

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С УЧЕТОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Н.В. Чорненька

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины

Лауреат конкурса молодых ученых «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»
учетом комплексобразования в глицинатном электролите и в зависимости от соотношения металла к лиганду рассчитана диаграмма Пурбе для системы Pb – глицин – H₂O. Предложен состав глицинатного электролита для получения мелкокристаллических, пластичных, хорошо сцепленных с основой палладиевых покрытий.

Палладий – один из наиболее доступных и востребованных металлов платиновой группы. Будучи универсальным катализатором и обладая высокими антикоррозионными свойствами, палладий находит широкое применение, причем он используется в виде компактного металла, черной, нанопорошков, легирующих добавок, гальванических осадков. Наличие уникальных свойств гальванических осадков палладия предопределило высокий интерес к электрохимическим исследованиям данного металла. Отметим, что получение новых покрытий гальваническим палладием является актуальным и с точки зрения практического применения, и для теоретической электрохимии.

Целью данной работы явилось обоснование оптимального состава глицинатного электролита, обеспечивающего получение качественных функциональных палладиевых покрытий, с учетом реакций комплексобразования палладия(II) с глицином.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран глицинатный (α -аминоацетатный) электролит палладирования, наиболее перспективный для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой, пластичных и практически беспористых палладиевых покрытий. Электролиты на основе глицина нетоксичны и легко утилизируются.

Кинетику электровосстановления палладия изучали потенциостатическим методом. В качестве рабочего электрода при потенциостатических измерениях использовали платиновую пластинку площадью 1.62 см², на которую предварительно наносили слой палладия из исследуемого электролита. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Все измерения проводили относительно хлорсеребряного

электрода сравнения. Вольтамперные зависимости снимали на потенциостате П-5827 М и регистрировали при помощи двухкоординатного планшетного потенциометра Н 307/1. Скорость задания потенциала составляла от 0.001 до 0.080 В·с⁻¹.

Палладиевые покрытия осаждали из глицинатного электролита на полиэтилен толщиной 20 мкм, на который с обеих сторон был нанесен химическим способом никель (2 мкм). Перед нанесением гальванических покрытий поверхность образцов обезжиривали, используя общепринятые методики. Палладий наносили с одной стороны, а с другой стороны стравливали слой никеля с полиэтилена. Время электролиза рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода металла по току, а затем контролировали по привесу катода.

Испытания на гибкость производили при различных толщинах покрытия, а именно, при 0.5; 1.0 и 2.0 мкм.

Испытания на пластичность выполняли двумя стандартными методами:

1. Перегиб через радиус. Образец с нанесенным гальваническим палладием помещали между двумя гладкими цилиндрами (диаметром 4 мм каждый), закрепляли и производили перегибы на 180° до появления трещины. Поверхность покрытия на наличие трещины контролировали с помощью микроскопа с 25-кратным увеличением.

2. Перегиб с изломом. Суть метода заключается в изгибе образца на 180° последовательно с двух сторон с приложением изгиба и последующим разравниванием. Поверхность покрытия на наличие трещины контролировали с помощью микроскопа.

Фотографии структуры получаемых гальванических палладиевых осадков в

зависимости от толщины покрытия и материала подложки получали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ 101.

Термоциклирование проводили в электропечи в интервале 200 – 800°C (с шагом 100°C в течение 30 мин). Качество поверхности контролировали визуально с помощью микроскопа и по убыли массы. Термоудар производили с помощью лабораторного автотрансформатора типа ЛАТР-1.

Результаты и обсуждение

В зависимости от соотношения основных компонентов и pH раствора палладий(II) образует с глицином (HG1) непротонированные и протонированные комплексы состава $[PdGl_n]^{2-n}$ и $[Pd(HGl)_nGl_{4-n}]^{n-2}$, соответственно, где $1 \leq n \leq 4$. Константы устойчивости глицинатных комплексов $[PdGl]^+$ и $[PdGl_2]$ равны: $lgk_1 = 9.12$ и $lgk_2 = 8.43$ [1]. Сведения о константах устойчивости комплексов $[PdGl_3]^-$ и $[PdGl_4]^{2-}$ в литературе отсутствуют. Существование протонированных глицинатных комплексов $[Pd(HGl)_nGl_{4-n}]^{n-2}$ в отличие от аналогичных комплексов платины(II) ранее не было установлено.

В работах [2, 3] нами были рассчитаны константы устойчивости и константы протонирования глицинатных комплексов палладия(II) по методу Бьеррума [4, 5]. Уточнение полученных значений ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов производили методом последовательных приближений до получения постоянных значений констант k_n . На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите, и их констант ($lgk_1 = 9.12$; $lgk_2 = 8.43$; $lgk_3 = 4.70$; $lgk_4 = 4.25$;

$lgK_1=9.83$; $lgK_2=12.26$ [2, 3]) нами рассчитано распределение ионных форм палладия(II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда. Показано, что основными формами существования ионов палладия в кислом глицинатном электролите, не содержащем избытка лиганда, являются комплексы $[PdGl]^+$ и $[PdGl_2]$, а при избытке лиганда и в щелочном электролите – $[PdGl_4]^{2-}$. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при исследовании кинетики и механизма восстановления палладия(II) из глицинатного электролита необходимо учитывать соотношение данных форм внутри диффузионного слоя.

С учетом комплексообразования в системе палладий (II) – глицин – вода, соотношения основных компонентов и pH раствора нами рассчитана диаграмма Пурбе. На рис. 1 приведены области существования глицинатных комплексов палладия(II), вычисленные по уравнению Нернста с использованием констант устойчивости соответствующих комплексов. Видно, что на диаграмме существует широкая область устойчивости водных растворов (между кривыми а и b) протонированных $[Pd(HGl)_nGl_{4-n}]^{n-2}$ и непротонированных $[PdGl_n]^{2-}$ глицинатных комплексов палладия(II). Обращает на себя внимание факт, что по сравнению с диаграммой Пурбе для системы палладий – вода, не содержащей глицин [6], область образования гидроксидов $Pd(OH)_2$ сузилась в направлении более положительных потенциалов. За счет образования глицинатных комплексов палладия(II) сузилась также область существования металлического палладия.

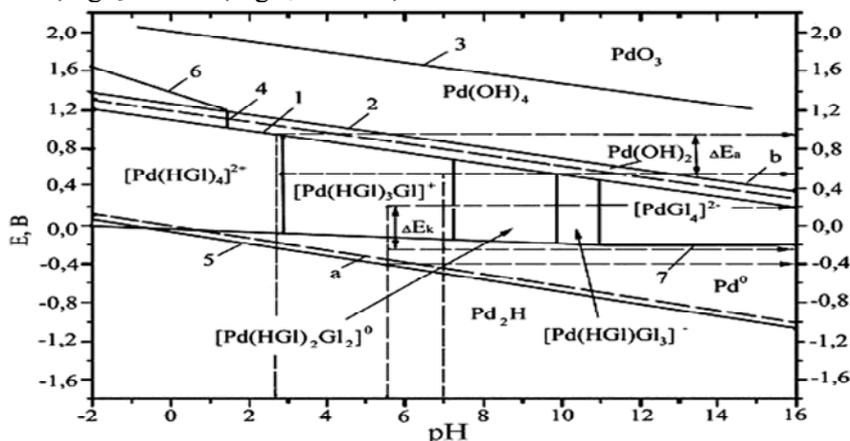


Рис. 1. Диаграмма E – pH для системы палладий – глицин – вода.

Диаграмма Пурбе позволяет прогнозировать качество получаемых гальванических осадков палладия в зависимости от потенциала исследуемой системы и pH раствора. В качестве примера на диаграмме

Пурбе (рис. 1) приведены области перенапряжения ΔE_k и ΔE_a для катодного и анодного процессов, соответственно. Варьируя потенциалом катодного процесса выделения палладия из глицинатного электролита в

области ΔE_k , например, при pH 5.5, можно получить гладкие мелкокристаллические осадки. Напротив, при потенциалах более отрицательных ΔE_k можно получить крупнокристаллические и напряженные осадки. Аналогично для анодного процесса при потенциалах более положительных по сравнению с ΔE_a анодный процесс будет осложнен образованием гидроксидов и выделением кислорода.

Кинетику электровосстановления палладия(II) из глицинатных электролитов, содержащих, моль·л⁻¹: PdGl₂ – 5·10⁻³ и переменные количества HGl – (5.0–50.0)·10⁻³ рассматривали в [7, 8]. В качестве фона использовали 1.0 М NaClO₄. Кислотность исследуемых растворов изменяли в интервале pH 3.4 – 7.2. Установлено, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода.

На стационарных поляризационных кривых, снятых в глицинатном электролите, независимо от условий эксперимента, наблюдается одна ступень предельного тока и участки начального торможения (η_s). Зависимости плотности предельного катодного тока j_p от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейны и экстраполируются в начало координат, и это свидетельствует о диффузионной природе предельного тока. Определены значения

коэффициентов диффузии (D) восстанавливаемых на палладиевом электроде глицинатных комплексов. В табл. 1 приведены кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из двух групп глицинатных электролитов: не содержащих избытка свободного лиганда при различных значениях pH и с избытком свободного лиганда при pH 5.8, которое было выбрано как оптимальное с точки зрения комплексообразования и диаграммы E – pH. Такой подход к выбору состава электролита был обоснован тем, что в зависимости от соотношения металла к лиганду, преобладающими комплексами в растворе являются [PdGl₂] и [PdGl₄]²⁻, а в зависимости от pH раствора – присутствуют протонированные комплексы, что хорошо видно с диаграммы Пурбе.

Незначительное расхождение в вычисленных значениях коэффициентов диффузии глицинатных комплексов палладия(II) обусловлено различным составом электрохимически активных комплексов (ЭАК), принимающих участие в реакции перехода электрона. В глицинатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, ЭАК является комплекс [PdGl₄]²⁻ [5], более лабильный по сравнению с циклическим хелатным комплексом [PdGl₂], преобладающим в глицинатном электролите без избытка свободного лиганда

Таблица 1. Кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из глицинатного электролита.

$C_{Pd^{2+}} : C_{HGl}$, моль·л ⁻¹	pH	$j_0 \cdot 10^7$, А·см ⁻²	αz	η_s , В	E_0 , В	$D_i \cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹
1 : 2	3.4	0.21	0.44	0.040	0.310	4.00
1 : 2	5.8	0.19	0.52	0.065	0.240	4.70
1 : 2	7.2	0.18	0.53	0.050	0.234	4.70
1 : 2	9.5	0.19	0.62	0.050	0.164	5.12
1 : 3	5.8	2.51	0.39	0.050	0.299	1.56
1 : 5	5.8	4.46	0.31	0.010	0.325	2.34
1 : 7	5.8	5.24	0.32	0.015	0.274	3.33
1 : 10	5.8	7.24	0.30	0.025	0.288	3.60

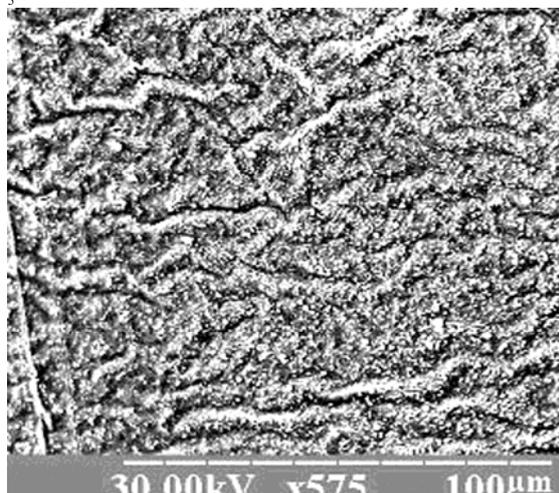
С учетом ионного состава электролита, диаграммы Пурбе, кинетики и механизма электровосстановления палладия(II) из глицинатных комплексов предложен состав электролита и режим электролиза для получения мелкокристаллических и хорошо сцепленных с основой покрытий. Плотность тока выбрана на основании участков поляризационных кривых, где выделение водорода минимальное. Состав глицинатного

электролита, моль·л⁻¹: PdGl₂ – 5·10⁻³; HGl – 2.5·10⁻²; NaClO₄ – 1; плотность тока $j = 3 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻²; pH 5.8. В качестве анода использовали платиновую пластинку. Электролиз проводили при комнатной температуре.

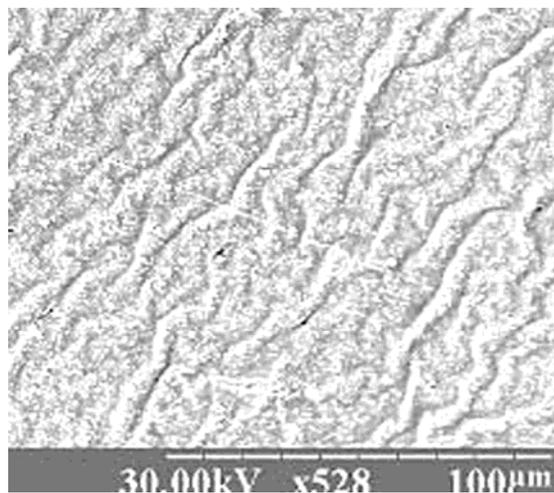
Покрытие электрохимическим палладием толщиной 0.5 мкм, осажденное из глицинатного электролита, выдерживает 50–60 перегибов через радиус и 4–5 перегибов на 180° в разные стороны до появления трещины

покрытия. Полученные данные позволяют сделать вывод, что покрытие палладием, нанесенное из предложенного глицинатного электролита, достаточно пластично.

На рис. 2 приведены микрофотографии гальванического палладия толщиной 1 мкм и 2 мкм, соответственно, из которых видно, что покрытия толщиной 1–2 мкм мелкозернистые и равномерные. Аналогичные испытания на



а



б

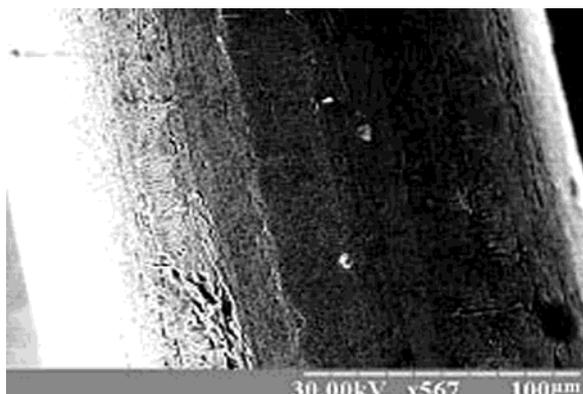
Рис. 2. Микрофотографии покрытий палладием толщиной 1 мкм (а) и 2 мкм (б) на никелированном полиэтилене.

Гальванические покрытия палладием могут быть использованы как катализаторы, поэтому важной характеристикой для них является устойчивость к перепаду температур.

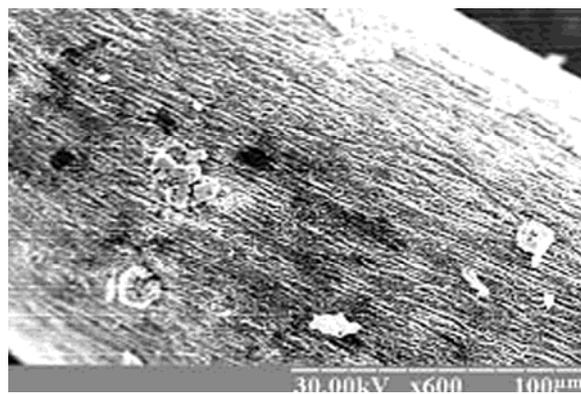
С целью изучения устойчивости к смене температур осадки, нанесенные из глицинатного электролита на нихромовую спираль, подвергали термоциклированию. Микрофотографии образцов с палладиевым

покрытием на нихромовой спирали до и после отжига приведены на рис. 3 и 4.

Покрытие после термоциклирования при 400°C немного потемнело, но не осыпалось. После отжига при температуре 700°C палладиевое покрытие сохранило свой вид, в то время, как нихромовая спираль, не покрытая палладием, потемнела, образовалась окалина.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии нихромовой спирали без покрытия (а) и с нанесенным из глицинатного электролита электрохимическим палладием толщиной 0.7 мкм (б).

Нихромовая спираль ($l = 22$ см) при сопротивлении образца 2.3 Ом выдерживает напряжение 20 В в течение 2–3 с, после чего наблюдается полное ее разрушение. Было проведено циклирование нагрев–охлаждение нихромовой спирали, покрытой слоем пал-

ладия из глицинатного электролита, с помощью подачи напряжения, близкого к значению, при котором происходит разрушение нихромовой спирали без покрытия. Спираль, покрытая палладием, выдерживает 20 циклов длительностью 1 с.

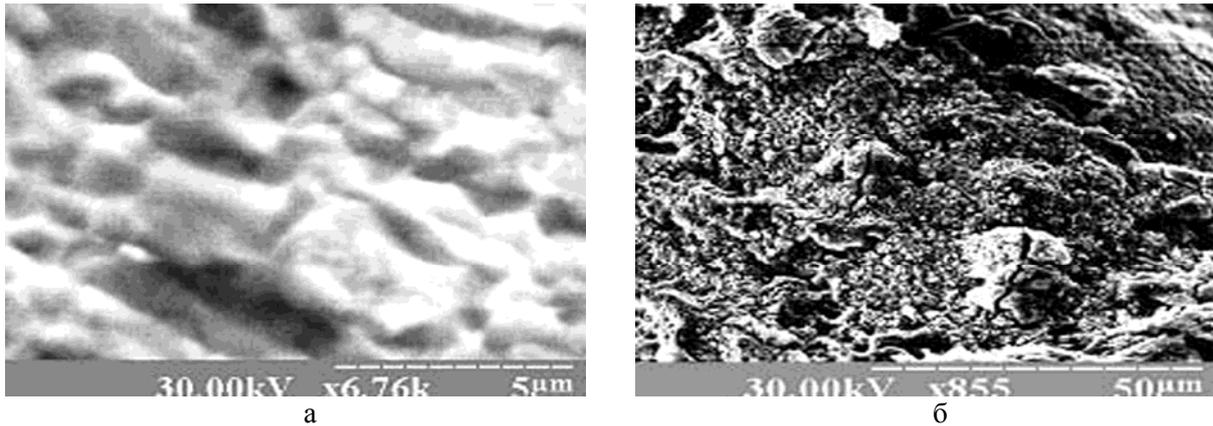


Рис. 4. Структура палладиевого осадка толщиной 0.7 мкм на нихромовой спирали до термоциклирования (а) и после (б).

Проведенные исследования палладиевых покрытий, нанесенных из глицинатного электролита, состав которого был предложен на основании изученного комплексообразования и рассчитанной диаграммы Пурбе, позволяют сделать вывод, что получаемые покрытия мелкокристаллические, хорошо сцепленные с

основой, достаточно пластичные, устойчивые к нагреванию при высоких температурах (400–600°C). Следовательно, данный состав глицинатного электролита может быть рекомендован для получения палладиевых покрытий, отвечающих условиям использования их как катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Sillen, L. G. Stability constant of metal-ion complexes / L. G. Sillen, A. E. Martell. – London.: The chemical Society, 1964. – 754 p.
2. Кублановский, В. С. рН-потенциометрическое определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) / В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, Н. В. Чоренька // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 5–6. – С. 55–58.
3. Чоренька, Н. В., Определение констант протонирования глицинатных комплексов палладия (II) / Н. В. Чоренька, В. Н. Никитенко, В. С. Кублановский // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 39–41.
4. Яцимирский, К. Б. Константы нестойкости комплексных соединений / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. – М.: Изв. АН СССР, 1959. – 205 с.
5. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 301 с.
6. Справочник химика, т. III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – М. Химия, 1964. – 1004 с.
7. Чоренька, Н. В. Синтез, идентификация, изомеризация и электрохимические свойства транс- и цис-диглицинатных комплексов палладия (II) / Н. В. Чоренька, В. Н. Никитенко // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 1. – С. 49–52.
8. Кублановский, В. С. Определение состава электрохимически активных комплексов при восстановлении палладия (II) из глицинатного электролита, содержащего избыток лиганда / В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, Н. В. Чоренька // Вестн. Харьк. Нац. Ун-та. – 2005. – Т. 12(35), № 648. – С. 277–280.