

Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад  
«Український державний хіміко-технологічний університет»

**ДЕМЧИШИНА ОКСАНА ВІКТОРІВНА**

УДК 544.65

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОЗАМІЩЕНИХ  
АКВАКОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор хімічних наук, професор  
**Варгалюк Віктор Федорович,**  
Дніпропетровський національний університет  
імені Олеся Гончара,  
декан хімічного факультету

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Калугін Володимир Дмитрович,**  
Національний університет цивільного захисту України,  
професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології

кандидат хімічних наук  
**Скнар Ірина Володимирівна,**  
ДВНЗ «Український державний хіміко-  
технологічний університет»,  
доцент кафедри процесів, апаратів та  
загальної хімічної технології

**Захист відбудеться** «20» травня 2016 року о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий «6» квітня 2016 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Електролітичне нікелювання є широко розповсюдженим у гальванотехніці процесом, завдяки низці цінних властивостей цього металу. У машинобудівній промисловості є попит на корозійно-стійкі нікелеві покриття з високими декоративними характеристиками; в електротехніці – на пластичні, ненапружені осади, схильні до паяння; в деяких інших галузях – на тверді, зносостійкі плівки та матеріали з підвищеною каталітичною активністю. А в останній час, у зв'язку з використанням 3D-принтерів для безвідходного одноопераційного виготовлення складних металевих деталей, виник попит на високоякісні металеві дисперсії, у тому числі – нікелеві дисперсії.

В залежності від призначення нікелевих осадів, для їх отримання використовують електроліти з добавками різноманітних речовин, як неорганічного так і органічного походження.

Емпіричний характер вибору цих компонентів, недосконалість уявлень про механізм їх дії на окремі стадії процесу осадження нікелю, не дозволяють науково обґрунтовано оптимізувати склад електроліту та усунути наявні недоліки, головні з яких – низька швидкість осадження і включення в осад гідроксидно-оксидних сполук нікелю.

Вказане визначає актуальність дослідження всіх особливостей хімічних та електрохімічних стадій електровідновлення аквакомплексів нікелю та їх монозаміщених форм, як основного компонента електролітів нікелювання.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження виконано на кафедрі фізичної та неорганічної хімії хімічного факультету Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і розчинення металів з участю електронодонорних поверхнево-активних речовин» (2006–2008 рр., номер держреєстрації 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009–2011 рр., номер держреєстрації 0109U000125), «Полюдерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012–2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

**Мета і задачі дослідження.** *Метою* роботи було встановлення основних закономірностей впливу природи лігандів на хімічні та електрохімічні стадії процесу електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю(II).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

1. Уточнити механізм електровідновлення однорідних та монозаміщених аквакомплексів нікелю з типовими для електролітів нікелювання речовинами (галогенід-іонами та аніонами органічних кислот);

2. Виявити чинники впливу природи заміщуючих лігандів на процес електроосадження нікелю;

3. Визначити умови електролізу, які забезпечують виділення осадів нікелю високого ступеня чистоти без оксидно-гідроксидних включень.

*Об'єкт дослідження* – процес електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю.

*Предмет дослідження* – закономірності хімічних та електрохімічних стадій процесу електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю.

**Методи дослідження:** неемпіричне квантово-хімічне моделювання з використанням DFT-методів (для визначення структури та енергетики стабільних комплексів нікелю, інтермедіатів і перехідних форм); спектрофотометрія (для дослідження комплексоутворення у системі  $\text{Ni}^{2+}$ -цистеїн); вольтамперометрія у стаціонарному та динамічному режимі, хроноамперометрія, кулонометрія (для дослідження кінетики та механізму реакції електроосадження нікелю); хімічний аналіз (комплексометрія), растрова електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз (для дослідження складу та структури катодних осадів).

**Наукова новизна одержаних результатів.** В роботі вперше:

– шляхом квантово-хімічного моделювання показано, що завдяки специфіці електронної будови комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  при їх електровідновленні електрони локалізуються не на центральному атомі, а на внутрішньосферних молекулах води. Гальмування процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  на стадії трансформації перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*}$  в інтермедіат  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$  сприяє перебігу реакції  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{H}_2$ ;

– встановлено, що заміщення в гексааквакомплексах нікелю молекули води на типові для електролітів нікелювання ліганди (аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  та деяких органічних кислот) принципово не змінює характер електрохімічного процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ . В комплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$  при їх відновленні електрон також локалізується на молекулах води і загальна схема включає дві паралельні проміжні стадії за участю перехідних частинок: дегідратації та гідроксидоутворення;

– виявлено і експериментально підтверджено, що для елімінування небажаної реакції електровідновлення внутрішньосферних молекул води в аквакомплексах нікелю у якості заміщуючого ліганду необхідно використовувати аніони органічних кислот, здатних акцептувати на своїх орбіталях додатковий електрон, зокрема – аніони акрилової кислоти. Наявність спряженої системи подвійних  $\text{C}=\text{C}$  і  $\text{C}=\text{O}$  зв'язків дозволяє акрилат-іону ( $\text{Ak}^-$ ) утримувати додатковий електрон на  $\pi$ -орбіталях до повного завершення стадії трансформації перехідної частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^{-*}$  в інтермедіат  $[\text{Ni}^+(\text{Ak}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Застосування вдосконаленого алгоритму обробки хроноамперограм дає можливість з високою точністю визначити константу швидкості хімічної реакції у ЕСЕ-процесах.

Використання комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$  у якості основного компонента електроліту нікелювання дозволяє одержувати осаді нікелю високого ступеня чистоти у широкому діапазоні робочих густин струму.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задач дослідження, вибір об'єкта, узагальнення і обговорення результатів здійснювалось спільно з науковим керівником, професором, д.х.н. Варгалюком В.Ф. та доцентом кафедри фізичної та неорганічної хімії Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, к.х.н. Полонським В.А. Аналіз літературних даних, здійснення електрохімічних досліджень, а також обробка отриманих результатів виконані здобувачем особисто. Рентгенофазові дослідження здійснені на кафедрі

експериментальної фізики та фізики металів Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, дослідження морфології осадів виконані на базі Українського державного інституту геологорозвідки.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові результати дисертації доповідались та обговорювались на VI та VII Українських з'їздах з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011, Харків, 2015), 226<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society (Cancun, Mexico, 2014), IX, X, XI, XII Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2011, 2012, 2013, 2014), XIII, XIV Міжнародних молодіжних науково-практичних конференціях «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 2011, 2012).

**Публікації.** Основні наукові положення та результати дисертаційної роботи відображені у 17 публікаціях, з них: 4 статті у фахових виданнях України, 2 статті у закордонних наукових фахових виданнях, 1 стаття у збірнику наукових праць «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво» та 10 тез доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Робота викладена на 116 сторінках, містить 39 рисунків та 28 таблиць, складається зі вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 123 найменувань, п'ять додатків на 6 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано предмет, мету і задачі дослідження, вказано наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** надано аналітичний огляд літературних джерел, присвячених дослідженню електроосадження нікелю, зокрема механізму електровідновлення сполук  $Ni^{2+}$  та закономірностям впливу різноманітних добавок на цей процес. Зроблено висновок про доцільність застосування квантово-хімічного моделювання для уточнення механізму електровідновлення комплексів  $Ni^{2+}$  на основі відомостей про природу інтермедіатів і перехідних частинок. У завершальній частині сформульовано основні завдання роботи.

У **другому розділі** наведено методики здійснення експериментальних досліджень та квантово-хімічного моделювання, а також методики приготування робочих розчинів і підготовки електродів.

Квантово-хімічне моделювання виконувалось за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMESS. Оскільки порівнювати електронні енергії різних структур можна тільки при однаковому вмісті в них кожного типу атомів, то при розрахунку енергій комплексів з різною геометрією першої гідратної оболонки нами розглядалися кластерні системи наступного складу:  $[Me(H_2O)_n]^{z+} + mH_2O$  за умови, що  $(n + m) = \text{const}$ . Кластерні системи розраховувались з використанням необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G<sup>\*\*</sup>, атоми лігандів базисом 6-311G. Використовувався гібридний V3LYP, який включає п'ять функціоналів: обмінні функціонали Becke, Slater і Хартрі-Фока, а також LYP + VWN5 кореляційні функціонали.

При здійсненні експериментальних досліджень використовувались золотий (кінетичні вимірювання), мідний (технічний електроліз) та титаннітридний (виділення катодних осадів для аналізу) робочі електроди. Електродом порівняння слугував насичений хлоридосрібний напівелемент. В роботі потенціали надано відносно хлоридосрібного електрода.

Полярizaційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПИ-50-1 та програматора ПР-8. Відповідні залежності фіксувалися осцилографом С8-13 та двокоординатним потенціометром Н 307/1.

Для визначення вмісту нікелю в покритті виконувався хімічний аналіз комплексонометричним методом.

Дослідження морфології та складу нікелевих покриттів здійснювалось методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) за допомогою електронного растрового мікроскопа–мікроаналізатора РЕММА-102-02.

Рентгенофазові дослідження виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 в монохроматизованому  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні.

Для визначення характеру комплексоутворення в системі  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{Cys-H}_2\text{O}$  здійснювалось спектрофотометричне дослідження (СФ-46). Координаційна формула для комплексу була виведена на основі даних ІЧ-спектроскопії.

**Третій розділ** присвячено теоретичному розгляду природи стадій, які супроводжують електронні переходи в системі  $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O-L}$ .

Виявлено, що через специфіку електронної будови комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ , внесений у нього електрон локалізується не на орбіталях центрального атома, а на внутрішньосферних молекулах води (рис. 1, табл. 1).

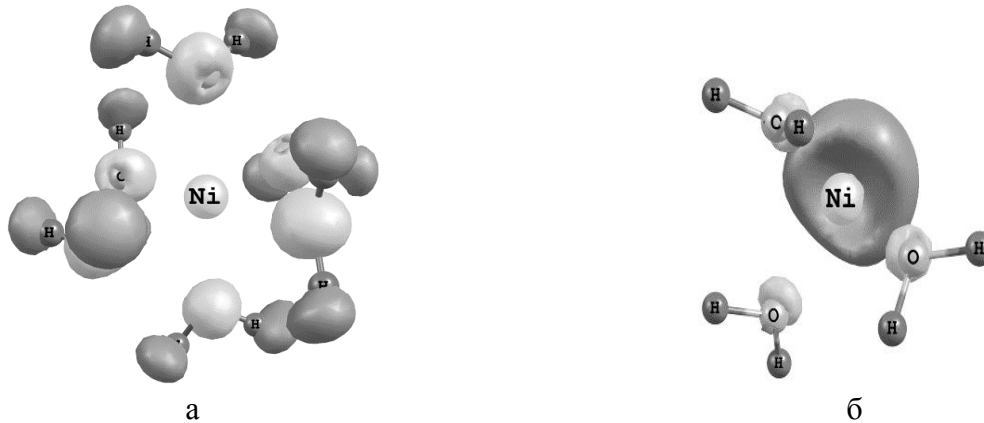
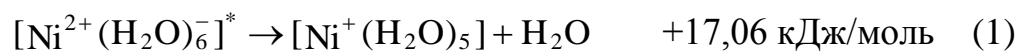


Рис. 1. Вища зайнята молекулярна орбіталь в перехідній частинці  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*}$  (а) та інтермедіаті  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$  (б)

Це супроводжується гальмуванням електрохімічної реакції  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  на етапі перетворення перехідної частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*}$  в інтермедіат  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Швидкість визначальною стадією цього процесу є відщеплення першої молекули  $\text{H}_2\text{O}$ :



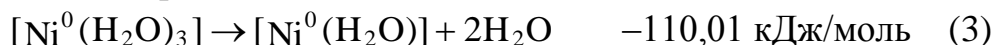
Комплекс  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_5]$  не є стійким і швидко перетворюється в інтермедіат:



Розподіл зарядів на структурних елементах комплексів  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]$ 

| Елемент структури              | $z = +2, n = 6$ | $z = +1, n = 6$ | $z = +1, n = 5$ | $z = +1, n = 3$ | $z = 0, n = 3$ |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Ni                             | +1,712          | +1,329          | +0,669          | +0,704          | -0,149         |
| H <sub>2</sub> O               | +0,048          | -0,055          | +0,074          | +0,094          | +0,062         |
| H <sub>2</sub> O               | +0,049          | -0,055          | +0,044          | +0,103          | +0,052         |
| H <sub>2</sub> O               | +0,048          | -0,055          | +0,074          | +0,099          | +0,035         |
| H <sub>2</sub> O               | +0,049          | -0,054          | +0,045          | -               | -              |
| H <sub>2</sub> O               | +0,047          | -0,055          | +0,094          | -               | -              |
| H <sub>2</sub> O               | +0,047          | -0,055          | -               | -               | -              |
| $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$ | +0,288          | -0,329          | +0,331          | +0,296          | +0,149         |

Останній без будь – яких ускладнень приймає другий електрон, акцептуючи на центральному атомі 85% його заряду. Кінцевим продуктом електровідновлення аквакомплексів нікелю є моногідрат:



У той же час, затримування процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  на стадії (1) дає можливість реалізуватись іншій енергетично вигідній реакції – відновленню внутрішньосферних молекул води:



Заміщення молекули води в гексааквакомплексах нікелю на  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$  або  $\text{Ac}^-$  не зменшує координаційне число. При введенні аніонів  $\text{F}^-$  або гліцину ( $\text{Gly}^-$ ) до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів нікелю гексалігандні і пенталігандні форми стають енергетично майже рівноцінними. У випадку пропіонат-іонів ( $\text{Pr}^-$ ) домінуючою вихідною формою є пенталігандний комплекс.

Незважаючи на ці відмінності, в усіх випадках, за виключенням акрилат-іонів, ефект акцептування молекулами води електрона, який вноситься у вихідні комплекси, зберігається.

На рис. 2 показано, як змінюється заряд молекул води внутрішньої координаційної сфери монозаміщених аквакомплексів  $\text{Ni}^{2+}$  у процесі їх одноелектронного відновлення. Найбільші величини  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  спостерігаються у випадку хлорид та гідроксид-іонів: 72% і 68% заряду електрона відповідно. Дещо менші значення  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  притаманні іншим лігандам – від 52% заряду електрона в аміакатних аквакомплексах до 18% у гліцинатних комплексах. У присутності ж акрилат-іонів  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  змінюється всього на 5%.

Причина цього явища, вочевидь, полягає у здатності залишків деяких органічних кислот відтягувати електронну густину на себе, що в максимальною мірою проявляється за наявності в їх структурі спряжених зв'язків, зокрема, у випадку акрилат-іонів.

Оскільки перетворення перехідної частинки в інтермедіат включає в себе енергоємну стадію відщеплення молекули води ( $\Delta E$  процесу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]^* \rightarrow [\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{L})] + \text{H}_2\text{O}$  залежить від природи заміщуючого ліганда та знаходиться в інтервалі  $10 \div 20$  кДж/моль), той у випадку монозаміщених

аквакомплексів нікелю виникають сприятливі умови для паралельного перебігу реакції внутрішньосферного відновлення води.

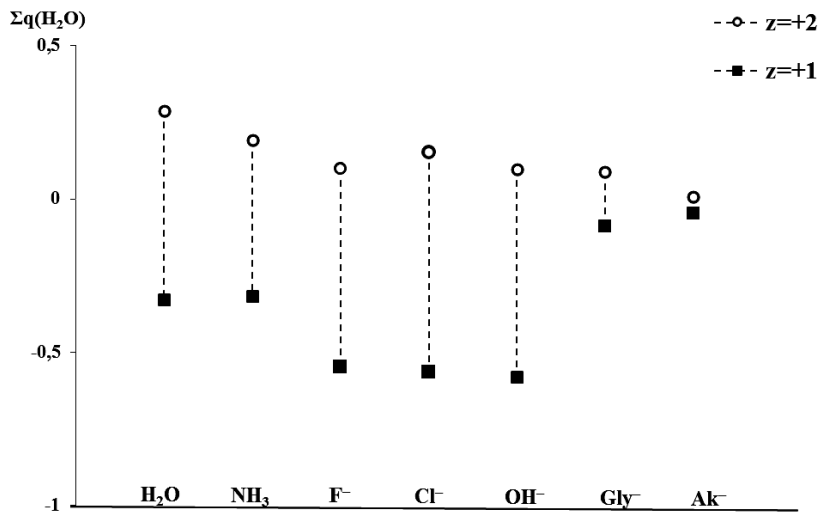


Рис. 2. Вплив природи лігандів на зміну величини заряду внутрішньосферних молекул води при перебігу реакції  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})] + \bar{e} \rightarrow [\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]^{-}$

Сприяє цьому сильна поляризація молекул H<sub>2</sub>O лігандами-аніонами. Під їх впливом в комплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]^{-}$  з'являються молекули води з негативним зарядом, що перевищує відповідну величину в однорідних аквакомплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-}$  майже у п'ять разів (табл. 2).

Таблиця 2

Розподіл заряду на структурних елементах перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{L})]^{-}$ \*

| Елемент структури    | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]^{-}$ * | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl}^-)]^{-}$ * | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]^{-}$ * | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{-}$ * | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]^{-}$ * | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Gly}^-)]^{-}$ * | $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]^{-}$ * |
|----------------------|---|---|--|---|---|--|---|
| Ni                   | +1,199  | +1,205  | +1,009   | +1,336  | +1,309  | +1,414   | +1,335  |
| H <sub>2</sub> O     | -0,028  | -0,141  | -0,151   | -0,049  | -0,108  | +0,027   | +0,123  |
| H <sub>2</sub> O     | -0,247  | -0,220  | -0,128   | -0,038  | -0,102  | +0,021   | +0,144  |
| H <sub>2</sub> O     | -0,254  | -0,221  | -0,035   | -0,081  | -0,108  | -0,082   | +0,138  |
| H <sub>2</sub> O     | -0,038  | +0,015  | -0,003   | -0,135  | -0,109  | -0,075   | -   |
| H <sub>2</sub> O     | -0,015  | +0,005  | -  | -0,015  | -   | +0,021   | -   |
| L                    | -0,617  | -0,640  | -0,692   | -0,018  | -0,882  | -1,326   | -1,740  |
| Σq(H <sub>2</sub> O) | -0,582  | -0,565  | -0,317   | -0,318  | -0,427  | -0,088   | +0,405  |

Виключення становить цистеїн. За його присутності у складі аквакомплексів нікелю координаційне число центрального атома у вихідній структурі зменшується настільки, що дегідратація проміжної частинки стає енергетично вигідним процесом. При цьому величина  $\Sigma\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  практично не змінюється.

Як показують розрахунки, небажані відхилення від основного процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  значною мірою приглушені також під впливом гліцинат-іонів і повністю гальмуються за присутності акрилат-іонів (табл. 3, рис. 2).



Розподіл заряду на структурних елементах комплексів  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ak}^-)]$ 

| Елемент структури              | $z = +2,$<br>$n = 5$ | $z = +1,$<br>$n = 5$ | $z = +1,$<br>$n = 2$ | $z = 0,$<br>$n = 2$<br>σ-комплекс | $z = 0,$<br>$n = 2$<br>π-комплекс |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ni                             | +1,650               | +1,473               | +0,645               | +0,515                            | +1,159                            |
| H <sub>2</sub> O               | +0,029               | -0,055               | +0,053               | -0,007                            | +0,083                            |
| H <sub>2</sub> O               | +0,022               | -0,064               | +0,056               | -0,008                            | +0,084                            |
| H <sub>2</sub> O               | -0,016               | +0,025               | –                    | –                                 | –                                 |
| H <sub>2</sub> O               | -0,015               | +0,015               | –                    | –                                 | –                                 |
| H <sub>2</sub> O               | -0,014               | +0,032               | –                    | –                                 | –                                 |
| Ak <sup>-</sup>                | -0,656               | -1,426               | -0,754               | -1,500                            | -2,326                            |
| $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$ | +0,006               | -0,047               | +0,109               | -0,015                            | +0,167                            |

Розгляд енергетики оптимізованих кластерів, в яких іони  $\text{Ni}^+$  реалізують різні значення координаційного числа, дозволив виявити стійкий інтермедіат – комплекс  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$ . Заряд центрального атома у якому зменшується до +0,645, а заряд, локалізований на акрилат-іоні стає рівним -0,754.

Перенесення другого електрона на інтермедіат  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  здійснюється за сценарієм перенесення першого електрона. Тут також спостерігається його локалізація не на орбіталях нікелю, а на винільному фрагменті акрилат-іонів (табл. 3, рис. 3). Відмінність полягає лише в тому, що розгляд комплексів з меншим координаційним числом нікелю не виявив більш вигідних щодо  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  позицій.

У той же час при розгляді різних варіантів реалізації структури  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  було встановлено, що притягнення негативно зарядженого винільного радикала до позитивно зарядженого атома нікелю замикає п'ятичленний цикл, в якому акрилат-іон проявляє бідентантність (рис. 3 г).

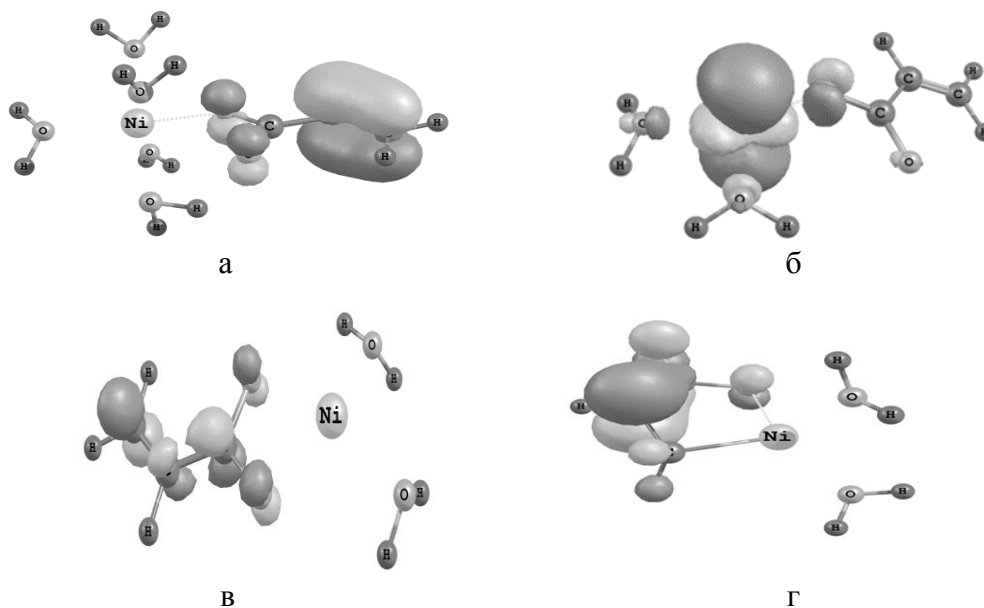


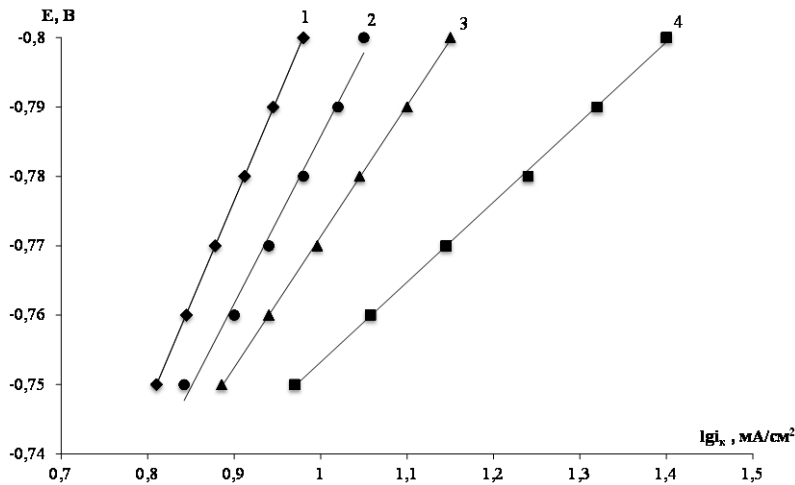
Рис. 3. Вища зайнята молекулярна орбіталь в перехідній частинці  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^*$  (а); інтермедіаті  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  (б); кінцевих продуктах:  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2 \sigma-(\text{Ak}^-)]$  (в),  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2 \pi-(\text{Ak}^-)]$  (г)

Характер розподілу зарядів у цьому кластері вказує на формування  $\pi$ -комплексів хелатного типу. За рахунок  $d\pi$ - $rp$  взаємодії атомів нікелю з акрилатіоном заряд на  $Ni^0$  збільшується до +1,159, а на лігандах  $Ac^-$  до -2,326. Співставлення енергії утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -комплексів вказує на те, що перший буде проміжною формою, а другий є остаточним продуктом двохелектронного відновлення акрилатних комплексів  $Ni^{2+}$ .

**В четвертому розділі** представлені результати експериментального дослідження процесу електровідновлення аквакомплексів нікелю.

Основні кінетичні вимірювання виконувались у перхлоратних розчинах з рН 3 на золотому електроді і катодних потенціалах, що не перевищували -0,9 В. Це забезпечувало відсутність конкурентного комплексоутворення і низький рівень фонового струму.

Для отримання  $i$ , E-залежностей, не викривлених дифузійною перенапругою, використовували значення  $i_{t \rightarrow 0}$  потенціостатичних хроноамперограм. Відповідні полярограми у тафелевських координатах надані на рис. 4.



**Рис. 4.** Поляризаційні залежності, виміряні на золотому електроді в розчині 1 М  $NaClO_4$ , 0,1 М  $Ni(ClO_4)_2$ , при рН 3 (1) і у присутності 0,1 М добавок : (2) –  $F^-$ ; (3) –  $Pr^-$ ; (4) –  $Ac^-$

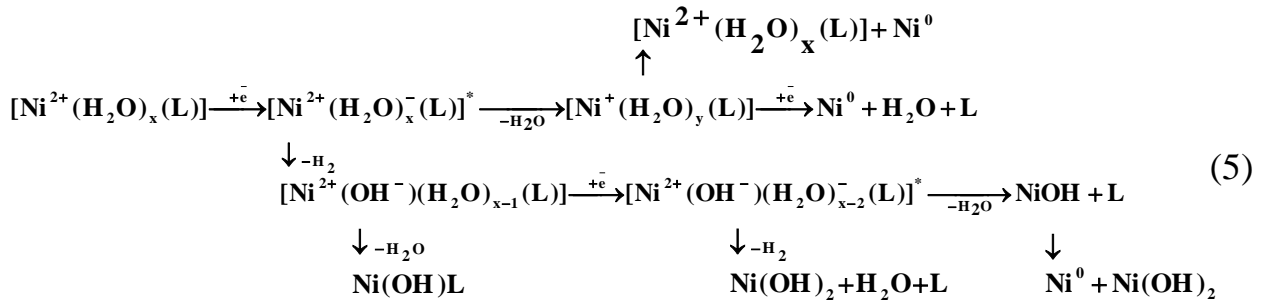
Виявилось, що як у базовому електроліті, так і за присутності у розчині деяких неорганічних і органічних лігандів ( $F^-$ ,  $Pr^-$ ), величина передлогарифмічного коефіцієнта «b» набуває завищених значень (табл. 4).

Таблиця 4  
Величини коефіцієнта „b”  
 $lg i_k$ , E- залежностей

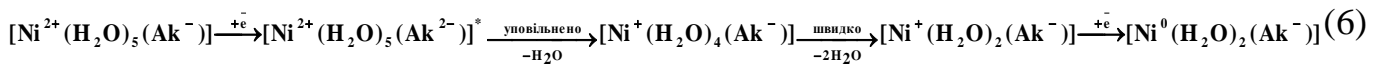
| Електроліт | „ b ”, В |
|------------|----------|
| базовий    | 0,314    |
| + $Ac^-$   | 0,125    |
| + $Pr^-$   | 0,496    |
| + $F^-$    | 0,362    |

Завищення коефіцієнта „b” за відсутності у розчині поверхнево-активних інгібіторів вказує на наявність ускладнень хімічного порядку, які супроводжуються утворенням речовин, здатних блокувати поверхню електрода.

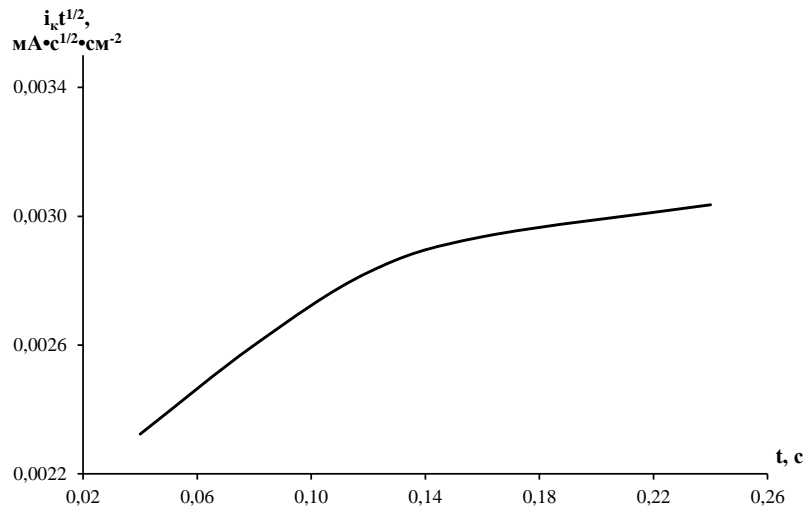
Саме такі ускладнення передбачаються в рамках схеми процесу  $Ni^{2+} + 2e = Ni^0$ , обґрунтованої квантово-хімічними розрахунками:



У присутності ж акрилової кислоти коефіцієнт «b» має значення, близьке до теоретичного ( $b_{\text{теор.}} = -0,118 \text{ В}$  для  $n = 1$ ). Тому у цих розчинах правомірно розглядати реакцію  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  у цілому як ЕСЕ – процес:



Для ідентифікації ЕСЕ – механізму та визначення кінетичних параметрів хімічної стадії ми використали хроноамперометричний метод. Як видно з рис. 5, добуток  $it^{1/2}$  збільшується при зростанні  $t$ , що свідчить про наявність уповільненої хімічної стадії перетворення продукта одноелектронного відновлення реагента в активний інтермедіат.



**Рис. 5.  $i t^{1/2}$ ,  $t$ -залежність, виміряна на золотому електроді в розчині 1 М  $\text{NaClO}_4$  0,1 М  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , 0,1 М  $\text{HAc}$  при потенціалі  $-0,80 \text{ В}$**

Константу швидкості уповільненої хімічної стадії ( $k_1$ ) Албертс і Шейн пропонують розраховувати, користуючись співвідношенням:

$$it^{1/2} / it_{\infty}^{1/2} = 1 - \frac{n_1}{(n_1 + n_2)} \exp(-k_1 t), \text{ де } it_{\infty}^{1/2} = [(n_1 + n_2) / \pi^{1/2}] \cdot FD_{\text{ox}}^{1/2} C_{\text{ox}}^0. \quad (7)$$

Труднощі у визначенні  $it_{\infty}^{1/2}$  надають оцінного характеру розрахованим таким чином величинам  $k_1$ . Ми усунули вказаний недолік, змінивши алгоритм обробки хроноамперограм. Для цього достатньо використати співвідношення двох значень струму при заданих величинах  $t$  і логарифмічну форму рівняння (7) для  $n_1 = n_2 = 1$ :

$$\ln \frac{i_1}{i_2} = -0,5 \ln \frac{t_1}{t_2} + \ln \frac{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_1)}{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_2)}, \quad (8)$$

разом з графіком залежності  $f(k_1, t)$  від  $k_1$ , де  $f(k_1, t) = -0,5 \ln \frac{t_1}{t_2} + \ln \frac{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_1)}{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_2)}$ .

Теоретичний аналіз показав (рис. 6), що у випадку малих значень  $t_1$  та  $t_2$  залежність  $f(k_1, t)$  від  $k_1$  монотонна в широкому діапазоні величин  $k_1$  ( $0,01 \div 10 \text{ c}^{-1}$ ).

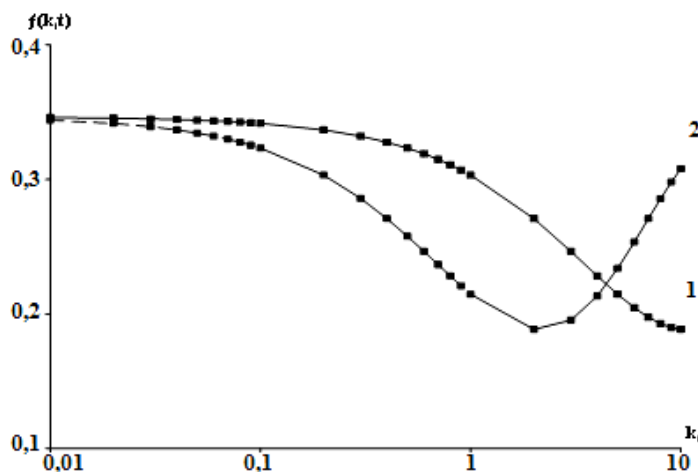


Рис. 6. Залежність функції  $f(k_1, t)$  від  $k_1$  для значень: 1 –  $t_1 = 0,05 \text{ c}$ ,  $t_2 = 0,1 \text{ c}$ ; 2 –  $t_1 = 0,25 \text{ c}$ ,  $t_2 = 0,5 \text{ c}$

Користуючись діаграмою рис. 6 і експериментальними значеннями  $i_1$  та  $i_2$ , для  $t_1 = 0,05 \text{ c}$  та  $t_2 = 0,10 \text{ c}$ , ми визначили константу швидкості реакції дегідратації перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]^*$ , яка дорівнює  $5,26 \text{ c}^{-1}$ .

В цьому ж розділі розглядаються результати вивчення впливу акрилової кислоти та цистеїну на характеристики нікелевого покриття. Вказані добавки раніше в електролітах нікелювання не використовувались, але, як показали наші теоретичні дослідження, можуть бути перспективними при вирішенні деяких прикладних задач.

Як і слід було очікувати, за присутності в електроліті нікелювання акрилової кислоти вихід за струмом нікелю дещо зменшується (табл. 5), однак це зменшення компенсується прискоренням хімічної реакції дегідратації перехідної частинки  $(\text{Ni}^+)^*$ .

Таблиця 5

**Величини виходу за струмом нікелю, визначені в потенціостатичному режимі.**

**Електроліт 0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>; рН = 3; τ = 30 хв, t = 20<sup>0</sup>С**

| Е, В | Базовий електроліт | З добавкою 0,1 М НАк |
|------|--------------------|----------------------|
| -0,8 | 97,1               | 83,3                 |
| -0,9 | 87,1               | 80,4                 |
| -1,0 | 76,4               | 68,6                 |
| -1,1 | 74,2               | 67,4                 |

Внаслідок дії вказаного фактора граничний струм процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  у розчинах з акриловою кислотою, а значить і швидкість осадження нікелю зростають майже вдвічі (рис. 7).

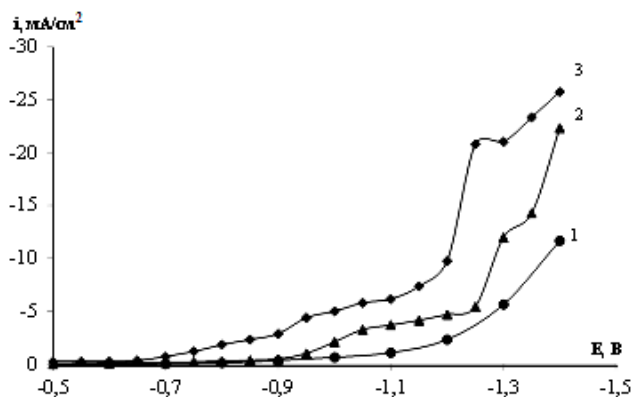


Рис. 7. Стационарні поляризаційні криві, виміряні на мідному електроді в розчинах з рН 3:(1) – 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>; (2) – 1+0,1 М NiSO<sub>4</sub>; (3) – 2 + 0,1 М HAc

Рентгенограми осадів нікелю, одержаних при потенціалах першої хвилі в базовому розчині і в розчині з добавкою HAc, практично ідентичні (рис. 8), що вказує на однаковий тип кристалічних решіток. Максимумів, що відповідали б появі нової фази, не спостерігається.

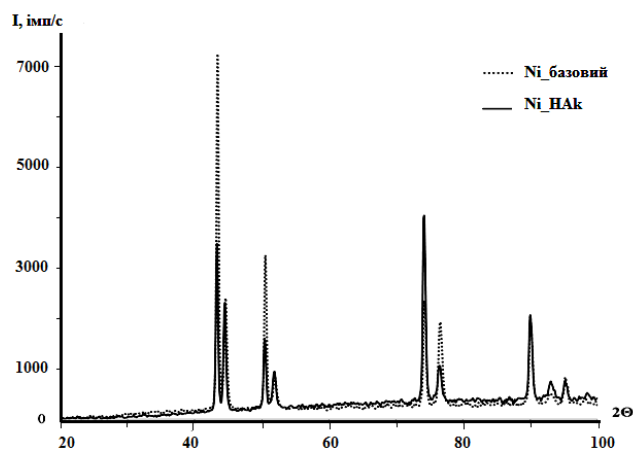


Рис. 8. Рентгенівські дифрактограми зразків нікелевих покриттів, одержаних при  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  з базового розчину 0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> та з електроліту, що містив 0,1 М HAc

Для осадів, одержаних у базовому розчині та з додаванням HAc, спостерігається незначне зменшення параметра кристалічної решітки відповідно до 3,5225 Å та 3,5213 Å на відміну від ідеальної структури нікелю, для якої  $a = 3,525 \text{ Å}$  (табл. 6).

Таблиця 6

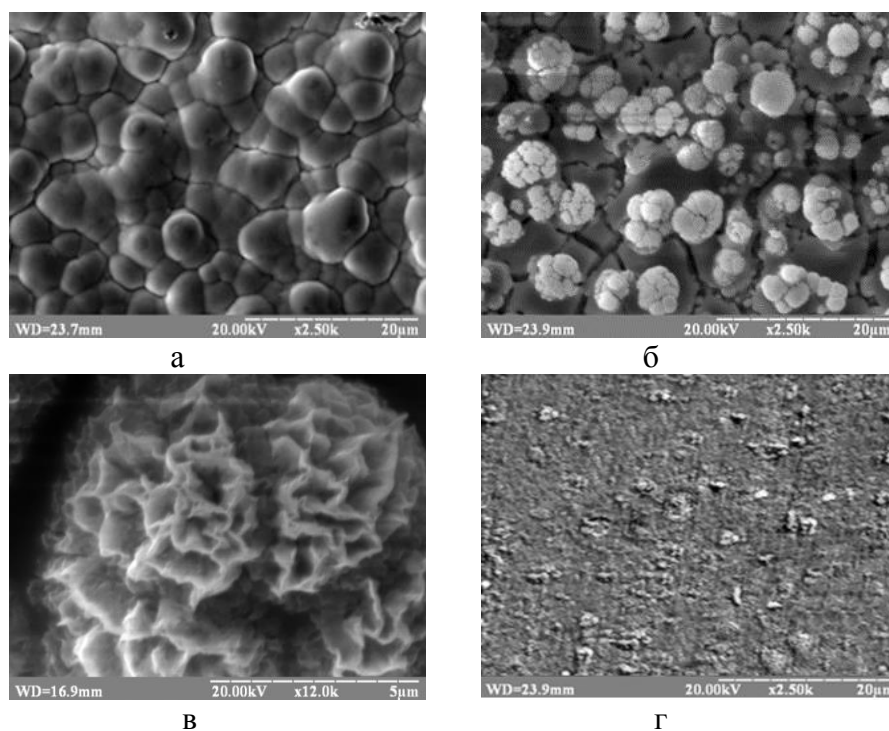
Характеристичні величини тонкої структури, одержані при рентгеноструктурному аналізі нікелевого покриття

| Розчин для отримання осаду | Параметр кристаліч. ґратки, Å | Розмір кристаліта, Å |                |                | Мікро-напруги, М·10 <sup>4</sup> % | Густина дислокацій, D <sub>220</sub> ·10 <sup>-10</sup> см <sup>2</sup> | Густина дислокацій, D <sub>111</sub> ·10 <sup>-10</sup> см <sup>2</sup> |
|----------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------|----------------|------------------------------------|---|---|
|                            |                               | L <sub>1</sub>       | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> |                                    |   |   |
| базовий                    | 3,5225                        | 858                  | 644            | 1113           | 8,28                               | 18,8  | 7,5   |
| базовий + 0,1 М HAc        | 3,5213                        | 721                  | 659            | 933            | 5,0                                | 17,6  | 10,6  |

Однак, при цьому відносно базового розчину у присутності НАк має місце деяке зменшення розмірів кристалітів, а також зростання числа дислокацій за однією з кристалографічних осей.

Зразки нікелевих покриттів, одержані при густині струму, яка реалізується в умовах першої хвилі на вольтамперограмах, були досліджені методом електронної мікроскопії. Як видно з рис.9, покриття, одержане з базового електроліту, складається з округлих викривлених блоків розмірами 2–10 мкм.

Морфологія нікелевого осаду, одержаного з електроліту, що містив 0,1 М НАк, більш складна. На поверхні формуються агрегатовані частинки сферичної форми розмірами 1–6 мкм (рис. 9 б). При збільшенні такої частинки видно її складну субструктуру, яка сформована дендритоподібними фрагментами (рис. 9 в).



**Рис. 9. Морфологія нікелевих покриттів, отриманих при  $pH\ 3\ i = 5\ mA/cm^2$  із розчинів:  
а – базового; б, в – базового + 0,1 М НАк; г – базового + 0,1 М Сус**

Хімічний аналіз зразків катодного осаду, виділених на титанітридному електроді, показав, що вміст нікелю у покритті з електроліту з акриловою кислотою зростає відносно базового розчину, досягаючи 99,2%.

У разі одержання нікелю з розчину, що містить добавку цистеїну, структура покриття суттєво інша (рис. 9 г). Різко зростає його дисперсність та однорідність. При підвищенні збільшення середній розмір часток можливо оцінити як близький до 0,2 мкм, у деяких випадках – 0,1 мкм.

У точках, що відповідають суцільному покриттю та сфероподібному виступу на ньому, було виконано мікроаналіз, результати якого представлені в табл. 7. Як видно, чисельні співвідношення Нікелю та Сульфуру для обох місць виконання мікроаналізу близькі між собою.

**Результати визначення складу покриття, одержаного з розчину  
0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, 0,1 М Cys**

| Місце на мікрофотографії | Елемент | Вміст, ат.%<br>у покритті |
|--------------------------|---------|---------------------------|
| Однорідна поверхня       | Нікель  | 82,74                     |
|                          | Сульфур | 17,26                     |
| Сфероподібне включення   | Нікель  | 83,99                     |
|                          | Сульфур | 16,01                     |

Отримані результати вказують на те, що у присутності цистеїну в електроліті нікелювання дисперсність катодного осаду зростає, однак до його складу включається у помітній кількості NiS. Це суттєвим чином обмежує можливість практичного використання таких осадів.

У додатках надана характеристика нікелевих покриттів, одержаних у комірці Хулла при різних температурах з базового електроліту та у присутності добавок цистеїну і акрилової кислоти.

## ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання показано, що іон Ni<sup>2+</sup> у складі гексааквакомплексів є електрохімічно інертним в катодному процесі. Внесення електрона до частинки [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] обмежується його локалізацією на внутрішньосферних молекулах води. Гальмування процесу Ni<sup>2+</sup> + 2ē = Ni<sup>0</sup> на стадії трансформації перехідних частинок [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>\*</sup> в інтермедіат [Ni<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] сприяє перебігу реакції [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>\*</sup> → [Ni<sup>2+</sup>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] + H<sub>2</sub>.

2. Встановлено, що заміщення в гексааквакомплексах нікелю молекули води на типові для електролітів нікелювання ліганди (аніони Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> та деяких органічних кислот) принципово не змінює характер електрохімічного процесу Ni<sup>2+</sup> + 2ē = Ni<sup>0</sup>. В комплексах [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(L)] при їх відновленні електрон також локалізується на молекулах води і загальна схема включає дві паралельні проміжні стадії з участю перехідних частинок: дегідратації та гідроксидоутворення.

У випадку електровідновлення монозаміщених аніонами аквакомплексів нікелю утворюються здатні до диспропорціонування електронейтральні частинки інтермедіату [Ni(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] та основні солі Ni(OH)(L).

За ступенем впливу на зростання негативного заряду на внутрішньосферних молекулах води дослідженні ліганди розташовуються в ряд:



3. Виявлено і експериментально підтверджено, що для елімінування небажаної реакції електровідновлення внутрішньосферних молекул води в аквакомплексах нікелю у якості заміщуючого ліганда необхідно використовувати аніони органічних кислот здатних акцептувати на своїх орбіталях додатковий електрон, зокрема – аніони акрилової кислоти. Наявність спряженої системи подвійних C = C і C = O зв'язків дозволяє акрилат-іону утримувати додатковий електрон на π-орбіталях до повного завершення стадії трансформації перехідної частинки [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(Ak<sup>2-</sup>)]<sup>\*</sup> в інтермедіат [Ni<sup>+</sup>(Ak<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].

4. На прикладі цистеїну показано, що усунути гальмування процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  на етапі дегідратації проміжних частинок можна також за рахунок введення до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів нікелю лігандів, які здатні суттєво зменшувати кількість молекул води, координованих центральним атомом. При електровідновленні комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]$  заряд молекул води практично не змінюється, а реакція дегідратації проміжних частинок стає енергетично вигідною навіть на першій стадії.

5. Розроблено новий алгоритм обробки хроноамперограм, який дозволяє без залучення додаткової інформації безпосередньо визначати кінетичні параметри хімічної стадії ЕСЕ – процесів, використовуючи співвідношення  $i_1/i_2$  для фіксованих значень  $t_1$  та  $t_2$ .

Із застосуванням даного методу виміряна константа швидкості дегідратації перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^*$ , яка дорівнює  $5,26 \text{ c}^{-1}$ .

6. Показано, що заміна у складі сучасних електролітів нікелювання типових органічних кислот (оцтова, мурашина, глутарова та ін.) на акрилову кислоту розширює діапазон робочих густин струму та поліпшує чистоту електролітичного нікелю. Рентгеноструктурний аналіз і хімічний аналіз нікелевого покриття не виявив у ньому помітних включень оксидно-гідроксидних сполук. Вміст нікелю склав 99,2%. За присутності ж у електроліті цистеїну катодний осад містить велику кількість сполук Сульфору, що зменшує його практичну цінність.

#### Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Варгалюк В.Ф. Квантово-хімічний аналіз електронних переходів в деяких комплексах Нікелю / В.Ф. Варгалюк, **О.В. Демчишина** // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2010. – № 16. – С. 183–187.

*Здобувачем виконано аналіз енергетичного стану кластерів аквакомплексів нікелю, складені вірогідні маршрути електровідновлення  $\text{Ni}^{2+}$ -іонів.*

2. Варгалюк В.Ф. Квантово-хімічний аналіз первинної стадії електрокристалізації Нікелю / В.Ф. Варгалюк, **О.В. Демчишина** // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2011. – № 17. – С. 6–9.

*Здобувачем виконано аналіз енергетики реакції електровідновлення водно-аміакатних комплексів нікелю.*

3. **Демчишина О.В.** Механізм електровідновлення комплексів  $\text{Ni}^{2+}$  з цистеїном / **О.В. Демчишина**, О.О. Чернушенко, А.І. Щукін // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 152–154.

*Здобувачем виконано квантово-хімічне моделювання комплексів  $\text{Ni}^{2+}$  з цистеїном, складені ймовірні реакції процесу електровідновлення іонів  $\text{Ni}^{2+}$ , виконані спектрофотометричні дослідження характеру комплексоутворення в системі  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{Cys}$ - $\text{H}_2\text{O}$ .*

4. Полонський В.А. Особливості електроосадження нікелю в присутності цистеїну / В.Ф. Варгалюк, **О.В. Демчишина**, В.А. Полонський, Н.В. Стець // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2012. – № 18. – С. 10–14.

*Здобувачем виконані поляризаційні дослідження електровідновлення іонів нікелю в присутності цистеїну, обробка та узагальнення експериментальних даних.*



5. Vargalyuk V.F. The mechanism of electroreduction of aquacomplexes Nickel. Quantum-chemical analysis / V.F. Vargalyuk, V.A. Polonskyu, L.V. Borshchevych, **O.V. Demchyshyna** // Canadian Journal of Science, Education and Culture. Series Chemistry, Biology, Medicine. – 2014. – Vol. 2, №6. – P. 171–177.

*Здобувачем виконано аналіз процесу утворення перехідних частинок при електроосажденні нікелю.*

6. Vargalyuk V.F. Electrochemical Reduction of Nickel Acrylic Acid Complexes: Quantum-chemical Analysis / V.F. Vargalyuk, V.A. Polonskyu, **O.V. Demchyshyna** // Universal Journal of Chemistry. – 2015.– Vol. 3, №2. – P. 55–59.

*Здобувачем виконано квантово-хімічне моделювання комплексів нікелю з акриловою кислотою, обґрунтовано механізм їх електровідновлення.*

7. Варгалюк В.Ф. Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, **О.В. Демчишина**, Л.В. Борщевич // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво. – 2015.– С. 149–151.

*Здобувачем виконано аналіз природи перехідних частинок і інтермедіатів, розглянуто енергетику можливих переходів у присутності типових лігандів.*

8. Vargalyuk V.F. Quantum-Chemical Modeling of Nickel interaction with Acrylic Acid / V.F. Vargalyuk, V.A. Polonskyu, L.V. Borshchevych, **O.V. Demchyshyna** // 226<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, 5–9 October, 2014.– Cancun Mexico, 2014. – P. 342–343

*Здобувачем виконано аналіз природи домінуючих форм аквакомплексів Нікелю з акриловою кислотою .*

9. Щукин А.И. Влияние цистеина на процесс электроосаждения никеля / А.И. Щукин, В.А. Полонский, **О.В. Демчишина** // XIII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 13–15 квітня, 2011 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 568.

*Здобувачем виконані дослідження кінетики електровідновлення іонів нікелю у присутності цистеїну.*

10. **Демчишина О.В.** Электроосаждения никелю у присутності цистеїну / **О.В. Демчишина**, А.И. Щукін // IX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 30 травня–2 червня, 2011 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 86.

*Здобувачем здійснено дослідження кінетики електроосадження нікелю з електролітів на основі цистеїну.*

11. **Демчишина О.В.** Электролитическое получение микророшков никеля / **О.В. Демчишина**, А.И. Щукин // I Всеукраїнський форум студентів, аспірантів, молодих вчених «Україні XXI сторіччя-інтелект і творчість молоді», 14–15 квітня, 2012 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С.345–346.

*Здобувачем виконані дослідження впливу умов електроосадження на мікроструктуру гальванічних осадів нікелю, отриманих у присутності цистеїну.*

12. Якубовська Л.В. Електролітичне отримання микророшків нікелю / Л.В. Якубовська, В.А. Полонський, Н.В. Стець, **О.В. Демчишина** // XIV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 11–13 квітня, 2012 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2012. – С. 416.

*Здобувачем виконані експериментальні хроновольтамперометричні дослідження впливу цистеїну на процес електроосадження нікелю.*

13. **Демчишина О.В.** Особливості електроосадження нікелю в присутності цистеїну / **О.В. Демчишина**, Л.В. Якубовська // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 25–27 квітня, 2012 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2012. – С. 56.

*Здобувачем виконані поляризаційні дослідження механізму електровідновлення  $Ni^{2+}$ -іонів, обробка та узагальнення експериментальних даних.*

14. Бовдир А.І. Каталітичні властивості нікелевих покриттів / А.І. Бовдир, **О.В. Демчишина** // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 3–5 червня, 2013 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 49.

*Здобувачем виконані експериментальні дослідження каталітичних властивостей нікелевих покриттів, здійснена обробка та узагальнення експериментальних даних.*

15. Овчинникова О.О. Вплив органічних кислот на електровідновлення іонів нікелю / О.О. Овчинникова, **О.В. Демчишина** // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 3–5 червня, 2013 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 34.

*Здобувачем виконані поляризаційні дослідження механізму електровідновлення  $Ni^{2+}$ -іонів в присутності деяких органічних кислот.*

16. Боброва Л.С. Електроосадження нікелю в присутності акрилової кислоти / Л.С. Боброва, К.В. Рудюк, **О.В. Демчишина** // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 19–21 травня, 2014р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2014. – С. 39.

*Здобувачем виконані дослідження кінетики електровідновлення іонів нікелю в присутності акрилової кислоти.*

17. Шелудякова О.О. Електровідновлення іонів Нікелю(II) в присутності пропіонової кислоти / О.О. Шелудякова, **О.В. Демчишина** // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 19–21 травня, 2014р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2014. – С. 43.

*Здобувачем виконані дослідження кінетики електровідновлення іонів нікелю в присутності пропіонової кислоти, виконана обробка та узагальнення експериментальних даних.*

## АНОТАЦІЯ

**Демчишина О.В. Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню закономірностей впливу природи лігандів на хімічні та електрохімічні стадії процесу електровідновлення монозаміщених аквакомплексів нікелю.

На основі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання показано, що іон  $\text{Ni}^{2+}$  у складі гексааквакомплексів є електрохімічно інертним в катодному процесі. Внесення електрону до частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  обмежується його локалізацією на внутрішньосферних молекулах води.

Встановлено, що заміщення в гексааквакомплексах нікелю молекули води на типові для електролітів нікелювання ліганди (аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  та деяких органічних кислот) принципово не змінює характер електрохімічного процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}^0$ . В комплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$  при їх відновленні електрон також локалізується на молекулах води і загальна схема включає дві паралельні проміжні стадії з участю перехідних частинок: дегідратації та гідроксидування.

Виявлено і експериментально підтверджено, що для елімінування небажаної реакції електровідновлення внутрішньосферних молекул води в аквакомплексах нікелю у якості заміщуючого ліганду необхідно використовувати аніони органічних кислот здатних акцептувати на своїх орбіталях додатковий електрон, зокрема – аніони акрилової кислоти.

На прикладі цистеїну показано, що усунути гальмування процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}^0$  на етапі дегідратації проміжних частинок можна також за рахунок введення до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів нікелю лігандів, які здатні суттєво зменшувати кількість молекул води, координованих центральним атомом.

Показано, що заміна у складі сучасних електролітів нікелювання типових органічних кислот (оцтова, мурашина, глутарова та ін.) на акрилову кислоту розширює діапазон робочих густин струму та поліпшує чистоту електролітичного нікелю. Рентгеноструктурний аналіз та хімічний аналіз нікелевого покриття не виявив у ньому помітних включень оксидно-гідроксидних сполук. Вміст нікелю склав 99,2%.

**Ключові слова:** аквакомплекси, нікель, механізм, електровідновлення, ліганди, покриття.

## АННОТАЦІЯ

**Демчишина О.В. Электрохимические свойства монозамещенных аквакомплексов никеля. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2016.

Диссертационная работа посвящена исследованию закономерностей влияния природы лигандов на химические и электрохимические стадии процесса электровосстановления монозамещенных аквакомплексов никеля.

На основании анализа результатов квантово-химического моделирования показано, что ион  $\text{Ni}^{2+}$  в составе гексааквакомплексов является электрохимически

инертным в катодном процессе. Внесение электрона в частицу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  ограничивается его локализацией на внутрисферных молекулах воды. Торможение процесса  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  на стадии трансформации переходных частиц  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*}$  в интермедиат  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$  способствует протеканию реакции  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{H}_2$ .

Установлено, что замещение в гексааквакомплексах никеля молекулы воды на типичные для электролитов никелирования лиганды (анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  и некоторых органических кислот) принципиально не меняет характер электрохимического процесса  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ . В комплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$  электрон также локализуется на молекулах воды и общая схема включает две параллельные промежуточные стадии с участием переходных частиц: дегидратации и гидроксидообразование.

При переходе к монозамещенным анионами аквакомплексов никеля образуются способные к диспропорционированию электронейтральные частицы интермедиата  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]$  и основной соли  $\text{Ni}(\text{OH})(\text{L})$ .

Выявлено и экспериментально подтверждено, что для элиминирования нежелательной реакции электровосстановления внутрисферных молекул воды в аквакомплексах никеля в качестве замещающего лиганда необходимо использовать анионы органических кислот способных акцептировать на своих орбиталях дополнительный электрон, в частности – анионы акриловой кислоты.

Наличие сопряженной системы двойных  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  связей позволяет акрилат-иону ( $\text{Ak}^-$ ) удерживать дополнительный электрон на  $\pi$ -орбиталях до полного завершения стадии трансформации переходной частицы  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^{-*}$  в интермедиат  $[\text{Ni}^+(\text{Ak}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

На примере цистеина показано, что устранить торможение процесса  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  на этапе дегидратации промежуточных частиц можно введением во внутреннюю координационную сферу аквакомплексов никеля лигандов, которые способны существенно уменьшать количество молекул воды, координированных центральным атомом. При электровосстановлении комплексов  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]$  заряд молекул воды практически не меняется, а реакция дегидратации промежуточных частиц становится энергетически выгодной даже на первой стадии.

Показано, что замена в составе современных электролитов никелирования типичных органических кислот (уксусная, муравьиная, глутаровая и т.п.) на акриловую кислоту расширяет диапазон рабочих плотностей тока и улучшает чистоту электролитического никеля. Рентгеноструктурный анализ и химический анализ никелевого покрытия не выявил в нем заметных включений оксидно-гидроксидных соединений. Содержание никеля составило 99,2%.

**Ключевые слова:** аквакомплексы, никель, механизм, электровосстановление, лиганды, покрытия.

## SUMMARY

### **Demchishina O.V. Electrochemical properties of monosubstituted nickel aqua complexes. – Manuscript.**

The dissertation for the degree of Candidate of Chemical Science on specialty 02.00.05 – electrochemistry. State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnepropetrovsk, 2016.

The dissertation explores the patterns of influence the nature of ligands exerts on chemical and electrochemical stages of monosubstituted nickel aqua complexes electroreduction.

Based on quantum-chemical modeling analysis, it has been demonstrated that  $\text{Ni}^{2+}$  ion as part of hexaaqua complexes is electrochemically neutral in a cathode process. An insertion of electron into a  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  particle is limited to its localization on intraspheric water molecules.

It has been established that nickel hexaaqua complexes-based water molecules substitution with ligands typical of nickel plating electrolytes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ -ions and certain organic acids) makes no significant change for the nature of the  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  electrochemical process. In  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$  complexes, the electron is also localized on water molecules, and the overall framework comprises two parallel intermediate stages, which include transitional elements: dehydrations and hydroxide formation.

It has been identified and evident-proved that, in order to eliminate unwanted electroreduction of intraspheric water molecules in nickel aqua complexes, it is necessary to use anions of organic acids able to accept an additional electron, particularly, an acrylic acid anion, as a substituent ligand.

Using the example of cysteine, it has been proved that at the stage of intermediate particles dehydration, it is possible to remove the  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  process inhibition via inserting into the nickel aqua complexes inner coordination sphere ligands able to significantly reduce the amount of water molecules coordinated by the central atom.

It has been shown that the substitution of organic acids (acetic, formic, glutaric etc.), found in modern nickel plating electrolytes, with acrylic acid expands the scope of operating densities of the stream and improves the purity of electrolytic nickel. Neither X-ray structure analysis, nor chemical analysis of nickel coating has detected any noticeable insertions of oxide-hydroxide compounds. Nickel content has made 99.2%.

**Key words:** aqua complexes, nickel, mechanism, electroreduction, ligands, coatins.