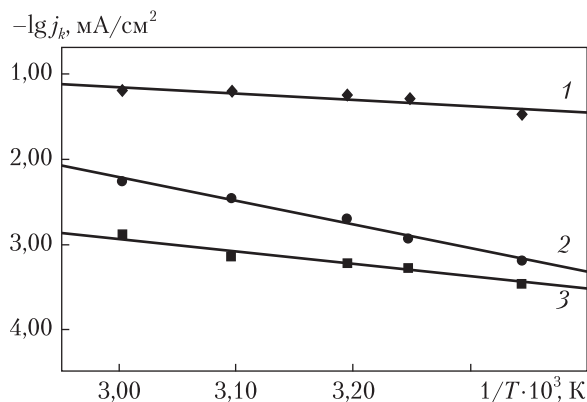


Рис. 4. Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока (1), токов обмена обычного (2) и безбарьерного (3) восстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита от обратной температуры

Таблица 1. Кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из иминодиацетатного электролита ($C_{Pd^{2+}} / C_{H_2ida} = 1/100$; pH 3,8)

$t, ^\circ C$	b_k, V	α'	$D_i \cdot 10^{-5}, cm^2/c$	$-lg j_d, mA/cm^2$	$-lg j_0^{wb}, mA/cm^2$	$-lg j_0, mA/cm^2$
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. j_0^{wb} – плотность тока обмена безбарьерного разряда палладия(II); j_0 – плотность тока обмена обычного разряда палладия(II).

шая уравнения прямых, описывающих разряд палладия(II) в безбарьерной ($\alpha = 1$) и обычной ($0 < \alpha < 1$) области для конкретных температур, находим точку пересечения прямых и, следовательно, значение перенапряжения ΔE^{wb} , при котором система переходит в безбарьерную область [5]. Как следует из рис. 3, перенапряжение ΔE^{wb} равно $-0,032 \pm 0,002 V$.

Значение энергии активации безбарьерного перехода A_0^{wb} при разряде *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II), вычисленное по уравнению (1) [5] с учетом, что $\alpha = 1$, а ΔE в точке А равно $-0,152 \pm 0,002$ В (см. рис. 3, а), составляет $29,3 \pm 0,4$ кДж/моль.

Экстраполяцией прямых зависимости логарифмов скорости безбарьерного и обычного разряда *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) от перенапряжения при различных температурах (см. рис. 2 и 3, б соответственно) на нулевое перенапряжение определены токи обмена безбарьерного ($\lg j_0^{wb}$) и обычного ($\lg j_0$) разряда комплексов палладия(II) (см. табл. 1). Видно, что плотность тока обмена безбарьерного и обычного замедленного разряда увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора.

Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока, токов обмена безбарьерного и обычного замедленного разряда *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) в аррениусовских координатах приведены на рис. 4. Значение энергии активации диффузии A_d , определенное из зависимости логарифма предельного диффузионного тока стационарных E, j -кривых от обратной температуры (см. рис. 4, кривая 1), равно $15,0$ кДж/моль. Значения энергии активации реакции перехода обычного замедленного A_0 и безбарьерного A_0^{wb} разряда, вычисленные из температурных зависимостей соответствующих токов обмена $\lg j_0$ и $\lg j_0^{wb}$ (см. рис. 4, кривые 2, 3), равны $53,2$ и $31,1$ кДж/моль соответственно.

Энергия активации перехода A_0 , вычисленная из экспериментальных данных: $\alpha = 0,41$; $n = 2$; $a = 0,42$; $da/dT = -0,747^{-3}$ В/град; $T = 299$ К, по уравнению [5]

$$\frac{A_0}{\alpha n F} = a - T \frac{da}{dT}, \quad (2)$$

равна $52,2$ кДж/моль, что хорошо согласуется с приведенными выше данными.

Используя значения энергий активации безбарьерного A_0^{wb} и обычного замедленного A_0 разряда и перенапряжения ΔE^{wb} , при котором система переходит в безбарьерную область ($\Delta E^{wb} = -0,032$ В), можно рассчитать скрытую теплоту электродного процесса Q по уравнению [5]

$$Q = nF\Delta E^{wb} + \frac{A_0 - A_0^{wb}}{1 - \alpha}. \quad (3)$$

Отсюда значение скрытой теплоты электродного процесса Q равно $31,9$ кДж/моль.

Согласно [5], зависимость между реальной фактической A и истинной W энергией активации электродного процесса выражается системой уравнений

$$W = A_0 - \alpha n F \Delta E + \alpha Q, \quad (4)$$

$$W_0 = A_0 + \alpha Q. \quad (5)$$

Величина истинной равновесной энергии активации W_0 электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде, найденная по уравнению [5]

$$W_0 = \frac{A_0 - \alpha A_0^{wb}}{1 - \alpha}, \quad (6)$$

равна $65,4$ кДж/моль.

Таким образом, впервые определены все кинетические (токи обмена, кажущиеся коэффициенты переноса электрона) и энергетические параметры (энергия активации диффузии A_d , реакции перехода A_0 , безбарьерного разряда A_0^{wb}) *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Впервые найдены энергетические параметры безбарьерного ($\Delta E^{wb} = -0,032$ В; $A_0^{wb} = 31,1$ кДж/моль) и безактивационного ($\Delta E^{wa} = -0,64$ В) разряда.

Установлена взаимосвязь между энергетическими параметрами обычного, безбарьерного и безактивационного разряда *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II).

Вычислены реальная фактическая $A_f = f(\Delta E)$ и истинная W_0 энергия активации, скрытая теплота Q электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия(II).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Кравцов В.И.* Кинетика и механизм электровосстановления комплексов палладия(II) // Электрохимия. — 2004. — **40**, № 12. — С. 1494–1502.
2. *Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N.* Electrochemical properties of palladium(II) *trans*- and *cis*-diglycinate complexes // Electrochim. Acta. — 2011. — **56**. — P. 2110–2115.
3. *Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.* Кинетика электровосстановления палладия(II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита // Укр. хим. журн. — 2012. — **78**, № 5. — С. 47–51.
4. *Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N.* Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes // J. Electroanal. Chem. — 2013. — **699**. — P. 14–20.
5. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А.* Электрохимия. — Москва: Химия, 2006. — 672 с.
6. *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.
7. *Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.* Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия(II) на палладиовом электроде // Укр. хим. журн. — 2009. — **75**, № 7. — С. 56–61.
8. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods. Fundamental and Applications. — New York: Wiley, 2001. — 864 p.
9. *Городыский А.В.* Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. — Киев: Наук. думка, 1988. — 176 с.

REFERENCES

1. *Kravtsov V.I.* Rus. J. Elektrochem., 2004, **40**, No 12: 1494-1502 (in Russian).
2. *Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N.* Electrochim. Acta, 2011, **56**: 2110-2115.
3. *Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P.* Ukr. Khim. Zhurn., 2012, **78**, No 5: 47-51 (in Russian).
4. *Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N.* J. Electroanal. Chem., 2013, **699**: 14-20.
5. *Damaskin B.B., Petrii O.A., Tsyrlina G.A.* Elektrochemistry, Moscow: Khimiya, 2006 (in Russian).
6. *Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P.* Amer. J. Anal. Chem., 2013, **4**: 642-646.
7. *Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P.* Ukr. Khim. Zhurn., 2009, **75**, No 7: 56-61.
8. *Bard A.J., Faulkner L.R.* Electrochemical Methods. Fundamental and Applications, New York: Wiley, 2001.
9. *Gorodyskii A.V.* Voltammetry. Kinetic of Stationary Electrolysis, Kiev: Nauk. Dumka, 1988 (in Russian).

Поступило в редакцию 11.03.2016

V.S. Kublanovskiy, V.M. Nikitenko

Институт загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
E-mail: kublan@ukr.net

КЛАСИЧНИЙ, БЕЗБАР'ЄРНИЙ ТА БЕЗАКТИВАЦІЙНИЙ РОЗРЯД ІМІНОДІАЦЕТАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ(II)

Визначено кінетичні (струми обміну, уявні коефіцієнти переносу електрона) та енергетичні (енергія активації дифузії, енергія реакції переходу) параметри безбар'єрного, класичного (звичайного) та безактиваційного розряду бис-імінодіацетатних комплексів паладію(II). Обчислено значення реальної фактичної, істинної енергії активації та приховану теплоту електродного процесу.

Ключові слова: класичний розряд, безбар'єрний розряд, безактиваційний розряд, імінодіацетатні комплекси паладію(II), реальна фактична енергія активації, істинна енергія активації, прихована теплота електродного процесу.

V.S. Kublanovsky, V.N. Nikitenko

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry
of the NAS of Ukraine, Kyiv
E-mail: kublan@ukr.net

CLASSICAL, BARRIERLESS, AND ACTIVATIONLESS DISCHARGE OF PALLADIUM(II) IMINODIACETATE COMPLEXES

The kinetic (exchange currents, apparent electron transfer coefficients) and energy (activation energy of diffusion and electron-transfer reaction) parameters of barrierless, ordinary (classic), and activationless discharge bis-iminodiacetate complexes of palladium(II) are determined. The actual and true activation energies and the latent heat of the electrode process are calculated.

Keywords: classical discharge, barrierless discharge, activationless discharge, palladium(II) iminodiacetate complexes, actual activation energy, true activation energy, latent heat of the electrode process.