

УДК 544.654.2:542.9:546.98

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ БИС-ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

© 2009 В. С. Кублановский<sup>1</sup>, В. Н. Никитенко<sup>1</sup>, К. П. Руденко<sup>1</sup>

Синтезированы иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II). Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Определен ионный состав иминодиацетатного электролита в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Определены кинетические параметры, энергии активации диффузии  $W_d$  и электровосстановления  $W_0$  бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Оценена величина энергии активации перехода  $W_t$ . Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

**Ключевые слова:** перенапряжение, энергии активации диффузии, реакции перехода, кристаллизации, адсорбции, иминодиацетатные и бис-иминодиацетатные комплексы палладия (II).

### Введение

Исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [1–8], поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия ценными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Палладий и его комплексные соединения широко используются, в частности, в неорганических и органических синтезах, микроэлектронике, аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине [9].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отличающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку, как правило, нетоксичны, устойчивы и 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 в целом или отдельных его стадий, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина – иминодиацетат и иминодиацетатные комплексы палладия (II). Глицинатные (аминоацетатные) комплексы палладия (II) хорошо исследованы в литературе, поскольку представляют не только научный [1–8], но и практический [10, 11] интерес.

### Теоретическая часть

Скорость электрохимического процесса зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры раствора и перенапряжения реакции  $\Delta E$ . 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  $\Delta E$ .

Энергия активации  $W$  является фундаментальной кинетической характеристикой электродного процесса и характеризует, как правило, его лимитирующую стадию или процесс в целом.

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. акад. Палладина 32/34, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: kublan@ukr.net

В зависимости от природы лимитирующей стадии электрохимического процесса (предшествующая химическая реакция, замедленный разряд (реакция перехода), диффузия восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, скорость образования новой кристаллической фазы, адсорбция деполаризатора, промежуточных или конечных продуктов его восстановления) необходимо различать энергии активации химической реакции  $W_r$ , перехода  $W_t$ , диффузии  $W_d$ , кристаллизации  $W_k$  и адсорбции  $W_a$ .

Изучение энергии активации электрохимического процесса, определение независимыми методами энергий активации отдельных его стадий и их соотношения представляет значительный научный интерес, поскольку позволяет характеризовать лимитирующую стадию процесса и с научной обоснованностью подходить к управлению кинетикой и механизмом процесса.

Энергию активации электрохимических процессов  $W_0$  определяют температурно-кинетическим методом из зависимости константы скорости реакции или токов обмена от температуры, полученной при постоянном перенапряжении или потенциале электрода, используя уравнение Аррениуса [12].

Если электродный процесс не осложнен кинетическими эффектами в объеме электролита, нивелирован миграционный эффект, лимитируется реакцией перехода и диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, то энергию активации диффузии  $W_d$  можно определить из стационарных поляризационных кривых по наклону логарифма предельного диффузионного тока или логарифма коэффициента диффузии восстанавливающихся ионов от обратной температуры [3].

Цель работы – синтез и идентификация иминодиацетатных и *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), исследование ионного состава иминодиацетатного электролита палладирования в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора, определение кинетических параметров и энергии активации электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

Кинетика электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем электроде в электролитах, содержащих 100-кратный избыток свободного лиганда, в интервале pH 3.2–10.5 в присутствии различных фоновых электролитов ( $\text{NaClO}_4$ , NaF) в атмосфере аргона исследована в работе [13]. Установлено, что комплексы  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$  восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции. Потенциал полуволны не зависит от pH раствора и равновесной концентрации свободного лиганда. Предельный ток имеет диффузионную природу. Анионы фонового электролита, адсорбирующиеся в области изучаемых положительных зарядов ртутного электрода ( $E_{\text{н.з.}} = -0.090$  В относительно нас. н.к.э.), замедляют восстановление *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) [13].

### Методика эксперимента

Иминодиацетатные и *бис*-иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали по методике [13] путем растворения хлорида палладия (II) в растворах, содержащих 5-кратный (pH 1.0) и 50-кратный (pH 4.0) избыток иминодиуксусной кислоты соответственно.

Идентификацию синтезированных комплексов проводили методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры твердых образцов снимали на приборе SPECORD-80M (UR-20). Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-2УМ с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением.

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного *бис*-иминодиацетатного комплекса палладия (II). Концентрация ионов палладия (II) в исследуемом растворе вследствие плохой растворимости *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) не превышала  $6 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> при 100-кратном избытке иминодиуксусной кислоты [13]. Состав исследуемого электролита, моль·л<sup>-1</sup>:  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-} - 5.11 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{H}_2\text{Ida} - 5.11 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{NaClO}_4 - 1.0$ ; pH 3.8.

Вольтамперные  $E, j$  – кривые электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при различной скорости изменения потенциала и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона при 26, 35, 40 и 50 °С. Температура исследуемого электролита поддерживалась с помощью термостата NBE (U-10) с точностью  $\pm 0,1$  °С. Рабочий электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2.64 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного

электрода использовали платиновую проволоку, запаянную в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

### Результаты и их обсуждение

Палладий (II) образует с иминодиацетатом ( $H_2Ida$ ) в зависимости от соотношения  $C_{Pd^{2+}} / C_{Ida^{2-}}$  и pH раствора непротонированные комплексы  $PdIda$  и  $Pd(Ida)_2^{2-}$ , общие константы устойчивости которых, определенные спектрофотометрическим методом в 1.0 М растворе  $(Na, H)ClO_4$  при pH 1-4 и 20 °С, равны:  $lg \beta_1 = 17.5$ ;  $lg \beta_2 = 26.8$  [14].

Рентгенограммы синтезированных иминодиацетатных комплексов  $PdIda$  и  $Pd(Ida)_2^{2-}$  приведены на рис. 1, из которого следует, что в зависимости от условий синтеза образуются индивидуальные иминодиацетатные комплексы состава  $PdIda$  и  $Pd(Ida)_2^{2-}$ .

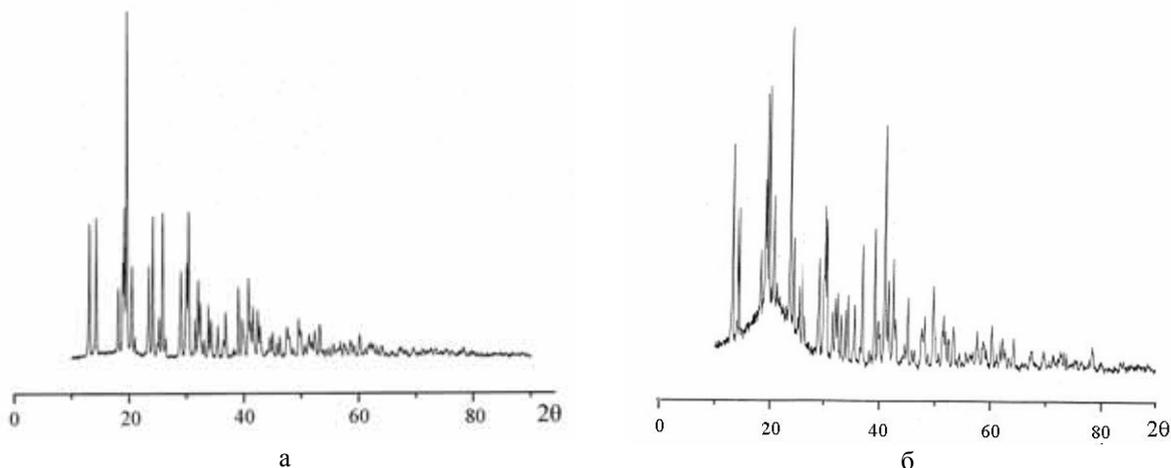
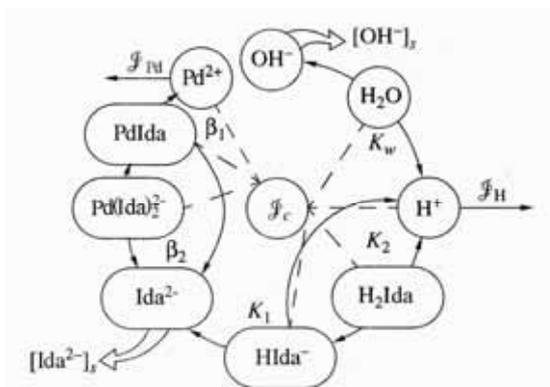


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных комплексов  $PdIda$  (а) и  $Pd(Ida)_2^{2-}$  (б).

Процессы, протекающие в системе палладий (II) – иминодиацетат – вода ( $PdCl_2 - NaClO_4 - H_2O$ ), при протекании электрического тока и в его отсутствие, можно представить в виде графа:



из которого видны равновесия, имеющие место в данной системе, и возможные пути выделения металла и водорода, а также подщелачивания прикатодного слоя. На основании равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите, их констант [14] с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации  $[Ida^{2-}]$  и pH раствора [15].

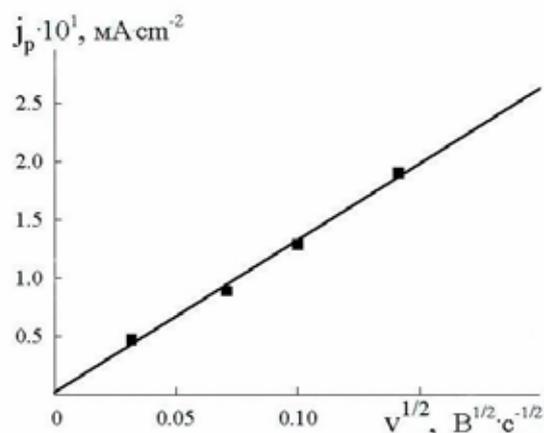
Результаты расчетов [15] позволили получить данные об условиях образования и областях существования всего спектра иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда. Установлено, что преобладающими формами существования ионов палладия (II) и лиганда в слабокислом (pH 3.8) иминодиацетатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, являются комплексы  $Pd(Ida)_2^{2-}$  и протонированная форма лиганда  $HIda^-$  соответственно. Соотношение концентраций  $[Pd(Ida)_2^{2-}] / [HIda^-]$  внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, что согласуется с данными [13].

На стационарных  $E, j$  – кривых, снятых в иминодиацетатном электролите в атмосфере аргона, наблюдается одна ступень предельного тока, величина которого прямо пропорциональна концентрации бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II). Повышение pH раствора от 3.8 до 8.1 приводит к совместному разряду ионов металла и водорода и к исчезновению предельного катодного тока восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита.

Природу предельного тока при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита устанавливали из нестационарных  $E, j$  – кривых, построенных в координатах  $j_p - v^{1/2}$  (рис. 2) [16]:

$$j_p = 0.496 \frac{n(\alpha n_\alpha)^{1/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} C_o$$

где  $j_p$  – ток пика,  $A \cdot cm^{-2}$ ;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $\alpha n_\alpha$  – кажущийся коэффициент переноса электрона катодного процесса;  $v$  – скорость развертки потенциала,  $V \cdot c^{-1}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии восстанавливаемых комплексов палладия (II),  $cm^2 \cdot c^{-1}$ ;  $C_o$  – концентрация электрохимически активных ионов (деполяризатора) в растворе, моль  $\cdot l^{-1}$ ; остальные обозначения общеприняты.



**Рис. 2.** Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в иминодиацетатном электролите, содержащем, моль  $\cdot l^{-1}$ :  $Pd(Ida)_2^{2-} - 5.11 \cdot 10^{-4}$ ;  $H_2Ida - 5.11 \cdot 10^{-2}$ ;  $NaClO_4 - 1.0$ ; pH 3.8.

Прямолинейная зависимость  $j_p = f(v^{1/2})$ , как следует из рис. 2, экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе предельного тока восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда. Значение коэффициента диффузии восстанавливаемых на палладиевом электроде бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), вычисленное из тангенса угла наклона прямой  $j_p = f(v^{1/2})$  по уравнению [16], составляет  $3.45 \cdot 10^{-5} cm^2 \cdot c^{-1}$ .

Значения кинетических параметров (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, вычисленные из стационарных  $E, j$  – кривых, построенных в координатах  $\Delta E - \lg[(j \cdot j_d) / (j_d - j)]$ , приведены в таблице. Среднее значение наклона  $b_k$  прямолинейных  $\Delta E, \lg[(j \cdot j_d) / (j_d - j)]$  – зависимостей, составляет  $0.177 \pm 0.009 V$ . Кажущийся коэффициент переноса электрона  $\alpha'$  равен  $0.35 \pm 0.03$ . Плотность тока обмена незначительно увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора от 26 до 50 °C.

В таблице приведены также значения коэффициента диффузии восстанавливаемых на палладиевом электроде бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока  $j_d$  стационарных  $E, j$  – кривых от объ-

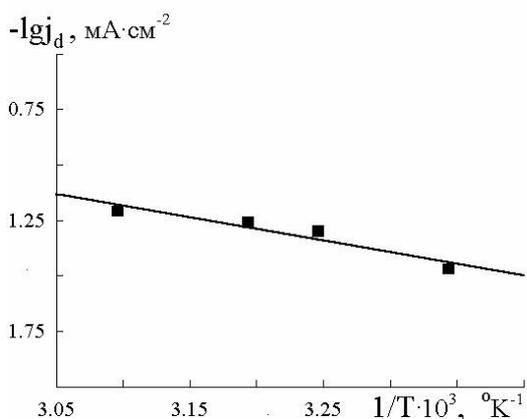
емной концентрации восстанавливаемых ионов [17]. Толщину диффузионного слоя  $\delta_0$  принимали равной  $2 \cdot 10^{-3}$  дм [18].

**Таблица.** Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита ( $C_{Pd^{2+}} / C_{H_2Ida} = 1 : 100$ ; pH 3.8)

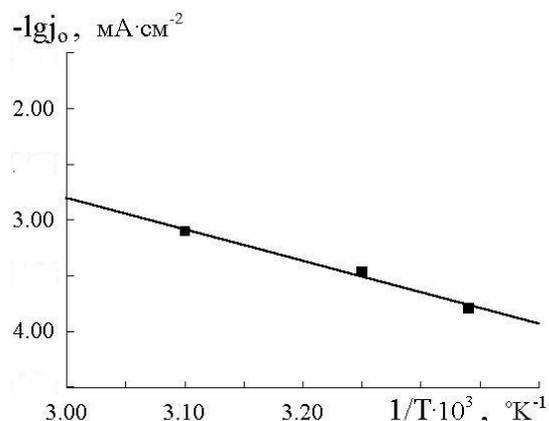
t, °C	$-\lg j_d, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$D_i \cdot 10^5, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$b_k, \text{B}$	$\alpha'$	$-\lg j_0, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
26	1.47	0.69	0.180	0.33	3.79
35	1.30	1.01	0.190	0.32	3.46
40	1.26	1.12	0.160	0.39	–
50	1.21	1.26	0.180	0.36	3.10

Среднее координационное число комплексных ионов  $Pd(Ids)_n^{2-2n}$ , преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 3.8, вычисленное по [19], равно 2. В реакции перехода при восстановлении палладия (II) из слабокислового (pH 3.8) иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, принимают участие комплексы  $Pd(Ids)_2^{2-}$ . Поскольку комплексные ионы  $Pd(Ids)_2^{2-}$  преобладают в объеме и прикатодном слое иминодиацетатного электролита, то, следовательно, электродный процесс в данном случае не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита. Скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода, что согласуется с данными [13].

Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока и токов обмена электрохимического восстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) от обратной температуры приведены на рис. 3 и 4 соответственно.



**Рис. 3.** Зависимость логарифма предельного диффузионного тока восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>:  $Pd(Ids)_2^{2-} - 5.11 \cdot 10^{-4}$ ;  $H_2Ida - 5.11 \cdot 10^{-2}$ ;  $NaClO_4 - 1.0$ ; pH 3.8, от обратной температуры.



**Рис. 4.** Зависимость логарифма тока обмена в иминодиацетатном электролите, содержащем, моль·л<sup>-1</sup>:  $Pd(Ids)_2^{2-} - 5.11 \cdot 10^{-4}$ ;  $H_2Ida - 5.11 \cdot 10^{-2}$ ;  $NaClO_4 - 1.0$ ; pH 3.8, от обратной температуры.

Значение энергии активации диффузии  $W_d$ , определенное из стационарных  $E, j$  – кривых по наклону логарифма предельного диффузионного тока (рис. 3) от обратной температуры [3] равно  $20.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Значение энергии активации  $W_0$  электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), вычисленное из температурной зависимости токов обмена (рис. 4) по уравнению Аррениуса [12], равно  $53.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Поскольку в исследуемом растворе нет специфически адсорбирующихся веществ, не образуется новая кристаллическая фаза, электродный процесс не осложнен химическими стадиями, лимитируется реакцией перехода и диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода, то энергии активации адсорбции  $W_a$ , кристаллизации  $W_k$  и предшествующей хими-

ческой реакции  $W_r$  практически равны нулю. Следовательно, измеряемая энергия активации  $W_0$  электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) состоит из энергии активации диффузии  $W_d$  и энергии активации реакции перехода  $W_t$ .

### Литература

1. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. – 1997. – **33**, № 9. – С. 1007-1016.
2. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Электрохимия. – 1998. – **34**, № 3. – С. 313–322.
3. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Укр. хим. журн. – 2002. – **68**, № 4. – С. 101–106.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Доповіді НАН України. – 2003. – № 11. – С. 141–147.
5. Кравцов В.И. // Электрохимия. – 2004. – **40**, № 12. – С. 1497–1502.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Вісник Харківського ун-ту. Серія хім. – 2005, вип. 12 (35). – С. 277–280.
7. Чорненька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. – 2006. – **72**, № 1. – С. 48–52.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Наук. вісник Чернівецького ун-ту. Серія хім. – 2008, вип. 401. – С. 87–89.
9. Putraya K.N., Srivastava T.S. // J. Inorg. Biochem. – 1985. – **25**. – P. 207–215.
10. А. с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. / Кудра О.К., Избекова О.В., Челикиди В.В. – Оpubл. 10.12.1971. – Бюл. изобр., 1972, № 1.
11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Львів. – 2006, № 5. – С. 620–624.
12. Горбачев С.В. // Тр. IV Всесоюз. совещ. по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 61–71.
13. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. – 1997. – **33**, № 10. – С. 1240–1247.
14. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. – 1976. – **59**, № 5. – P. 1498–1511.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. – 2009. – **75**, № 7. – С. 56–61.
16. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. – М.: Высш. шк., 1983. – 192 с.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высш. шк., 1987. – 295 с.
18. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городынский А.В. // Электрохимия. – 1979. – **15**, № 4. – С. 501–506.
19. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.–Л.: Химия, 1964. – 378 с.

*Поступила в редакцию 20 мая 2006 г.*

В. С. Кублановський, В. М. Нікітенко, К. П. Руденко. Енергія активації електровідновлення *бис*-імінодіацетатних комплексів палладію (II).

Синтезовані імінодіацетатні й *бис*-імінодіацетатні комплекси палладію (II). Методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу проведено ідентифікацію синтезованих комплексів палладію(II). Встановлено іонний склад імінодіацетатного електроліту в залежності від рівноважної концентрації ліганду та рН розчину. Визначено кінетичні параметри, енергії активації дифузії  $W_d$  і електровідновлення  $W_0$  *бис*-імінодіацетатних комплексів палладію (II) з електроліту, що містить надлишок вільного ліганду. Оцінено величину енергії активації переходу  $W_t$ . Показано, що швидкість електродного процесу лімітується дифузійною іонів, що відновлюються, до поверхні електрода та реакцією переходу.

**Ключові слова:** перенапряга, енергії активації дифузії, реакції переходу, кристалізації, адсорбції, імінодіацетатні й *бис*-імінодіацетатні комплекси палладію (II).

V. Kublanovsky, V. Nikitenko, K. Rudenko. The activation energy in the case of electroreduction of *bis*(iminodiacetate)palladium (II) complexes.

Iminodiacetate and *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II) have been synthesized. The spectral characteristics have been determined by infrared spectroscopy and x-ray phase analysis. The ionic composition of iminodiacetate electrolyte for palladium plating as a function of equilibrium concentration of ligand and solution pH has been determined. The kinetic parameters, diffusion activation energy  $W_d$  and activation energy  $W_o$  of electroreduction of *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II) from electrolyte containing excess free ligand have been determined. The transfer reaction activation energy value  $W_t$  has been estimated. It has been found that the rate of electrode process is controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by transfer reaction.

**Key words:** overpotential, energy of activation of diffusion, reaction of transition, crystallization, adsorption, iminodiacetate and *bis*-iminodiacetate complexes of palladium (II).

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).