

**УДК 546.98**

## **ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПАЛЛАДИЕМ ИЗ ЦИС-ДИАСПАРАГИНАТНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II)**

*Чорненко Н.В.*

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев,  
Украина  
E-mail: chornenka@ionc.kiev.ua*

Предложен новый аминокислотный электролит палладирования на основе цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II). Гальванические осадки палладия, полученные из данного электролита на никелевой и медной подложках однофазные, мелкозернистые, однородные, светло-серого цвета.  
**Ключевые слова:** палладирование, цис-диаспарагинатный комплекс палладия(II).

Получение функциональных гальванических покрытий зависит от многих факторов, но в первую очередь от состава электролита и, главным образом, в каком виде существует восстанавливаемый металл. В наиболее часто и успешно используемых на производстве электролитах палладирования, таких как аминоклоридный, фосфатный, сульфаматный и др. [1–2], палладий находится в виде образующегося в объеме электролита комплексного соединения. Однако поиск новых систем для получения качественных палладиевых покрытий продолжается, и особый интерес вызывают координационные соединения палладия(II) с аминокислотами [3–4].

Цель данной работы – разработать электролит палладирования на основе координационного соединения палладия(II) с аспарагиновой кислотой и изучить некоторые свойства полученных гальванических покрытий.

Синтезированный комплекс палладия(II) с аспарагиновой кислотой ( $H_2Asp$ ) (рис. 1) исследован методами РСА, ИК-, ЯМР- и ЭСП-спектроскопий [5]. Установлено, что лиганд хелатно- и бидентатно координируется азотом аминной и кислородом карбоксильной групп к атому палладия в цис-изомерной форме, образуя кристалл цис-[Pd( $HAsp$ ) $_2$ ] $\cdot 2H_2O$ . Структура внутреннего координационного узла  $[Pd2N_{амин}2O_{карбокс}]$  диаспарагинатного комплекса палладия(II) сохраняется и в водных растворах в широком интервале pH (3–8). Методом записи вольтамперных кривых на дисковом вращающемся электроде определены коэффициенты диффузии цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II)  $D = (1,80 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , суммарное количество электронов ( $2\bar{e}$ ), участвующих в электродном процессе, и установлена лимитирующая стадия диффузии электрохимического восстановления комплекса [5].

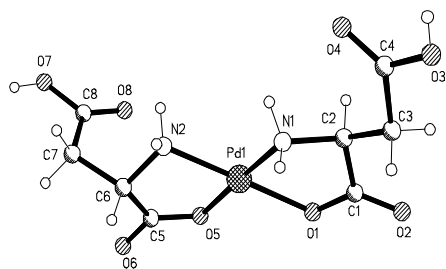


Рис.1. Общий вид молекулы цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II).

На основании полученных результатов предложен электролит палладирования состава, моль·л<sup>-1</sup>: [Pd(НAsp)<sub>2</sub>] – 0,01; NaClO<sub>4</sub> – 1; рН 3 при комнатной температуре. Гальванические осадки палладия получали при плотности тока 0,48 мА·см<sup>-2</sup> на никелевой подложке и медной фольге толщиной 40 мкм, в качестве анода использовали платиновую пластинку.

Морфологию палладиевых осадков изучали на электронном растровом микроскопе JEOL JSM-6700F, а фазовый состав – на дифрактометре ДРОН-3М с монохроматическим CuKα-излучением в пошаговом режиме с шагом 0,04° и выдержкой 2 с. По данным рентгенофазового анализа полученные пленки являются однофазными и состоят из палладия. Цвет осадков светло-серый матовый.

Катодные палладиевые осадки на никелевой подложке приведены на рис. 2 (а, б), из которого видно, что покрытие – равномерное, сплошное, мелкозернистое с размером кристаллического зерна палладия 900 нм для толщины покрытия 1,0 мкм.

После насыщения водородом палладиевой пленки в 0,01 н растворе серной кислоты при токе 4 мА в течении 20 мин видно изменение ее структуры: кристаллиты Pd уменьшаются в размерах, сплющиваясь по краям, образуя таким образом кратеры, указывающие на деградацию покрытия (рис. 2в).

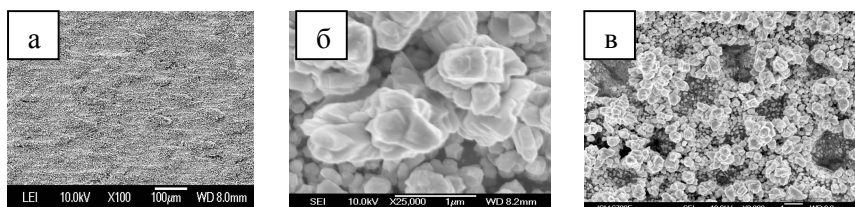


Рис.2 Микрофотографии палладиевых осадков толщиной 1,0 мкм на никелевой подложке, полученные при плотности тока 0,48 мА·см<sup>-2</sup> (а, б) и после насыщения водородом (в).

Палладиевые пленки на Cu-фольге толщиной 0,5; 1,0 и 1,5 мкм имели размеры кристаллитов 160, 300 и 500 нм, соответственно. На рис. 3 показаны

микрофотографии Pd-покрытия на Cu-фольге при толщине 1 мкм. Видно, что формирование покрытий гальванического палладия как на никеле, так и на меди начинается с образования на поверхности подложки кристаллических зародышей, с которых в процессе катодного осаждения металла вырастают кристаллиты определенных размеров, увеличиваясь с ростом гальванических осадков. Отличия в размерах кристаллитов палладия на Ni и Cu можно объяснить различной природой поверхности основы.

Гальванические осадки палладия на медной фольге исследовали на пластичность методом перегиба с изломом. Суть метода заключается в изгибе образца на  $180^\circ$  последовательно с двух сторон при его выравнивании. Поверхность покрытия на наличие трещины контролировали с помощью микроскопа с 25-кратным увеличением. Покрытия электрохимическим палладием, осажденные из аспарагинатного электролита толщиной 0,5; 1,0 и 1,5 мкм, выдерживают 2, 3 и 4 изгиба соответственно.

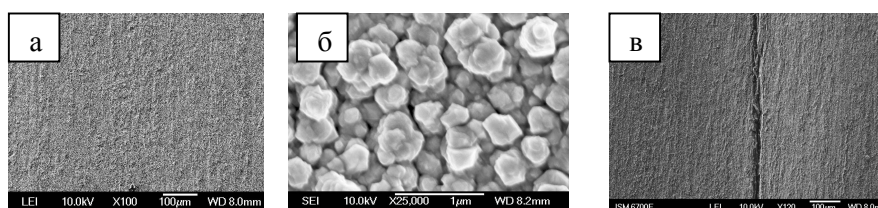


Рис.3 Микрофотографии палладиевых осадков толщиной 1,0 мкм на медной фольге до излома (а, б) и после (в).

### ВЫВОД

Предложенный электролит палладирования на основе цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II) может быть использован для получения мелкозернистых, плотно сцепленных и пластичных покрытий. Дополнительным преимуществом предложенного электролита является его экологическая безопасность, простота в утилизации и относительная дешевизна по сравнению с другими способами палладирования.

### Список литературы

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование / Г.К. Буркат– Л.: – Машиностроение, 1984. – 86 с.
2. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников – М.: – Машиностроение, 1979. – 296 с.
3. Кравцов В.И. Кинетика и механизм электровосстановления глицинатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде / В.И. Кравцов, Т.Г. Никифорова // Электрохимия. – 1998. – Т.34, № 3. – С. 313–322.
4. Никифорова Т.Г. Электровосстановление комплексов палладия(II) с  $\alpha$ -аланином на палладиевом электроде / Т.Г. Никифорова, В.И. Кравцов // Электрохимия. – 2004. – Т.40, № 2. – С. 143–147.

5. Чорненька Н.В. Синтез, строение и свойства нового цис-диаспарагинатного комплекса палладия (II) / Н.В. Чорненька, В.И. Пехньо, С.В. Волков, Э.Б. Русанов // Журн. неорг. хим. – 2010. – Т.55, № 7.– С.1153–1157.

**Чорненька Н.В. Гальванічні покриття паладієм із цис-діаспарагінатного комплексу паладію(II) / Н.В. Чорненька** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 208-211.

Запропоновано новий амінокислотний електроліт паладіювання на основі цис-діаспарагінатного комплексу паладію(II). Гальванічні покриття паладію, отримані з даного електроліту на нікелевій та мідній основах однофазні, дрібнозернисті, однорідні, світло-сірого кольору.

**Ключові слова.** паладіювання, цис-діаспарагінатний комплекс паладію.

**Chornenka N.V. Electroplating of palladium from cis-(bis)aspartato palladium(II) complex / N.V. Chornenka** // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 208-211.

The new amino acid electrolyte for electro deposition of palladium from cis-(bis)aspartato palladium(II) complex has been proposed. The single-phase, fine-grained, homogeneous, light gray in color galvanic precipitations of palladium from this electrolyte on the nickel and copper substrates were obtained.

**Keywords.** electro deposition of palladium, cis-(bis)aspartato palladium(II) complex.

*Поступила в редакцію 06.09.2011 г.*