

Электроосаждение палладиевых покрытий из иминодиацетатного электролита

В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, К. П. Руденко

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Палладина, 32/34, Киев-142, 03680, Украина, e-mail: kublan@ukr.net*

Определен ионный состав иминодиацетатного электролита в зависимости от состава и pH раствора. Вычислены кинетические параметры (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) электровосстановления бис-иминодиацетатного комплекса палладия (II) из электролита, содержащего избыток лиганда. Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода и реакцией перехода. Исследована возможность использования иминодиацетатного электролита палладирования для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой пластичных палладиевых покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, палладий, иминодиацетат, гальванические покрытия.

УДК 544.654.2:542.9:546.98

ВВЕДЕНИЕ

Высокая каталитическая активность палладия, уникальные физико-химические и функциональные свойства его покрытий (стойкость против коррозии в агрессивных средах, сопротивление механическому и электроэрозионному износу, высокая отражательная способность, низкое удельное и переходное электросопротивление и др.) [1, 2] делают их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности.

С учетом высокой стоимости палладия замена монолитного (компактного) металла на его функциональные гальванические покрытия весьма целесообразна.

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 кислотного 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 [3].

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

Цель данной работы – исследовать комплексонатную систему $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - \text{H}_2\text{ida} -$

$\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой пластичных палладиевых покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали из хлорида палладия (II) по методике [4] и идентифицировали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа [5].

Электролит палладирования готовили путем растворения синтезированного бис-иминодиацетатного комплекса палладия (II) в 1 М растворе NaClO_4 в присутствии 100-кратного избытка комплексона. В результате получен электролит палладирования состава, моль·л⁻¹: $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 5,11 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{ida}] - 5,11 \cdot 10^{-2}$; $\text{NaClO}_4 - 1,0$.

Вольт-амперные E, j -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⁻¹ и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в диапазоне температур $(26-60) \pm 0,1^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Рабочий электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2,64 см². Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, запаянная в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Перед нанесением гальванических палладиевых покрытий поверхность образцов подвергалась стандартной подготовке. Образцы обезжиривали с помощью соды и венской извести, тра-

вили 1–2 сек в растворе соляной кислоты ($150 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), промывали дистиллированной водой, активировали 1–2 сек в растворе серной кислоты ($50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) и снова промывали дистиллированной водой.

Палладиевые покрытия испытывали на пластичность методом перегиба с изломом (изгиб образца на 180° последовательно с двух сторон с придавливанием изгиба и последующим разравниваем до появления трещины) [6]. Появление трещины контролировали с помощью металлографического микроскопа XJL-17AT с увеличением $\times 300$.

Морфологию палладиевых осадков изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL SUPERPROBE 733 с рентгеновским микроанализатором при ускоряющем напряжении 25 кВ при увеличении в 3000 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из возможных равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите (табл. 1), их констант [7], где k – ступенчатые, а K – общие константы образования иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда, с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда, рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации $[\text{ida}]^{2-}$ и pH раствора [5].

Таблица 1. Химические равновесия, протекающие в иминодиацетатном электролите палладирования

Равновесие	k	K
$\text{Pd}^{2+} + \text{ida}^{2-} \leftrightarrow [\text{Pdida}]$ (1)	$3,16 \cdot 10^{17}$	$3,16 \cdot 10^{17}$
$\text{Pdida} + \text{ida}^{2-} \leftrightarrow [\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ (2)	$2,00 \cdot 10^9$	$6,31 \cdot 10^{26}$
$\text{ida}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Hida}]^-$ (3)	$2,09 \cdot 10^9$	$2,09 \cdot 10^9$
$\text{Hida}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{H}_2\text{ida}]$ (4)	$4,37 \cdot 10^2$	$9,12 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_2\text{ida} + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{H}_3\text{ida}]^+$ (5)	$7,94 \cdot 10^1$	$7,24 \cdot 10^{13}$

Диаграмма распределения ионных форм палладия (II) в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH в объеме раствора приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в слабокислом иминодиацетатном электролите (pH 3,8) являются комплексы $[\text{Pdida}]$ и $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$ и протонированная форма лиганда $[\text{Hida}]^-$ соответственно [5].

Для изучения кинетики электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита сняты стационарные ($1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) и нестационарные ($2\text{--}20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) ΔE , j -кривые (рис. 2).

Анализ нестационарных ΔE , j -кривых (рис. 2а), построенных в координатах $j_p \cdot v^{-1/2}$ [5], показал, что зависимость $j_p = f(v^{1/2})$, как следует из рис. 3, прямолинейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о диффу-

зионной природе предельного тока восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита.

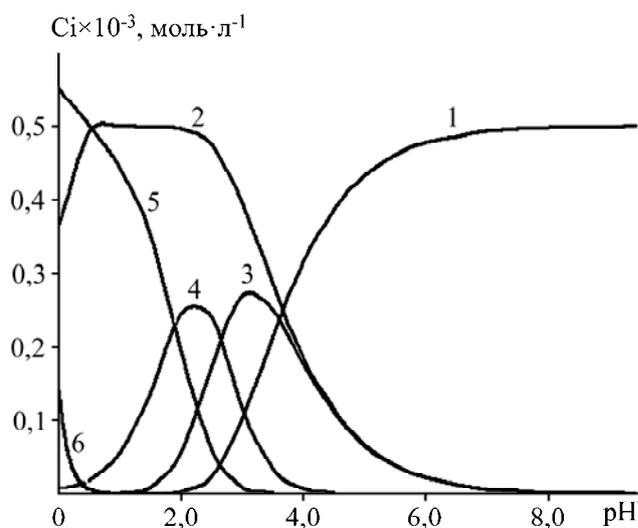


Рис. 1. Распределение ионных форм палладия (II) и лиганда в иминодиацетатном электролите в зависимости от pH раствора при соотношении $C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{ida}^{2-}} = 1 : 2$: 1 – $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$; 2 – $[\text{Pdida}]$; 3 – $[\text{Hida}]^-$; 4 – $[\text{H}_2\text{ida}]$; 5 – $[\text{H}_3\text{ida}]^+$; 6 – $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, определенные из стационарных E , j -кривых (рис. 2б), построенных в координатах $\Delta E - \lg[(j \cdot j_d) / (j_d - j)]$, то есть с учетом влияния концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса, приведены в табл. 2.

Как показывают результаты расчетов, координационное число комплексных ионов $[\text{Pd}(\text{ida})_n]^{2-2n}$, преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3,8 равно 2.

Ранее [5] показано, что в реакции перехода электрона при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего 100-кратный избыток свободного лиганда, при pH 3,8 принимают участие комплексы $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-}$. Механизм электрохимического восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита предложен в работах [4, 5].

С учетом ионного состава, массопереноса, кинетики и механизма электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, природы лимитирующей стадии исследована возможность применения данного комплексного электролита для получения качественных, мелкокристаллических и хорошо сцепленных с основой функциональных палладиевых покрытий.

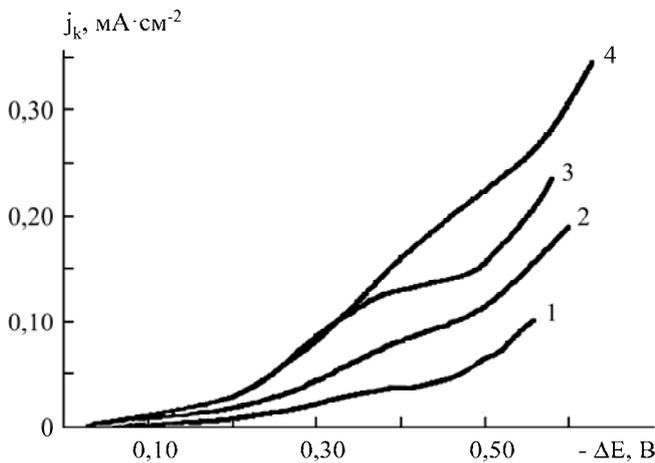


Рис. 2а. Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pd(ida)₂]²⁻ – 5,11·10⁻⁴; [H₂ida] – 5,11·10⁻²; NaClO₄ – 1,0, pH 3,8, при температуре 26°C и скорости развертки потенциала, мВ/с: 1,0 (1), 5,0 (2), 10 (3), 20 (4).

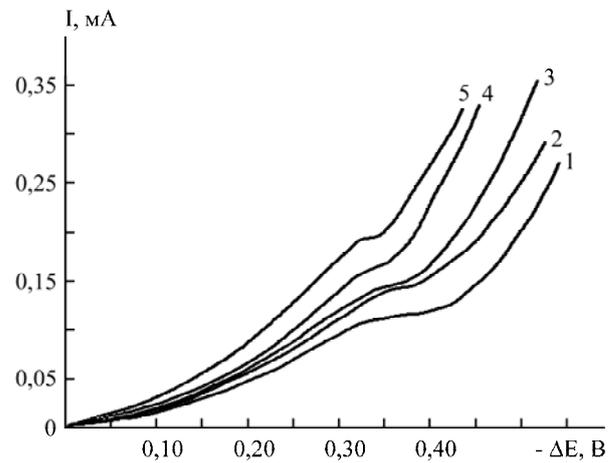


Рис. 2б. Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pd(ida)₂]²⁻ – 5,11·10⁻⁴; [H₂ida] – 5,11·10⁻²; NaClO₄ – 1,0, pH 3,8 при скорости развертки потенциала 1 мВ·с⁻¹ и температуре, °С: 26 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5).

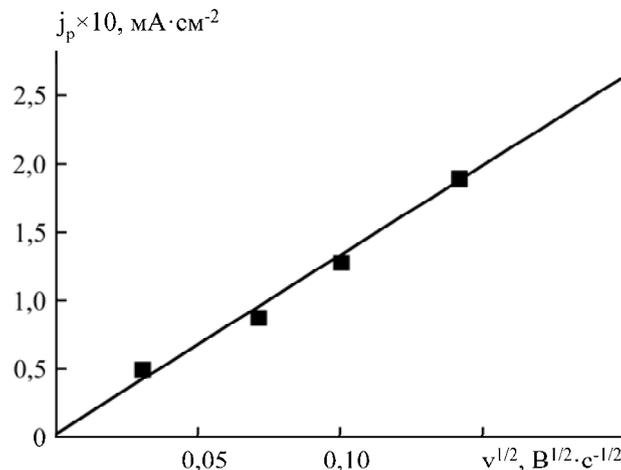


Рис. 3. Зависимость плотности предельного катодного тока от скорости развертки потенциала в иминоацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pd(ida)₂]²⁻ – 5,11·10⁻⁴; [H₂ida] – 5,11·10⁻²; NaClO₄ – 1,0; pH 3,8, температура 26°C.

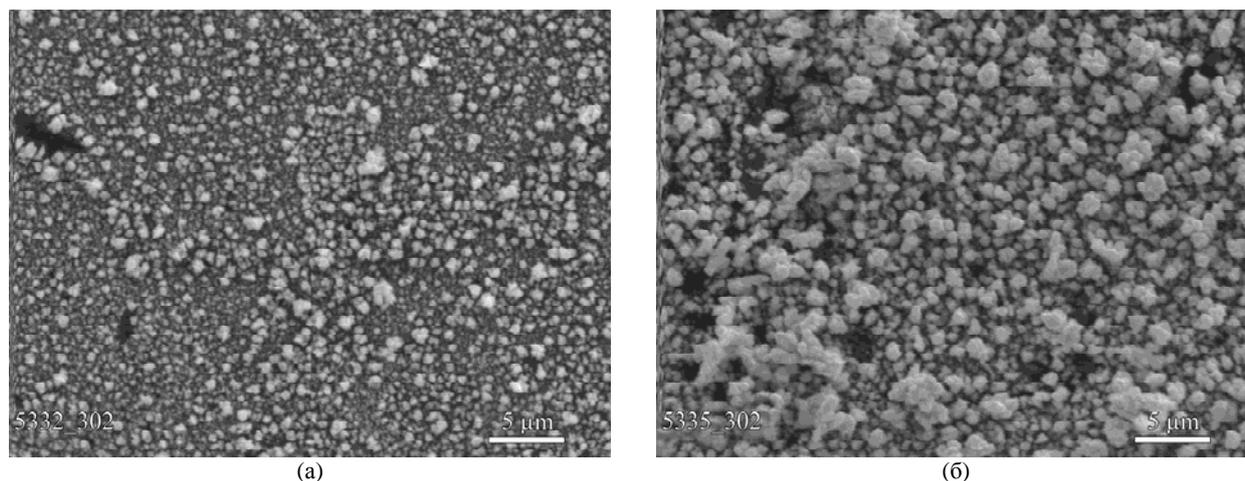
Таблица 2. Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита (C_{Pd²⁺}/C_{H₂ida} = 1:100; pH 3,8)

<i>t</i> ^o , C	-lg <i>j_d</i> , mA/cm ²	<i>D_r</i> ·10 ⁵ , см ² ·с ⁻¹	<i>b_k</i> , В	α'	-lg <i>j₀^{wb}</i> , mA/cm ²	-lg <i>j₀^{wa}</i> , mA/cm ²
26	1,47	0,69	0,136	0,42	3,47	3,19
35	1,30	1,01	0,146	0,41	3,28	2,94
40	1,26	1,12	0,151	0,41	3,22	2,71
50	1,21	1,26	0,157	0,40	3,14	2,47
60	1,09	1,54	0,164	0,40	3,04	2,25

Исследуемый электролит содержал на дне электрохимической ячейки избыток комплекса палладия (II), чтобы концентрация ионов палладия в ходе эксперимента поддерживалась постоянной. Концентрация ионов палладия (II) в электролите палладирования вследствие плохой растворимости иминоацетатного комплекса палладия (II) не превышала 6·10⁻⁴ моль·л⁻¹ при 50-кратном избытке иминоацетата.

Палладиевые покрытия осаждали из приготовленного иминоацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pd(ida)₂]²⁻ – 6,0·10⁻⁴;

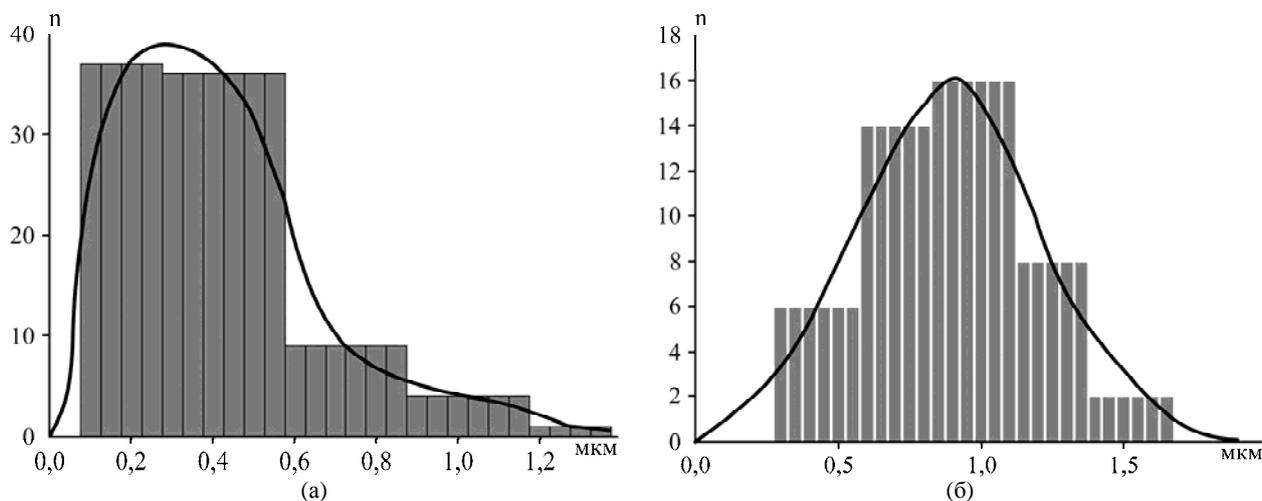
[H₂ida] – 3,0·10⁻²; NaClO₄ – 1,0 (при комнатной температуре, pH 4,2–4,3 и плотности тока 0,03 А·дм⁻²). Палладий наносили на одну сторону полиэтиленовой пленки толщиной 20 мкм с нанесенным химическим способом никелем толщиной 1–2 мкм. С другой стороны слой никеля с полиэтиленовой пленки предварительно стравливали концентрированным раствором соляной кислоты. Время электролиза рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода металла по току, который в зависимости от толщины покрытия составлял 75–99%, и контролировали по при-



(a)

(б)

Рис. 4. Микрофотографии палладиевых осадков, полученных из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 6,0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{ida}] - 3,0 \cdot 10^{-2}$; $\text{NaClO}_4 - 1,0$, pH 4,3, на никелированной полиэтиленовой пленке при плотности тока $0,03 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, покрытия толщиной 0,5 (а) и 0,75 мкм (б).



(a)

(б)

Рис. 5. Распределение по размерам частиц палладия, осажденных из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: $[\text{Pd}(\text{ida})_2]^{2-} - 6,0 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{ida}] - 3,0 \cdot 10^{-2}$; $\text{NaClO}_4 - 1,0$, pH 4,3, на никелированной полиэтиленовой пленке при плотности тока $0,03 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, покрытия толщиной 0,5 (а) и 0,75 мкм (б).

весу катода. В качестве анода использовали платиновую пластинку.

Микрофотографии структуры палладиевых гальванических покрытий, полученных из исследуемого иминодиацетатного электролита в зависимости от толщины покрытия (0,5 и 0,75 мкм), приведены на рис. 4. Из морфологических данных (рис. 4) исследовалась зависимость распределения палладиевых покрытий, полученных из иминодиацетатного электролита на полиэтиленовой пленке, покрытой химическим никелем, по размерам частиц.

Зависимость распределения кристаллитов по размерам представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что в палладиевых покрытиях толщиной 0,5 мкм (рис. 5а) преобладают кристаллиты размером 80–580 нм, хотя присутствуют также кристаллиты размером от 80 до 1200 нм. Палладиевые покрытия толщиной 0,75 мкм (рис. 5б) состоят из кристаллитов размером 250–1700 нм, но преобладают кристаллиты размером 600–1200 нм.

Из приведенных на рис. 5 данных следует, что формирование покрытий гальванического палладия на полиэтиленовой пленке, предварительно покрытой химическим никелем, начинается с образования на поверхности подложки кристаллических зародышей, из которых в процессе катодного осаждения металла вырастают кристаллиты определенных размеров, увеличиваясь с ростом гальванического осадка.

Испытания на пластичность проводили для палладиевых покрытий, осажденных из иминодиацетатного электролита, толщиной 0,50 и 0,75 мкм. Покрытия электрохимическим палладием выдерживают 4 и 5 изгиба соответственно.

ВЫВОДЫ

С учетом ионного состава, кинетики и механизма электровосстановления *бис*-иминодиацетатного комплекса палладия (II), природы лимитирующей стадии процесса выявлено, что иминодиацетатный электролит может быть ис-

пользован для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой весьма пластичных палладиевых покрытий.

Преимуществом предложенного комплексонатного электролита являются его нетоксичность (экологическая безопасность), простота утилизации и относительная дешевизна по сравнению с другими способами палладиования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. *Коррозионные и электрохимические свойства палладия*. М.: Металлургия, 1976. С. 240.
2. Буркат Г.К. *Электроосаждение драгоценных металлов*. Санкт-Петербург: Политехника, 2009. 125 с.
3. Kyblanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical Properties of Palladium (II) *trans*- and *cis*-diglycinate Complexes. *Electrochimica Acta*. 2011, **56**, 2110–2115.
4. Kravtsov V.I., Russkikh Ya.V. Kinetics and Mechanism Intrinsic to Electroreduction of the Palladium (II) Glycinate Complexes at the Dropping Mercury Electrode. *Russ J Electrochem*. 1997, **33**, 929–938.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде. *Укр. хим. журн.* 2009, **75**(7), 56–61.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. Кинетика электроосаждения и свойства палладиевых покрытий из α -аминоуксусного электролита. *Фізико-хімічна механіка матеріалів* (спеціальний випуск). 2006, (5), 620–624.
7. Anderegg G., Malik S.C. The Stability of Palladium (II) Complexes with Aminopolycarboxylate Anions. *Helv Chim Acta*. 1976, **59**(5), 1498–1511.

Поступила 23.03.13

После доработки 02.04.13

Summary

The ionic composition of an iminodiacetate electrolyte as a function of the solution composition and pH has been determined. Such kinetic parameters as exchange currents and apparent transfer coefficients of the electroreduction of a palladium (II) *bis*-iminodiacetate complex from an electrolyte containing an excess of a ligand have been calculated. The rate of the electrode process has been shown to be controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by the electron-transfer reaction. An opportunity of using an iminodiacetate electrolyte for palladium plating so as to deposit fine-crystalline ductile palladium coatings adherent to the base has been examined.

Keywords: electroreduction, palladium, iminodiacetate, palladium plating.