

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.09.087>

УДК 541.132.3+541.135.6+541.49+546.98

В.Н. Никитенко, В.С. Кублановский

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
E-mail: kublan@ukr.net

Массоперенос при электрохимическом восстановлении палладия(II) из глицинатного электролита

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.А. Омельчуком

В рамках теории Нернста рассчитаны ионный состав глицинатного электролита палладирования в объеме раствора, прикатодном слое, концентрационная поляризация и подщелачивание прикатодного слоя в зависимости от плотности поляризующего тока, соотношения основных компонентов и pH_0 в объеме раствора. Установлены основные формы существования ионов палладия(II) и лиганда в прикатодном слое глицинатного электролита. Показано, что в реакции перехода принимают участие электрохимически активные комплексы $[Pd(gly)_2]$. Восстановление палладия(II) из глицинатного электролита описывается закономерностями смешанной кинетики. Предложен механизм электровосстановления палладия(II) из глицинатного электролита.

Ключевые слова: глицинатные комплексы палладия(II), массоперенос, ионный состав электролита, прикатодный слой, концентрационная поляризация, механизм электровосстановления.

Высокая каталитическая активность палладия, уникальные физико-химические и функциональные свойства палладиевых покрытий обуславливают их широкое использование на практике. В микроэлектронике и нанотехнике для нанесения функциональных покрытий палладием и его сплавами широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Комплексоны — полиидентатные лиганды кислотного типа образуют широкий спектр комплексных соединений практически со всеми ионами металлов, характеризующихся высокой прочностью химических связей вследствие их циклического строения. Комплексоны имеют также ярко выраженную способность к совместимости с лигандами слабого поля в одной координационной сфере полилигандного комплекса.

Критерии научного подхода к выбору лигандов для комплексных, в том числе и полилигандных, электролитов и условия их совместимости в одной координационной сфере при образовании разнолигандных комплексных соединений сформулированы в [1]. Сочетание правильно выбранных лигандов для полилигандных электролитов позволяет управ-

лять торможением электродного процесса или отдельных его стадий и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий [1–3]. Преимуществом полилигандных электролитов является высокая буферная емкость и, соответственно, незначительное подщелачивание прикатодного слоя при длительной их эксплуатации.

В качестве объекта исследования выбран глицинатный электролит палладирования, поскольку он представляет не только научный [2, 3], но и практический [3] интерес. Практическое использование глицинатного электролита палладирования невозможно без достоверных сведений об ионном составе электролита, массопереносе, составе электрохимически активных комплексов (ЭАК), природе лимитирующих стадий, кинетике и механизме процесса.

Цель работы – изучение состояния ионов палладия(II) в глицинатном растворе, не содержащем избытка свободного лиганда, в объеме электролита и прикатодном слое, разработка и оптимизация перспективного комплексоного электролита палладирования для нанесения функциональных покрытий, пригодных для использования в микроэлектронике.

Массоперенос исследовали в глицинатном электролите палладирования, содержащем незначительный избыток свободного лиганда, поскольку последний является промотором наводораживания, а его полное отсутствие в электролите приводит к ухудшению качества получаемых покрытий. Как показано в работе [4], изучение электроосаждения металлов из комплексных соединений в электролитах, содержащих незначительный избыток свободного лиганда, имеет свои особенности, обусловленные тем, что состав прикатодного слоя в данном случае зависит от плотности поляризующего тока иначе, чем при большом избытке свободного лиганда.

Теоретическая часть. Процессы, происходящие в системе палладий(II) – глицин (Hgly) – вода, не содержащей избытка свободного лиганда* ($[Pd(gly)_2] - NaClO_4 - H_2O$), при протекании электрического тока и в его отсутствие, можно представить в виде графа (рис. 1). Из графа видны равновесия, имеющие место в данной системе, и возможные пути выделения металла и водорода, а также подщелачивания прикатодного слоя.

На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите палладирования, и их констант ($\lg\beta_1 = 15,25$; $\lg\beta_2 = 27,50$; $\lg\beta_3 = 32,20$; $\lg\beta_4 = 36,52$; $\lg K_1 = 9,83$; $\lg K_2 = 12,26$) [5] с учетом материального баланса по ионам палладия(II), лиганда и водорода рассчитаны ионный состав глицинатного электролита палладирования в объеме раствора, прикатодном слое и диффузионная поляризация в зависимости от плотности поляризующего тока, соотношения основных компонентов $C_{Pd^{2+}}/C_{gly^-}$ и pH_0 в объеме раствора. Получены данные об условиях образования и областях существования всего спектра глицинатных комплексов палладия(II) и протонированных форм лиганда.

В рамках теории Нернста составлена система дифференциальных уравнений, описывающих диффузию и миграцию ионов в глицинатном электролите палладирования, не содержащем избытка свободного лиганда.

В условиях стационарного состояния системы уравнение общего переноса тока по металлу по нормали к поверхности электрода, как видно из графа (см. рис. 1), имеет вид

* В глицинатном электролите палладирования, приготовленном из диглицинатного комплекса палладия(II), т. е. без избытка свободного лиганда, существуют лишь комплексы $[Pdgly]^+$ и $[Pd(gly)_2]$.

$$\sum_{i=0}^{i=4} D_i \frac{\partial [\text{Pd}(\text{gly})_i]^{2-i}}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} \left\{ \sum_{i=0}^{i=4} (2-i) D_i [\text{Pd}(\text{gly})_i]^{2-i} \right\} = \frac{j_{\text{Pd}}}{2F}, \quad (1)$$

а перенос тока по водороду –

$$D_{\text{H}^+} \frac{\partial [\text{H}]^+}{\partial x} - D_{\text{OH}^-} \frac{\partial [\text{OH}]^-}{\partial x} + \sum_{i=1}^{i=2} i D_i \frac{\partial [\text{H}_i \text{gly}]^{i-1}}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} \times \\ \times \left\{ D_{\text{H}^+} [\text{H}]^+ - D_{\text{OH}^-} [\text{OH}]^- + \sum_{i=1}^{i=2} (i-1) D_i [\text{H}_i \text{gly}]^{i-1} \right\} = \frac{j_{\text{H}}}{F}. \quad (2)$$

Для ионов лиганда и индифферентного электролита, которые не переходят границу раздела фаз металл – электролит, явления переноса вещества, обусловленные диффузией и миграцией ионов в электрическом поле, компенсируют друг друга, т. е. диффузионный и миграционный потоки равны и противоположны по знаку

$$\sum_{i=0}^{i=2} D_i \frac{\partial [\text{H}_i \text{gly}]^{i-1}}{\partial x} + \sum_{i=1}^{i=2} i D_i \frac{\partial [\text{Pd}(\text{gly})_i]^{2-i}}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} \times \\ \times \left\{ \sum_{i=1}^{i=2} (2-i) D_i [\text{Pd}(\text{gly})_i]^{2-i} + \sum_{j=0}^{j=2} (i-1) D_i [\text{H}_i \text{gly}]^{i-1} \right\} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial [\text{Na}]^+}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} [\text{Na}]^+ = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial [\text{ClO}_4]^-}{\partial x} - \frac{F}{RT} \frac{\partial E}{\partial x} [\text{ClO}_4]^- = 0. \quad (5)$$

Здесь D_i – коэффициент диффузии i -го иона; $E(x)$ – электрический потенциал; x – расстояние от поверхности электрода; j_{Pd} и j_{H} – токи разряда ионов палладия(II) и водорода соответственно. Остальные обозначения общепринятые.

Система уравнений (1)–(5), дополненная соответствующими константами равновесий (см. граф), условием электронейтральности в объеме раствора

$$\sum z_i C_i = 0 \quad (6)$$

и ионным произведением воды

$$[\text{H}]^+ \cdot [\text{OH}]^- = K_w, \quad (7)$$

описывает изменение концентраций всех форм ионов, присутствующих в глицинатном электролите палладирования. Система уравнений (1)–(7) численно проинтегрирована методом Рунге–Кутты [6] и решена с помощью вычислительного эксперимента на ПК при следующих граничных условиях: $[C_i]_{x=\delta} = [C_i]^0$; $[C_i]_{x=0} = [C_i]^s$, где $[C_i]^0$ и $[C_i]^s$ – концентрации i -го компонента в объеме электролита и на поверхности электрода соответственно. При ин-

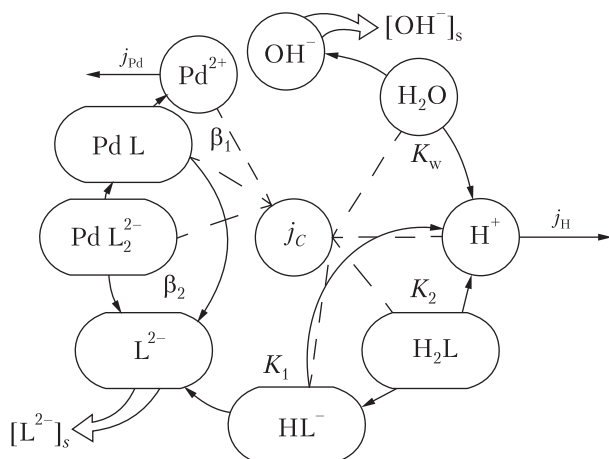


Рис. 1. Граф, иллюстрирующий процессы и равновесия, протекающие в объеме раствора и прикатодном слое при электрохимическом выделении палладия(II) из глицинатного электролита

тегировании учитывалось, что толщина диффузионного слоя δ при естественной конвекции зависит от плотности поляризующего тока $\delta = \delta_0 j^{-0,2}$ [7].

Исходные данные для расчета при 25 °C следующие: $C_{Pd^{2+}} = 0,005$; $C_{gly^-} = 0,010$; $C_{NaClO_4} = 1,0$ моль/л; pH_0 5,8–9,5; $D_{H^+} = 8,6 \cdot 10^{-7}$ дм²/с; $D_{OH^-} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ дм²/с [8]; $D_i = 4,70 \cdot 10^{-8}$ дм²/с; $5,12 \cdot 10^{-8}$ дм²/с при

pH_0 5,8–7,2 и 9,5 соответственно [9]; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ [10]; $0 \leq j_{Pd} \leq 0,030$ А/дм². Толщина диффузионного слоя, вычисленная из экспериментальной зависимости величины предельного диффузионного тока от объемной концентрации восстанавливаемых ионов $\delta_0 = (nFD_i C_{Pd^{2+}})/j_d$ [11], равна $2 \cdot 10^{-3}$ дм.

Обсуждение результатов. Диаграмма распределения форм существования ионов палладия(II) и лиганда в объеме глицинатного электролита палладирования при равновесном потенциале в зависимости от равновесной концентрации лиганда представлена на рис. 2.

Согласно полученным результатам, аквакомплексы палладия(II) $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ в значительных количествах присутствуют в глицинатном электролите при концентрации свободного лиганда $[gly^-] < 10^{-13}$ моль/л (см. рис. 2). Комплексообразование в исследуемой системе наблюдается при концентрации свободного лиганда $[gly^-] \geq 10^{-17}$ моль/л. При увеличении концентрации лиганда $[gly^-]$ и повышении pH_0 раствора возрастает степень образования глицинатных комплексов палладия(II). Концентрация комплексов $[Pd(gly)_2]$ повышается монотонно, а кривая зависимости концентрации комплексных ионов $[Pdgly]^+$ проходит через максимум, положение которого зависит от соотношения основных компонентов $C_{Pd^{2+}}/C_{gly^-}$ и pH_0 в объеме исследуемого электролита. Диглицинатные комплексы $[Pd(gly)_2]$ преобладают в электролите при концентрации свободного лиганда $[gly^-] \geq 10^{-10}$ моль/л.

В глицинатном электролите, приготовленном из диглицинатного комплекса палладия(II), т. е. не содержащем избытка свободного лиганда, в области pH_0 5,8–9,5 (см. рис. 2, а) преобладающей формой существования ионов палладия(II) являются комплексы $[Pd(gly)_2]$, а лиганда – ионы gly^- и протонированная форма $Hgly$. Основными формами существования ионов палладия(II) и лиганда в щелочном глицинатном электролите (pH_0 9,5), содержащем избыток свободного лиганда, являются комплексы $[Pd(gly)_4]^{2-}$ (см. рис. 2, б), ионы gly^- . Соотношение форм существования ионов металла и лиганда внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия(II) из глицинатного электролита, что согласуется с данными [3].

Вычисленные значения концентраций основных компонентов глицинатного электролита палладирования на поверхности электрода в зависимости от плотности тока, протекающего через исследуемую систему, в области pH_0 5,8–9,5 представлены на рис. 3, а. Основными формами существования ионов палладия(II) в прикатодном слое глицинатного элек-

Рис. 2. Зависимость степени образования глицинатных комплексов палладия(II) от равновесной концентрации лиганда в электролите, не содержащем избытка свободного лиганда (а), и с избытком свободного лиганда (б): 1 – $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 2 – $[\text{Pdgly}]^+$; 3 – $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$; 4 – $[\text{Pd}(\text{gly})_3]^-$; 5 – $[\text{Pd}(\text{gly})_4]^{2-}$

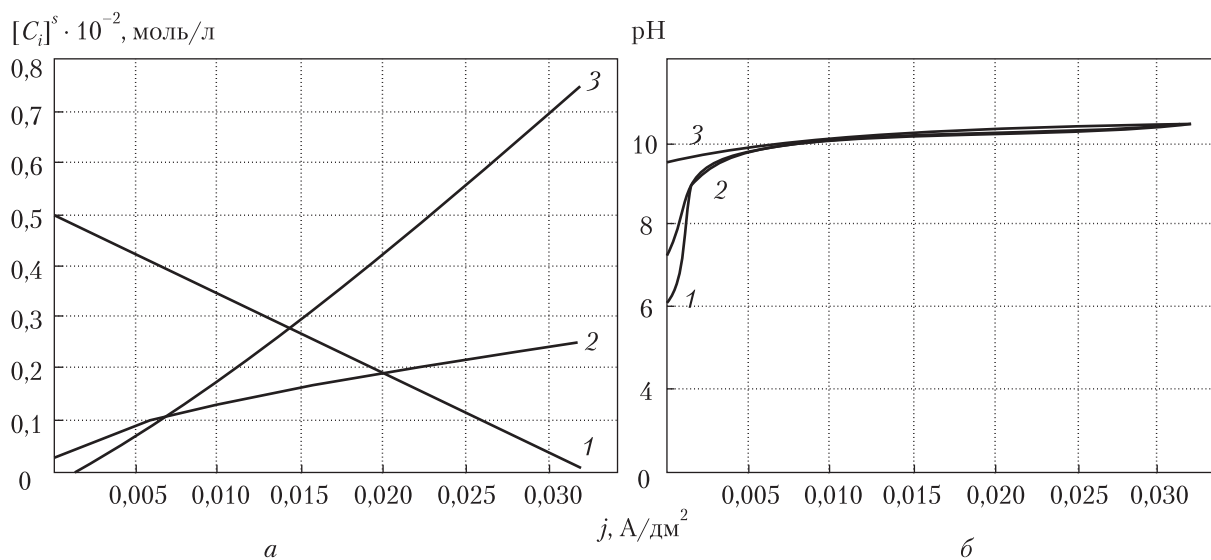
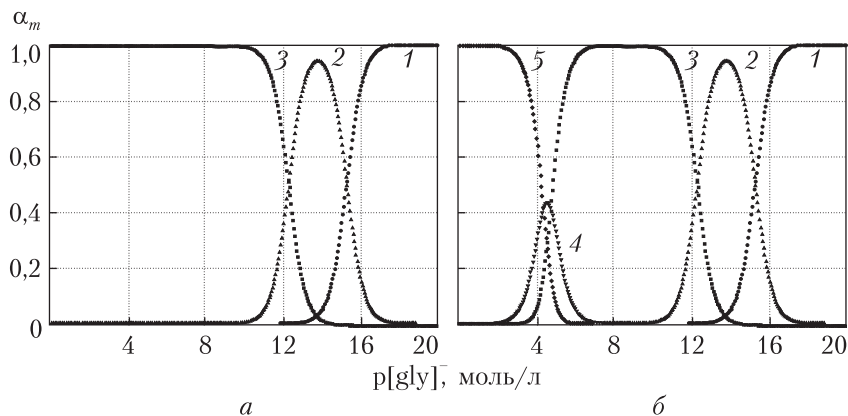


Рис. 3. Зависимость концентраций ионов $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$ (1); Hgly^- (2); gly (3) (а) и pH_s на поверхности электрода (б) от плотности тока в глицинатном электролите состава, моль л: $[\text{Pd}(\text{gly})_2] - 0,005$; $[\text{Hgly}] - 0,010$; $\text{NaClO}_4 - 1,0$; $\text{pH}_0: 5,8$ (1); $7,2$ (2) и $9,5$ (3)

тролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в области pH_0 5,8–9,5 являются комплексы $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$ (см. рис. 3, а, кривая 1), а лиганда – ионы gly^- (кривая 3) и протонированная форма лиганда Hgly (кривая 2).

Значения поверхностной концентрации комплексов $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$ (кривая 1) практически не зависят от pH электролита, а определяются лишь плотности поляризующего тока, протекающего через исследуемую систему. Значения поверхностной концентрации комплексов $[\text{Pdgly}]^+$ практически равны нулю. При достижении предельного катодного тока поверхностная концентрация комплексов $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$ падает до нулевого значения. Поверхностная концентрация лиганда $[\text{gly}]^-$ увеличивается по сравнению с его равновесной концентрацией в объеме электролита. Содержание протонированной формы лиганда глицина $[\text{Hgly}]$ в прикатодном слое незначительно возрастает с повышением плотности поляризующего тока.

Как показывают результаты расчетов, поверхностные концентрации металлосодержащих форм $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Pdgly}]^+$ незначительны и в большей степени зависят от обоих

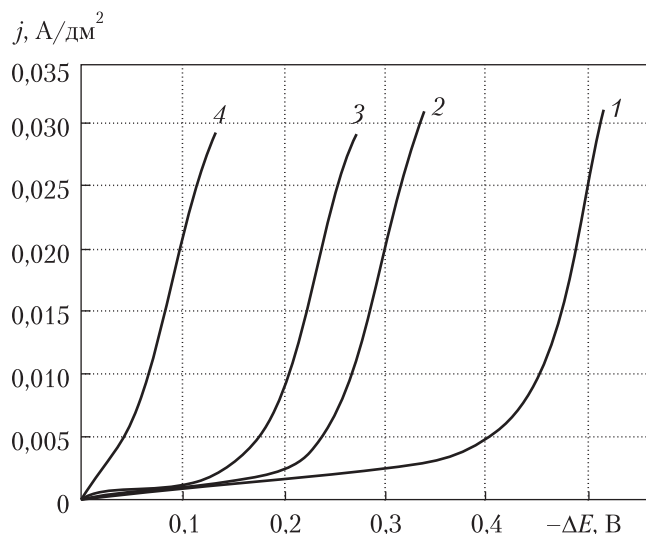


Рис. 4. Вычисленные кривые концентрационной поляризации (2–4) и экспериментальная поляризационная кривая (1) в глицинатном электролите состава, моль/л: $[\text{Pd}(\text{gly})_2] - 0,05$; $[\text{Hgly}] - 0,010$; $\text{NaClO}_4 - 1,0$; pH_0 5,8 (1, 2); 7,2 (3); 9,5 (4)

факторов. Следовательно, скорость восстановления палладия(II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, предопределяется поверхностной концентрацией комплексов $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$, лимитируется диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода и реакцией перехода, что согласуется с экспериментальными данными [3].

Зависимости pH_s на поверхности электрода от плотности поляризующего тока в глицинатном электролите палладирования представлены на рис. 3, б. pH_s прикатодного слоя, как следует из рисунка, повышается с увеличением плотности поляризующего тока и pH_0 в объеме раствора. Повышение pH_0 в объеме глицинатного электролита с 5,8 до 9,5 практически не влияет на величину pH_s прикатодного слоя, которая определяется лишь плотностью поляризующего тока. Максимальное значение pH_s прикатодного слоя в глицинатном электролите палладирования не превышает 10. Использование глицинатного электролита палладирования с более высокими значениями pH_s прикатодного слоя нецелесообразно, поскольку в данном случае возможно образование гидроокиси $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ($\text{IP}_{\text{Pd}(\text{OH})_2} = 1 \cdot 10^{-24}$ [10]).

Эти данные согласуются с аналогичными результатами, полученными при изучении массопереноса в глицинатном [12], иминодиацетатном [13] электролитах кадмирования, а также при экспериментальном исследовании приэлектродных слоев при электрохимическом выделении кадмия(II) из трилонатного электролита с помощью микростеклянного и вращающегося дискового электродов [14]. По мнению авторов [14], определяющее влияние на величину pH_s прикатодного слоя оказывает буферность исследуемого раствора [15], которая в значительной степени зависит от соотношения концентраций свободного лиганда $[\text{gly}]^-$ и его протонированных форм $[\text{Hgly}]$ в прикатодном слое. Данное обстоятельство необходимо принимать во внимание при разработке оптимального состава глицинатного электролита палладирования и режима электролиза.

Вычисленные и экспериментальные зависимости концентрационной поляризации на поверхности электрода при электрохимическом восстановлении палладия(II) из глицинатного электролита представлены на рис. 4. Концентрационная поляризация существенно зависит от pH_0 в объеме раствора и плотности поляризующего тока. Наибольшее значение перенапряжения наблюдается в глицинатном электролите палладирования при pH_0 5,8. На величину концентрационной поляризации в глицинатном электролите палладирования влияет ряд факторов: плотность поляризующего тока, концентрация комплексов палладия(II), лиганда на поверхности электрода, в объеме электролита и pH_0 раствора.

Уменьшение концентрационной поляризации при увеличении pH_0 исследуемого раствора от 5,8 до 9,5, согласно данным расчетов, можно объяснить тем, что в этом случае катодный процесс вызывает меньшие относительные изменения отношения $[Pd]_s^{2+} / [Pd]_0^{2+}$ поверхностной и объемной концентраций потенциалопределяющих ионов.

Расхождение между вычисленной кривой концентрационной поляризации (см. рис. 4, кривая 2) и экспериментальной поляризационной кривой (1) свидетельствует о том, что восстановление палладия(II) из глицинатного электролита описывается закономерностями смешанной кинетики.

Электровосстановление *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия(II) из электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в интервале pH_0 3,4–9,5 исследовано раньше [2, 9].

Порядок электрохимической реакции по ионам водорода при восстановлении палладия(II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка лиганда, вычисленный по уравнению Феттера, равен нулю [3]. Порядок электродной реакции по ионам лиганда определить в глицинатном электролите состава $1:1 \leq C_{Pd^{2+}}/C_{Hgly} \leq 1:2$ не представляется возможным вследствие недоступности его экспериментального приготовления.

Среднее координационное число комплексных ионов, преобладающих в объеме глицинатного электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в области pH 3,4–9,5, рассчитанное по методу Ледена, равно 2 [3]. В реакции перехода принимают участие электрохимически активные комплексы $[Pd(gly)_2]$. Поскольку комплексы $[Pd(gly)_2]$ преобладают в объеме и прикатодном слое глицинатного электролита, то, следовательно, электродный процесс в данном случае не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита. Скорость электродного процесса описывается закономерностями смешанной кинетики, что согласуется с данными [2, 3].

Учитывая порядки электродной реакции по ионам водорода и комплексным ионам, вероятный механизм электрохимического восстановления палладия(II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в области pH 3,4–9,5 можно представить схемой [2, 3]:



Отсутствие предшествующих химических реакций отщепления внутрисферных лигандов при электрохимическом восстановлении хелатных диглицинатных комплексов палладия(II) обусловлено, по мнению авторов [3], их инертностью.

Таким образом, рассчитаны ионный состав глицинатного электролита палладирования, не содержащего избытка свободного лиганда, в объеме раствора и прикатодном слое, концентрационная поляризация и подщелачивание прикатодного слоя в зависимости от плотности поляризующего тока и pH_0 в объеме раствора при соотношении основных компонен-

тов $C_{Pd^{2+}}/C_{gly^-}$, равном 1 : 2. Установлено, что преобладающими формами существования ионов палладия(II) и лиганда в прикатодном слое глицинатного электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в области рН₀ 3,4–9,5 являются комплексы $[Pd(gly)_2]$, ионы gly^- и протонированная форма лиганда $Hgly$ соответственно. Показано, что в реакции перехода принимают участие электрохимически активные комплексы $[Pd(gly)_2]$. Восстановление палладия(II) из глицинатного электролита описывается закономерностями смешанной кинетики. Предложен механизм процесса восстановления палладия(II) из глицинатного электролита.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Орехова В.В., Андриященко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков: Вища шк., 1979. 144 с.
2. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium(II) *trans*- and *cis*-diglycinate complexes. *Electrochim. Acta*. 2011. **56**. P. 2110–2115. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.028>
3. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 2013. **699**. P. 14–20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.021>
4. Бек Р.Ю. Особенности электроосаждения металлов из растворов с малым избытком лиганда. *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н.* 1977. **3**, № 7. С. 68–76.
5. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. Спектрофотометрическое и рН-потенциометрическое определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия(II). *Укр. хим. журн.* 2009. № 9. С. 50–56.
6. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. Москва: Наука, 1965. 697 с.
7. Ibl N., Barrada Y., Trumpler G. Natural convection during electrolysis: interferometric studies of diffusion layer. *Helv. Chim. Acta*. 1954. **37**. P. 583–597.
8. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. Москва; Ленинград: Химия, 1966. 536 с.
9. Чорненька Н.В., Никитенко В.Н. Синтез, идентификация, изомеризация и электрохимические свойства *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия(II). *Укр. хим. журн.* 2006. **72**, № 1. С. 48–52.
10. Справочник химика. Т.3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Москва; Ленинград: Химия, 1965. 1008 с.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А. Электрохимия. Москва: Химия, 2006. 672 с.
12. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С. Расчет ионного состава и концентрационной поляризации на поверхности электрода при электроосаждении кадмия(II) из α -аминоуксусных растворов. *Укр. хим. журн.* 1981. **47**, № 4. С. 339–344.
13. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С. Концентрационные изменения в диффузионном слое при восстановлении кадмия(II) из иминодиацетатного электролита. *Электрохимия*. 1998. **34**, № 5. С. 467–491.
14. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Киев: Наук. думка, 1978. 212 с.
15. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Москва: Изд-во иностр. лит., 1960. 580 с.

Поступило в редакцию 29.05.2018

REFERENCES

1. Orekhova, V. V. & Andryushchenko, F. K. (1979). Polyligand electrolytes plating. Khar'kov: Vishcha shkola (in Russian).
2. Kublanovsky, V. S. & Nikitenko, V. N. (2011). Electrochemical properties of palladium(II) *trans*- and *cis*-diglycinate complexes. *Electrochim. Acta*, 56, pp. 2110-2115. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.028>

3. Kyblanovsky, V. S. & Nikitenko, V. N. (2013). Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes. J. Electroanal. Chem., 699, pp. 14-20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.021>
4. Bek, R. Yu. (1977). Peculiarities of the electrodeposition of metals from solutions with a small excess of ligand. Izv. Sib. otd. AN SSSR. Ser. him. nauk, No. 3, pp. 68-76 (in Russian).
5. Kyblanovsky, V. S., Nikitenko, V. N. & Chornenka, N. V. (2009). Spectrophotometric and pH-potentiometric determination of the stability constants of palladium(II) glycinate complexes. Ukr. Khim. Zhurn., 75, No. 9, pp. 50-56 (in Russian).
6. Kamke, E. (1965). Handbook of ordinary differential equations. Moscow: Nauka, 1965 (in Russian).
7. Ibl, N., Barrada, Y. & Trumpler, G. (1954). Natural convection during electrolysis: interferometric studies of diffusion layer. Helv. Chim. Acta, 37, pp. 583-597.
8. Bretshneider, S. (1966). Properties of gases and liquids. Engineering calculation methods. Moscow, Leningrad: Khimiya (in Russian).
9. Chornenka, N. V. & Nikitenko, V. N. (2006). Synthesis, identification, isomerization and electrochemical properties of *trans*- and *cis*-diglycinate complexes of palladium(II). Ukr. khim. zhurn., 72, No. 1, pp. 48-52 (in Russian).
10. Chemical handbook (1965). Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes. Moscow, Leningrad: Khimiya (in Russian).
11. Damaskin, B. B., Petrii, O. A. & Tsyrlina, G. A. (2006). Electrochemistry. Moscow: Khimiya (in Russian).
12. Nikitenko, V. N., Litovchenko, K. I. & Kublanovsky, V. S. (1981). Calculation of ionic composition and concentration polarization on the electrode surface in cadmium(II) electrodeposition from α -aminoacetic solutions. Ukr. khim. zhurn., 47, No. 4, pp. 339-344 (in Russian).
13. Nikitenko, V. N., Litovchenko, K. I., Kublanovsky, V. S. (1998). Concentration changes in the diffusion layer during the reduction of cadmium(II) from an iminodiacetate electrolyte. Elektrokhimiya, 34, No. 5, pp. 487-491 (in Russian).
14. Kublanovsky, V. S., Gorodyskii, A. V., Belinskii, V. N. & Gluschak, T. S. (1978). Concentration changes in the near-electrode layers during electrolysis. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
15. Prshibil, R. (1960). Complexones in chemical analysis. Moscow: Izd-vo inostr. lit. (in Russian).

Received 29.05.2018

В.М. Нікітенко, В.С. Кублановський

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

МАСОПЕРЕНОС ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ ВІДНОВЛЕННІ ПАЛАДІЮ(II) З ГЛІЦИНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

У рамках теорії Нернста розраховано іонний склад гліцинатного електроліту паладіювання в об'ємі розчину, прикатодному шарі, концентраційну поляризацію та підлужнення прикатодного шару залежно від густини поляризуючого струму, співвідношення основних компонентів і pH_0 в об'ємі розчину. Встановлено основні форми існування іонів паладію(II) і ліганду в прикатодному шарі гліцинатного електроліту. Показано, що в реакції переходу беруть участь електрохімічно активні комплекси $[Pd(gly)_2]$. Відновлення паладію(II) з гліцинатного електроліту описується закономірностями змішаної кінетики. Запропоновано механізм електровідновлення паладію(II) з гліцинатного електроліту.

Ключові слова: гліцинатні комплекси паладію(II), масоперенос, іонний склад електроліту, прикатодний шар, дифузійна поляризація, механізм електровідновлення.

V.N. Nikitenko, V.S. Kublanovsky

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: kublan@ukr.net

MASS TRANSFER IN THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF PALLADIUM(II) FROM A GLYCINATE ELECTROLYTE

The ionic composition of a glycinate electrolyte of palladation in the solution volume and in the near-cathode layer, concentration polarization, and alkalization of the near-cathode layer are calculated within the framework of the Nernst theory, depending on the density of the polarizing current, ratio of main components, and pH_0 in the solution volume. The basic forms of existence of palladium(II) ions and the ligand in the near-cathode layer of a glycinate electrolyte are found. It is shown that the electrochemically active complexes $[\text{Pd}(\text{gly})_2]$ participate in the transition reaction. The reduction of palladium(II) from a glycinate electrolyte is described by the laws of mixed kinetics. The mechanism of electroreduction of palladium(II) from a glycinate electrolyte is proposed.

Keywords: *glycinate complexes of palladium(II), mass transfer, ionic composition of an electrolyte, near-cathode layer, concentration polarization, mechanism of electroreduction.*