

Міністерство освіти і науки України  
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

На правах рукопису

ДЕМЧИШИНА ОКСАНА ВІКТОРІВНА

УДК 544.65

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОЗАМІЩЕНИХ  
АКВАКОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ**

02.00.05 – електрохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор хімічних наук, професор  
Варгалюк Віктор Федорович

Дніпропетровськ – 2016

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	8
1.1 Електролітичне осадження нікелю.....	8
1.2 Механізм електровідновлення нікелю(II) з водних розчинів.....	10
1.3 Органічні добавки, що використовуються при електроосадженні нікелю...	13
1.4 Постановка задачі дослідження.....	23
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ.....	24
2.1 Квантово-хімічне моделювання.....	24
2.2 Фізико-хімічні методи дослідження.....	25
2.2.1 Електрохімічні вимірювання.....	25
2.2.2 Визначення вмісту нікелю в гальванічному нікелевому покритті.....	27
2.2.3 Визначення характеристик нікелевого покриття.....	27
2.2.4 Спектрофотометричні дослідження.....	28
2.3 Речовини і реактиви.....	32
РОЗДІЛ 3 КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В СИСТЕМІ $Ni^{Z+}-H_2O-L$ .....	33
3.1 Базова система $Ni^{Z+}-H_2O$ .....	33
3.2 Система $Ni^{Z+}-H_2O$ -неорганічні ліганди.....	38
3.2.1 Аніони $OH^-$ .....	38
3.2.2 Аніони $Cl^-$ .....	42
3.2.3 Аніони $F^-$ .....	46
3.2.4 Молекули $NH_3$ .....	50
3.3 Система $Ni^{Z+}-H_2O$ -органічні ліганди.....	54
3.3.1 Акрилова кислота.....	54
3.3.2 Пропіонова кислота.....	60
3.3.3 Гліцин.....	64

3.3.4 Цистеїн.....	68
3.4 Узагальнення результатів моделювання.....	71
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ З УЧАСТЮ АКВАКОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ.....	75
4.1 Кінетика електровідновлення аквакомплексів нікелю.....	75
4.2 Електроосадження нікелю у присутності цистеїну.....	84
4.3 Електроосадження нікелю у присутності акрилової кислоти.....	89
ВИСНОВКИ.....	95
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	97
Додатки.....	110

## ВСТУП

**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),

«Поліядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012–2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

### **Мета та 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 ESE-процесах.

Використання комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$  у якості основного компонента електроліту нікелювання дозволяє одержувати осади 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 положення та наукові результати дисертаційної роботи відображені у 17 публікаціях, з них: 4 статті у фахових виданнях України (3 статті у «Віснику Дніпропетровського університету. Серія Хімія», 1 стаття у журналі «Вопросы химии и химической технологии»), 2 статті у закордонних журналах (1 стаття в «Universal Journal of Chemistry», 1 стаття в «Canadian Journal of Science, Education and Culture. Series Chemistry, Biology, Medicine» база Scopus), 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.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Електролітичне осадження нікелю

Особливістю електролітичного осадження нікелю є те, що цей процес супроводжується розрядом іонів гідрогену, який сильно впливає на рівноважний потенціал нікелю і на його електрохімічні властивості.

В кислих водних розчинах нікель термодинамічно нестійкий і має тенденцію до розчинення з виділенням водню. При цьому реалізується компромісний потенціал [1–3]. Тому пряме визначення рівноважного потенціалу нікелю можливе тільки у вузькій області рН, обмеженої з одного боку рН, при якому відбувається осадження  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , а з іншого – тими значеннями рН при яких рівноважний потенціал реакції  $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  стає негативнішим для реакції  $\text{Ni}^0 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ .

Осадження нікелю з розчинів його солей відбувається при рН, рівних від 2,5 до 5,5. Отже, потенціал початку розряду іонів гідрогену в цих умовах знаходиться в межах значень  $-0,15$   $-0,32$  В. При порівнянні цих величин з потенціалом розряду іонів нікелю видно, що іони нікелю спільно розряджатимуться з іонами гідрогену, причому перенапряга виділення водню на нікелі невелика, в стаціонарному стані вона дорівнює  $-0,012$  В, а в кінетичному коливається від  $-0,15$  до  $-0,35$  В. Поляризаційні криві в даному випадку характеризують спільний розряд іонів  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{H}^+$ , причому потенціал початку електрохімічного процесу з помітною швидкістю залежить від рН розчину [4, 5].

Кінетика спільного розряду іонів нікелю і гідрогену в значній мірі залежить від температури, при якій ведеться електроліз. При  $20$ – $25^\circ\text{C}$ , відносно невеликій густині струму і досить високих рН ( $3,0$ – $4,5$ ) виділення нікелю переважає над виділенням водню [6–8]. При високих температурах ( $80$ – $90^\circ\text{C}$ ) і густині струму та малих значеннях рН розчину ( $2$ – $2,5$ ) швидкість розряду іонів нікелю значно вище швидкості розряду іонів гідрогену. У роботі [9] встановлено, що підвищення температури призводить до різкого зростання густини струму обміну і зменшення

поляризуємості нікелю. Внаслідок цього спостерігається зростання виходу за струмом нікелю при електролізі з підвищенням температури.

Перші дослідження електролітичного осадження нікелю з розчинів його сірчанокислої солі проводилися авторами [10–12]. Згідно з цими даними, вихід за струмом збільшується з підвищенням концентрації нікелю, густина струму падає із збільшенням кислотності розчинів. При рН 4 вихід за струмом близький до 100 %, але він помітно знижується при падінні рН нижче 3. Так, якщо при потенціалі  $-0,6$  В і рН 3,7 вихід за струмом нікелю становив 98 %, то при рН 2,5 він знизився до 90 %. Збільшення кислотності електроліту призводило до значного зростання струму виділення водню. Підвищення температури електроліту також призводило до деякого зниження виходу за струмом нікелю [13–15]. Однак це зниження не таке значне. При підвищенні температури на  $20^{\circ}\text{C}$  (з  $40^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ ) при потенціалі  $-1,0$  В вихід за струмом нікелю знижувався на 2–4 %. Це обумовлено тим, що швидкість виділення водню зростала дещо швидше зі збільшенням температури, ніж швидкість осадження нікелю. З підвищенням температури електроліту відбувалася зміна і структури нікелевих осадів. При знижених температурах осадки матово-темні, шаруваті і крихкі. При збільшенні температури нікелеві осадки ставали більш світлими і пластичними. Найбільш повільною стадією в даній області потенціалів є розряд іонів нікелю. Кінетичні дослідження показали, що розряд нікелю, відбувається ступінчато. Перебудувавши парціальні поляризаційні криві в характеристичні залежності  $E\text{-}l_{\text{gi}}$  (тафельські залежності) були визначені коефіцієнти «b» в рівнянні Тафеля в інтервалі потенціалів від  $-0,4$  до  $-0,8$  В. Коефіцієнт «b» в рівнянні Тафеля знаходиться в інтервалі від  $-0,12$  до  $-0,14$ В.

Розрахункові та експериментальні значення коефіцієнта «b» найбільш близькі, коли лімітуючою стадією є приєднання першого електрона. Таким чином, в області потенціалів від  $-0,4$  до  $-0,8$  В (н.в.е) лімітуючою стадією відновлення іонів нікелю є приєднання першого електрона. При потенціалах негативніших  $-0,8$  В, де вихід за струмом для відновлення нікелю помітно знижується, відбувається зміна лімітуючої стадії катодного осадження нікелю.

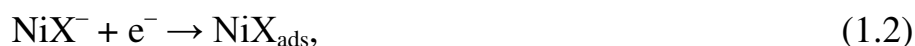
Присутність у розчинах іонів-окисників, таких як наприклад,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , помітно знижує вихід за струмом металу [16, 17]. Потенціали відновлення цих аніонів більш позитивніші потенціалу розряду іонів нікелю, тому катодні реакції пов'язані з великою витратою іонів гідрогену й кількості електрики.

Відновлення кисневмісних аніонів приводить не тільки до значного зниження виходу за струмом, але також і до підвищення рН в прикатодному шарі, і, як наслідок, – до утворенням в ньому  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  і отриманням осадів з великим вмістом основних солей.

Щоб уникнути процесу утворення гідроксидних форм, в розчини вводять буферні добавки [18], здатні підтримувати рН електроліту у вузькому інтервалі значень. Як правило, при електролізі нікелевих розчинів в якості буферної добавки використовують борну кислоту [19, 20]. Поповнення розчину іонами гідрогену в таких електролітах відбуватиметься за рахунок першого ступеня дисоціації  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

## 1.2 Механізм електровідновлення нікелю(II) з водних розчинів

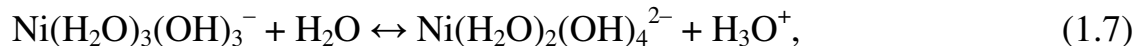
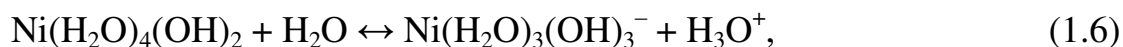
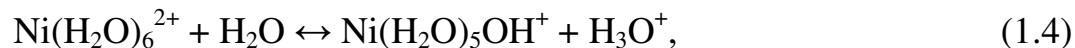
Згідно з літературними даними [21–23] одна з перших версій схеми процесу осадження нікелю включає в себе дві послідовні одноелектронні стадії переносу заряду та участь аніону з утворенням адсорбованого комплексу:



в якості аніону  $\text{X}^-$  можуть виступати іони  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  або  $\text{Cl}^-$ .

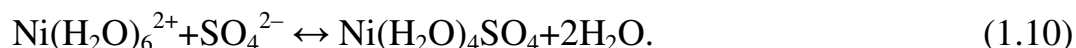
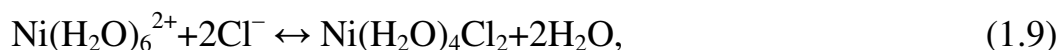
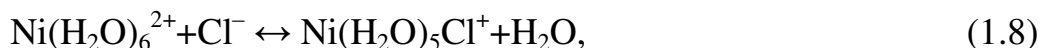
Досить докладно механізм електрохімічних реакцій нікелю розглянуто в роботах [24–26]. Автори вважають, що у водних розчинах іони нікелю взаємодіють з молекулами води в процесі сольватації і утворюють аквакомплекси  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , які і приймають участь у подальших процесах.

Так, гідратовані іони нікелю, беруть участь у процесі гідролізу:



в залежності від рН електроліту у розчині можуть бути присутніми у помітній кількості ті чи інші наведені гідроксоформи аквакомплексів.

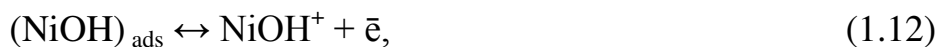
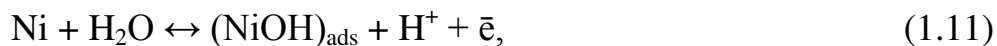
При введенні аніонів  $\text{Cl}^-$  або  $\text{SO}_4^{2-}$  до водних розчинів [27], вони здатні витіснити молекули води з аквакомплексів; в результаті чого утворюються малостійкі сполуки  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^+$  і  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4$ :



Більшість авторів [28, 29] припускають, що електровідновлення іонів нікелю(II) з хлоридних розчинів відбувається стадійно з лімітуючою стадією переносу першого електрона.

Аналізуючи електрохімічну поведінку нікелю(II) в кислих розчинах автори робіт [30, 31] прийшли до висновку, що кінетика і механізм процесу істотно залежить від рН середовища. Пропонується використовувати дві схеми процесів, які можуть бути представлені таким чином:

Схема I (процес в кислому середовищі):



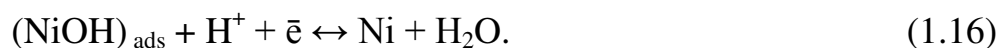
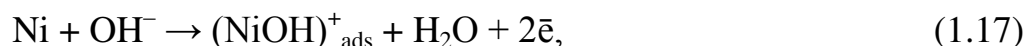
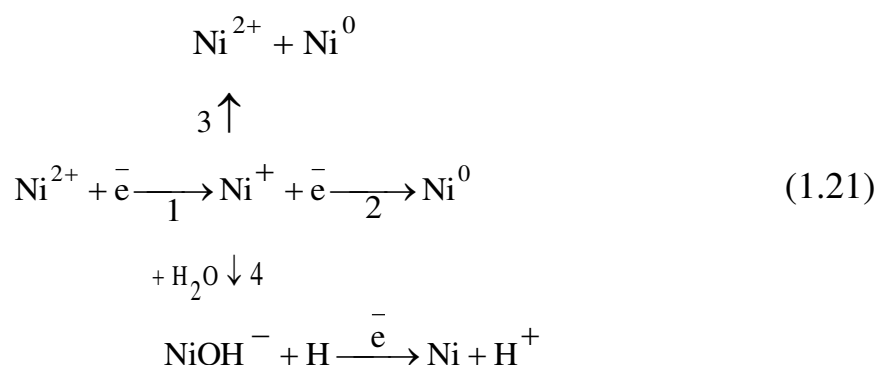


Схема II:



Крім цього припускається, що  $(\text{NiOH})_{\text{ads}}^+$  може відновлюватись до металу адсорбованим атомарним воднем.

Авторами [32, 33] розглянуто механізм, який передбачає протікання на катоді як електрохімічних, так і хімічних реакцій перетворення субіонів нікелю:



Автори відмічають, що проста схема відновлення (стадія 1) може бути застосовна тільки в області початкових потенціалів осадження (до потенціалу піку). Вона пояснює утворення компактних однорідних осадів. При більш негативних потенціалах процес йде шляхом 1–3. Крім того, в цих умовах одночасно може протікати реакція між іонами  $\text{Ni}^+$  і водою (стадія 4), яка і обумовлює додаткове виділення гідрогену. Більш детально запропонована в [34, 35] схема електровідновлення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  розглянута авторами [36]. З їх точки зору при малій поляризації катоду іони  $\text{Ni}^{2+}$  відновлюються на катодній поверхні з утворенням лише іонів  $\text{Ni}^+$ .

Відведення іонів  $Ni^{+}$  від катодної поверхні утруднене. Це обумовлено тим, що вони мають позитивний заряд і за рахунок електростатичних сил утримуються біля негативно зарядженою катодної поверхні (потенціал нульового заряду нікелевого електрода 0,0 В). Ускладнене відведення  $Ni^{+}$  від катодної поверхні призводить до їх накопичення в прикатодному просторі. Ці іони, піддаючись гідролізу по реакції:



утворюють в прикатодному шарі електроліту колоїдну фазу  $NiOH_{\text{кол}}$ , яка, осідаючи на катоді, пасивує його. Колоїдні частинки, які з'явилися можуть включатися в гальванічний нікелевий осад, роблячи його більш неоднорідним, що призводить до зростання внутрішніх напружень в ньому.

Особливо високі внутрішні напруження за низьких густин струму (до 2 А/дм<sup>2</sup>). При підкисленні електроліту, наприклад, за допомогою сульфамінової кислоти, відбувається зростання активності водню і зростання катодного струму. При зниженні рН електроліту ускладнено утворення колоїдної фази  $NiOH_{\text{кол}}$ , менше пасивується катодна поверхня, і це призводить до зростання катодного струму. Перемішування електроліту зменшує товщину дифузійного шару, сприяє кращому відводу продуктів відновлення від катодної поверхні і, отже, до зростання катодного струму.

Узагальнений аналіз літературних даних по відновленню комплексів нікелю(II) показав, що більшість дослідників вважає даний процес складним. У цьому багатостадійному катодному процесі значну роль відіграє реакція розряду донорів протонів і утворення гідроксосполук нікелю.

### 1.3 Органічні добавки, що використовуються при електроосадженні нікелю

Введення до розчину невеликих кількостей молекулярних і іонних речовин – один з найбільш ефективних способів впливу на хід процесу електроосадження металів. Багато, переважно, органічних речовин здатні збільшувати блиск осадів

(блискоутворювачі), згладжувати їх поверхню (вирівнювачі) й змінювати інші властивості, наприклад пористість, твердість, крихкість тощо [37, 38]. Адсорбція на електроді поверхнево-активних речовин, що знаходяться в розчині, які безпосередньо не беруть участь в електрохімічній реакції, призводить до зниження швидкості електрохімічної реакції [39].

Поверхнево-активні речовини (ПАР) знаходять широке застосування в різних галузях електрохімії та електрохімічної технології. Присутність ПАР, зазвичай, ускладнює перебіг електродних процесів, гальмує їх дію, що пояснюється блокуванням поверхні електрода (ефект Лошкарьова) [40–42]. Іноді в присутності ПАР спостерігається прискорення електродних процесів, що може бути пов'язано з утворенням іонних асоціатів [43, 44] або місткових структур на поверхні електрода.

Вважається [45], що ефективними з точки зору досягнення позитивного гальванотехнічного ефекту є поверхнево-активні комплексоутворювачі.

У роботі [46] вивчено процес електровідновлення нікелю(II) у присутності лейцину (Leu) в широкому діапазоні кислотності розчину і співвідношень концентрацій компонентів. Кислотно-основні рівноваги в водних розчинах лейцину і в розчинах його комплексних сполук з іонами нікелю(II) досліджені досить повно. Активною формою ліганду, що утворює найбільш міцний координаційний зв'язок з іоном нікелю(II), є негативно заряджений іон, атом Нітрогену в якому не блокований протоном і містить таким чином вільну неподілену пару електронів. Лейцин з акваіонами нікелю(II)  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  у водних розчинах утворює [47, 48] моно- та трилігандні комплекси  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Leu}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Leu})_2$  і  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Leu})_3^-$ .

Збільшення вмісту ліганда в електроліті до співвідношення  $\text{Ni} : \text{Leu} = 1 : 2$  призводить до зростання виходу нікелю за струмом, а подальше збільшення цього співвідношення знижує вихід нікелю за струмом. Вольтамперограми нікелевого електрода в розчинах нікель сульфату, що містять лейцин, характеризуються піком в області потенціалів від  $-0,8$  до  $-1,05$  В. Положення піку визначається складом розчину і швидкістю зміни потенціалу. Наявність фонового електроліту призводить до деякого зниження висоти піку і його згладжування, що дозволяє оцінити внесок міграції в сумарний процес масопереносу електроактивних частинок. Комплекси

одновалентного нікелю, які повинні утворюватися після перенесення першого електрона, нестабільні і відразу ж приймають другий електрон. При рН 1–4 на вольтамперограмі в області потенціалів від  $-0,4$  до  $-0,6$  В реєструється граничний струм, зростаючий при збільшенні концентрації ліганду в розчині. При цьому зовнішній вигляд електрода змін не зазнає. За більш високих рН розчину граничні струми в цій області потенціалів не спостерігаються. Беручи до уваги, що при рН  $< 4$  лейцин знаходиться в розчині переважно в протонованій катіонній формі, а також у формі цвіттер-іона, можна зробити висновок, що зазначений граничний струм обумовлений процесом виділення водню, а причиною його зростання має стати внесок катодної реакції, яка стає додатковим джерелом катодного водню при зниженні в приелектродному шарі стаціонарної концентрації іонів гідроксонію.

Авторами [49, 50] вивчався вплив на електроосадження і властивості нікелевих покриттів ряду сульфуровмісних сполук таких, як тіосечовина, сахарин, 2,6-2,7-дисульфонафталінова кислота. В роботі [51] показано, що введення тіосечовини в сульфатнокислий електроліт нікелювання призводить до зменшення в осаді внутрішніх напружень розтягування і збільшення внутрішніх напружень стиснення. Даний ефект пов'язується з включенням в покриття нікель сульфідів, що утворюється внаслідок розкладу тіосечовини на катоді. Було розглянуто вплив сахарину [52, 53], 2,6-2,7-дисульфонафталінової кислоти і тіосечовини [54, 55] на фізико-механічні властивості і структуру нікелевих осадів. Відзначено, що зниження внутрішніх напружень розтягнення отриманих покриттів обумовлено включенням в осад Сульфуру. Причому, незалежно від типу добавки і валентності у ній Сульфуру, останній в малих кількостях входить в кристалічну решітку нікелю. Однак, при великому вмісті Сульфуру, вона вже не може розчинитися в нікелевій матриці і утворює фази нікель сульфідів, що позначається на величині внутрішніх напружень осаду.

Також в роботі [56] вивчено вплив натрій алілсульфонату, натрій пропінілсульфонату і натрій ортоарілсульфонату на електровідновлення нікелю з сульфатнокислих електролітів. Показано, що органічні добавки, які використовуються, внаслідок наявності у складі їх молекул сульфогрупи, сприяють

зниженню внутрішніх напружень нікелевих покриттів. Відзначена значна адсорбція пропінілсульфонату на поверхні електрода, що обумовлює інгібування електроосадження нікелю і призводить до зміни структури осаду, що викликає зростання внутрішніх напружень. На підставі отриманих результатів зроблено висновок, що сульфокислоти ненасичених і ароматичних сполук не однаково впливають на кінетику електровідновлення нікелю і його фізико-механічні властивості. Інгібуюча дія пропінілсульфонату, який містить потрійний зв'язок, перевершує ефект гальмування осадження нікелю, що спостерігається для ортоарілсульфонату і алілсульфонату. Одержані в присутності цих речовин гальванічні осади мають різні внутрішні напруги.

В роботах [57, 58] вивчено вплив сульфуровмісних органічних добавок на електроосадження нікелю з метансульфонових електролітів. Досліджувані добавки впливають на структуру і фізико-механічні властивості нікелевих покриттів, ймовірно, внаслідок їх адсорбції на металевій поверхні та включенням в покриття сірки, яка утворюється в результаті відновлення сірковмісних речовин. Різний вплив густини струму на структуру нікелю, осадженого з метансульфонових електролітів з алілсульфонатом і ортоарілсульфонатом, може бути пов'язаний з їх різною адсорбційною здатністю через відмінності в будові цих речовин.

Однією із часто використовуваних в електролітах нікелювання амінокислот є гліцин (HGly), який крім комплексоутворюючих проявляє високі буферні властивості і дозволяє підтримувати відносну сталість рН прикатодного шару. Авторами [59, 60] досліджено кінетику електровідновлення іонів нікелю з водних електролітів, що містять гліцин, в залежності від ряду факторів: концентрації амінокислоти, рН розчину, природи фону, температури, швидкості сканування потенціалу і частоти обертання дискового електрода. На підставі отриманих даних і термодинамічних розрахунків запропоновано можливий механізм процесу, який передбачає, що всі існуючі в розчині комплекси відновлюються одночасно, і реєстрований катодний струм визначається часткою кожного з них. При цьому відновлення комплексних іонів Ni(II) відбувається необоротно в змішано-

дифузійному режимі з переважним контролем стадією переносу заряду. Процес ускладнений адсорбцією реагентів і попередньої хімічною реакцією.

В роботі [61] досліджено вплив природи фонового аніону ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ) на характеристики процесу осадження нікелевих покриттів. Встановлено, що аніонний склад електроліту значно впливає не тільки на кінетику росту осаду, а й на його властивості. Виявлені відмінності обумовлені, в першу чергу, комплексоутворюючими і буферними властивостями досліджуваних аніонів. На підставі теоретичного аналізу іонних рівноваг в електроліті і порівняння з буферними властивостями розчинів різного складу запропоновано принципи підбору ефективних буферних добавок для багатоконпонентних електролітів.

Авторами [62, 63] проведено дослідження буферних властивостей ацетатних, сульфатних і хлоридних гліциновмісних електролітів нікелювання. Показано, що різні форми амінокислоти і аніони фону діють в розчині як дві буферні системи, пов'язані через конкурентну стадію комплексоутворення. Встановлено, що буферна ємність розчину при цьому є результатом спільної дії цих систем. Показано, що внесок кожної з них визначається, з одного боку, її абсолютною концентрацією в розчині, а з іншого – зміною цієї концентрації при додаванні іонів  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$ .

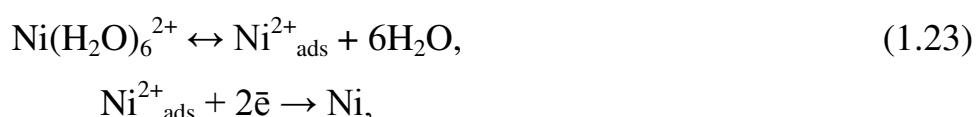
В [64, 65] розглянуто вплив складу електроліту на параметри процесу електроосадження, а також деякі характеристики покриттів, що формуються.

При осадженні нікелю в досліджуваних розчинах перебігає декілька паралельних реакцій: електровідновлення комплексів нікелю різного складу і виділення водню. Процес перебігає в режимі змішаної кінетики. Поляризаційні криві характеризуються максимумом струму, величина ( $i_p$ ) і потенціал ( $E_p$ ) якого залежать від складу електроліту. Густина струму піку знижується при збільшенні рН та концентрації гліцину, а також у ряду  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ; пік при цьому зміщується в область більш позитивних потенціалів. В результаті зіставлення отриманих даних з рівноважним іонним складом досліджуваних електролітів встановлено, що значення  $i_p$  і  $E_p$  визначаються, в основному, концентрацією позитивно заряджених комплексів нікелю: чим більше їх частка в розчині, тим більше густина струму піку, і тим негативніше потенціал піку. Вміст нейтральних і негативно заряджених комплексів

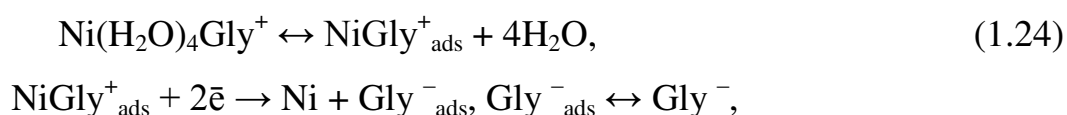
у розчині, ймовірно, впливає на параметри поляризаційних кривих опосередковано, за рахунок зменшення концентрації позитивно заряджених комплексних частинок. Отриманий результат вказує на те, що розряд найменш міцних позитивно заряджених комплексів нікелю є швидкість визначальною реакцією процесу осадження. Побічна реакція виділення водню призводить до зменшення частки струму, що йде на осадження металу, а також до підлучення приелектродного шару.

Дослідники [66, 67] методом стаціонарних поляризаційних кривих визначили механізм процесу електровідновлення комплексів нікелю з гліцином в широкому діапазоні рН. Сукупність отриманих експериментальних даних дозволила дослідникам зробити висновок про те, що в електродному процесі беруть участь частинки, які знаходяться в об'ємі розчину без будь-яких хімічних перетворень. Іони гідрогену участі в електродній реакції не приймають, а швидкість електродного процесу лімітується стадією масопереносу до поверхні електроду іонів, що відновлюються. На підставі викладеного дослідники [68–70] запропонували наступну схему механізму електровідновлення нікелю(II) з розчинів, що містять гліцин, при різних рН:

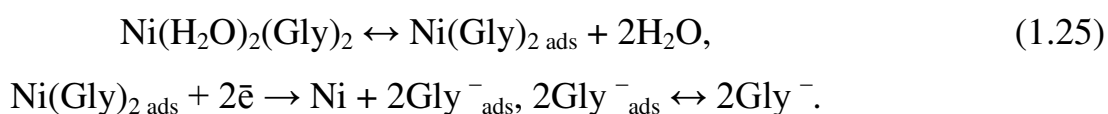
при  $\text{pH} \leq 4$ :



в інтервалі  $4 < \text{pH} \leq 6$ :



$\text{pH} > 6$ :



В роботі [71] методом вольтамперометрії та хронопотенціометрії вивчено процес електрохімічного відновлення акваіону  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  за умови присутності

малої кількості гліцину. Встановлено, що в таких умовах процес комплексоутворення акваіонів  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  з гліцином відбувається не в об'ємі розчину, а безпосередньо в адсорбційному шарі на поверхні електроду. Це є причиною прискорення процесу переносу заряду, який здійснюється по містковому механізму.

Дослідження [72, 73] буферних властивостей електролітів нікелювання, на основі його солей з дикарбоновими кислотами (малонової, бурштиної, глутарової, адипінової), показали, що максимальна буферна ємність малоновокислого електроліту відповідає інтервалу рН від 1,5 до 2,5. У бурштиновокислому, глутаровокислому, адипіновокислому електролітах максимальна буферна ємність проявляється в інтервалі рН 3,5–4,5.

Розрахунки рівноважного складу електролітів на основі солей нікелю з дикарбоновими кислотами показали, що висока буферна ємність забезпечується присутністю недисоційованої форми кислоти  $[\text{H}_2\text{L}]$  в електролітах з глутаровою і адипіновою кислотами. Малонова кислота присутня в розчині в основному у вигляді  $[\text{HMaL}]^-$ . У бурштиновокислому електроліті практично вся кислота зв'язана в комплекс з нікелем  $[\text{NiHSucc}]^+$ , дисоціація якого і забезпечує високу буферну ємність розчину.

З електролітів, що містять 0,2 моль/л іонів нікелю і 0,3 моль/л однієї з дикарбонових кислот, отримані сірі, матові покриття. Максимальні катодні густини струму осадження нікелевих покриттів, склали  $5 \text{ А/дм}^2$  в малоновокислому і адипіновокислому і  $7 \text{ А/дм}^2$  в бурштиновокислому і глутаровокислому електролітах. Катодні густини струму більше величини граничної дифузійної густини струму за нікелем, за рахунок особливостей міграційного масопереносу позитивно заряджених нікельвмісних комплексів.

У хлоридно-сукцинатних електролітах [74, 75] на позитивно заряджені компоненти припадає від 91 до 97% мол. У сульфатно-сукцинатно-хлоридних електролітах значна частина нікелю присутня у вигляді  $[\text{NiSO}_4]^0$  (від 21 до 61% мол.). Зниження концентрації сульфат-іону збільшує частку позитивно заряджених форм нікелю в розчині. Буферна ємність сульфатно-сукцинатно-

хлоридних та хлоридно-сукцинатних електролітів набагато вище (до 80 разів) буферної ємності електролітів типу Уотса. Причиною більш високої електропровідності хлоридно-сукцинатних електролітів ( $0,044\text{--}0,062\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) порівнянно з електропровідністю сульфатно-сукцинатно-хлоридних ( $0,037\text{--}0,051\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), є присутність у розчині більшої кількості заряджених частинок, а також висока концентрація іонів  $\text{Cl}^-$ . З сульфатно-сукцинатно-хлоридних та хлоридно-сукцинатних розчинів отримані світло-сірі, матові осадки. Зі збільшенням катодної густини струму покриття набувають невеликий блиск. Допустимі густини струму:  $30\text{ А/дм}^2$  в сульфатно-сукцинатно-хлоридних і  $60\text{ А/дм}^2$  в хлоридно-сукцинатних електролітах. Однією з причин більш низького виходу за струмом нікелю з сульфатно-сукцинатно-хлоридних електролітів порівняно з хлоридно-сукцинатними електролітами, є наявність в розчині іону  $[\text{HSO}_4]^-$ , дисоціація якого підтримує більш низьке значення  $\text{pH}_s$ .

Виявлена інтенсивність процесів виділення нікелю і водню пов'язана: з високою буферною ємністю розчинів; з прискоренням масопереносу через присутність значної частини нікелю у вигляді позитивно заряджених комплексів  $[\text{NiHSucc}]^+$  і  $[\text{NiCl}]^+$ ; з ефектами екзальтації міграційного струму; а також зі зниженням ефективної товщини дифузійного шару, викликаним переміщенням розчину біля поверхні катоду воднем, що виділяється. Катодний процес в хлоридно-сукцинатних електролітах перебігає при менш негативних потенціалах, ніж в сульфатно-сукцинатно-хлоридних, що пов'язано з більш високою концентрацією хлорид-іону в перших. Збільшення концентрації янтарної кислоти призводить до зниження поляризації в хлоридно-сукцинатних електролітах. Нікелеві покриття, отримані з досліджених електролітів, мають підвищену мікротвердість, значення якої змінюються від 2,41 до 3,37 ГПа в хлоридно-сукцинатних електролітах і від 1,62 до 2,44 ГПа в сульфатно-сукцинатно-хлоридних електролітах.

Авторами [76, 77] досліджено електроосадження нікелю з кислих сульфатних електролітів з додаванням молочної кислоти, тому що вона застосовується в харчовій промисловості (Е-270), широко поширена в природі, легко розкладається і тому екологічно безпечна. Рекомендовані для промислового використання склади

розбавленого і концентрованого за іоном нікелю електролітів, а також, режими процесів, при яких якісні, блискучі, дрібнокристалічні покриття нікелем утворюються без використання додаткових блискоутворюючих добавок.

Присутність гліцину в електролітах нікелювання обумовлює сталість рН не тільки в об'ємі електроліту [78–80], але і в прикатодному шарі [81], що дозволяє осаджувати нікелеві покриття з густиною струму до 30 А/дм<sup>2</sup> з виходом за струмом 75–85% з 1 М розчину нікель(II) сульфат.

В роботах [82–84] приведені результати дослідження електроосадження нікелю з електролітів нікелювання з гліцином (0,8 М) в присутності аніонів Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ac<sup>-</sup> за дуже низької концентрації металу (концентрація Ni<sup>2+</sup> 0,08 М) і високої концентрації фону (до 2 моль/л NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaAc<sup>-</sup>). Підтверджено високу буферну здатність електролітів і показано, що в досліджуваних розчинах має місце додаткове міграційне перенесення комплексів нікелю. Однак викликає сумнів наявність ефекту міграції за комплексним іоном нікелю в присутності дуже високих концентрацій фону.

Авторами [85–87] встановлено, що швидкість електроосадження нікелю з розчинів з гліцином, α-аланіном і серином знижується зі збільшенням компактності молекул амінокислот, їх адсорбційної здатності і зменшенням частки аквакомплексів в досліджуваних розчинах. Запропоновано схему можливого механізму процесу відновлення іонів нікелю з електролітів, які містять амінокислоти, згідно якої осадження нікелю є незворотним і протікає в режимі змішаної кінетики, що ускладнена адсорбцією. Виявлено, що в розряді беруть участь всі комплексні частинки, присутні в розчині, однак, саме аквакомплекси нікелю роблять основний внесок у швидкість розряду, що може бути обумовлено їх меншою стійкістю.

В роботі [88] наведені склад та властивості електроліту для нанесення нікелевого покриття і результати випробування цього покриття. Було встановлено, що для нанесення якісних нікелевих покриттів в електроліт, який містить 200–300 г/л нікель(II) сульфату семиводного і 1–12 г/л гліцину, необхідно ввести 0,5–1,5 г/л алюміній сульфату, 1,5–18 г/л Ni(Gly)<sub>2</sub> і 5–15 г/л натрій хлориду. Система

не тільки підтримує кислотність в заданому інтервалі рН, а й сприяє отриманню твердого, малопористого, шаруватого блискучого осаду, тобто виконує також функцію блискоутворювача. Електроосадження нікелю проводили при густині струму 5–15 А/дм<sup>2</sup>, 18–30°C, рН 2,8–5,5.

Авторами робіт [89, 90] вивчено вплив на процес електроосадження і властивості нікелевих покриттів трьох відомих піридинкарбонових кислот:

I – піколінової (піридин-2-карбонова або  $\alpha$ -кислота);

II – нікотинової (піридин-3-карбонова або  $\beta$ -кислота);

III – ізонікотинової (піридин-4-карбонова або  $\gamma$ -кислота).

Дослідження проведено в електролітах нікелювання з гліцином в якості буферної добавки в електроліті Уотса з борною кислотою. Методом гнучкого катода вимірювали внутрішні напруження покриттів. Показано, що речовини II і III незначно впливають на величини внутрішнього напруження покриттів. У присутності ж речовини I спостерігається різке зниження даної характеристики. При концентрації речовини I 4–5 г/л значення внутрішнього напруження покриттів нікелю в 4–6 разів менше, ніж те, що отримане з електроліту без добавки кислоти. Світло-матові покриття виділяються в присутності речовин I і II. Добавка невеликої кількості речовини III дозволяє отримати блискучі покриття. Клас чистоти поверхні збільшується до 100 % в порівнянні з покриттям, отриманими з відомого електроліту блискучого нікелювання, що містить в своєму складі добавки сахарину, 1,4-бутин-діолу і фталіміду.

## 1.4 Постановка завдання дослідження

Критичний аналіз інформації з наведених літературних джерел показав, що не всі деталі механізму електровідновлення катіонів нікелю є зрозумілими. Ряд питань, особливо в частині впливу на цей процес добавок, носить дискусійний характер. Очевидними є і суперечливі трактовки взаємозв'язку реакцій, які відносяться до основного процесу  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ , з реакціями супутнього процесу  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ . З одного боку іони  $\text{Ni}^+$  розглядаються відновниками води ( $\text{Ni}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NiOH}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2$ ), а з другого – окисниками для водню, що виділяється ( $\text{Ni}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{Ni}^0 + \text{H}^+$ ).

Такий стан справ обумовлює емпіричність вибору компонентів електролітів нікелювання, та наявність у існуючих варіантів ряду недоліків, головні з яких – низька швидкість осадження нікелю і включення його оксидно-гідроксидних сполук в осад.

Результати досліджень, у яких використовувались традиційні фізико-хімічні методи, можуть бути суттєво доповнені квантово-хімічним моделюванням процесу електровідновлення іонів нікелю, оскільки цей метод дозволяє отримати важливу додаткову інформацію щодо природи короткоживучих перехідних частинок та процесів їх трансформації у інтермедіати та кінцеві структури.

На основі викладеного були сформульовані наступні основні завдання дослідження:

1. За допомогою квантово-хімічного моделювання визначити термодинамічно можливі маршрути електровідновлення аквакомплексів нікелю різного складу, виявити природу інтермедіатів та стадій, що можуть обмежувати швидкість процесу.
2. Провести експериментальну перевірку виявлених механізмів електрохімічних реакцій за участю аквакомплексів нікелю та їх монозаміщених форм.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА КВАНТОВО-ХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ

#### 2.1 Квантово-хімічне моделювання

Квантово-хімічне моделювання проводилось за допомогою неемпіричних методів програми WinGAMMESS [91–93]. Кластерні системи розраховувалися за допомогою необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока. Центральний атом металу описувався базисом 6-31G<sup>\*\*</sup>, атоми лігандів базисом 6-311G. Використовувався гібридний B3LYP метод теорії функціоналу густини, що включає п'ять функціоналів: обмінні функціонали Becke, Slater та Хартрі-Фока, а також LYP та VWN5 кореляційні функціонали [94, 95]. В процесі моделювання оптимізувалися досліджувані іони в оточенні першої сольватної оболонки та розраховувались енергії оптимізованих комплексів. Потім енергії уточнювались з урахуванням сольватації за допомогою моделі поляризаційного континуума [96].

Питання відповідності результатів квантово-хімічного моделювання реальному об'єкту детально розглядалось в дисертаційній роботі В.О. Середюка [97].

Було показано, що використання DFT теорії, зокрема гібридного потенціалу B3LYP, суттєво покращує збіжність результатів. Використання ж більш важкого повноелектронного базису 6-31G для центрального атому, у порівнянні з базисами на основі ECP, помітно погіршує кореляційну збіжність результатів. При порівнянні останніх між собою, більш точні результати отримувалися при використанні для центрального атому базису CRENBL ECP. Ці відомості були використані нами при складанні алгоритму квантово-хімічних розрахунків. Для катіону Ni<sup>+</sup> розраховувались енергії у високоспіновому та низькоспіновому станах.

Так як порівнювати електронні енергії різних структур має сенс 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: [Ni<sup>z+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] m H<sub>2</sub>O за умови, що

$(n + m) = \text{const.}$  В даній структурі  $n$  молекул води безпосередньо пов'язані з центральним атомом аквакомплексу, а решта  $m$  молекул води знаходяться на деякій відстані, що виключає їх хімічну взаємодію з іонами металу. Найбільш енергетично вигідною вважалася структура кластера з найменшою сумою енергії аквакомплексу металу  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]$  і енергії  $m$  молекул води, переміщених в зовнішню сферу.

Розрахунок енергії однієї молекули води в глибині розчину  $E(\text{H}_2\text{O}\cdot\text{aq})$  виконували наступним чином. Спочатку розраховувалась енергія кластерів в широкому інтервалі  $x$  (від 1 до 24). Потім будувалась залежність значення питомої енергії, тобто енергії однієї молекули води в кластері  $(\text{H}_2\text{O})_x$  від  $1/x$ . Екстраполяцією отриманої залежності до  $1/x = 0$  визначали величину  $E(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}})$ . В [98–100] було показано, що саме ця методологія розрахунків забезпечує високу адекватність отриманої моделі реальному електрохімічному процесу з участю атомів 3d-металів в різних ступенях окиснення.

## 2.2 Фізико-хімічні методи дослідження

### 2.2.1 Електрохімічні вимірювання

Поляризаційні вимірювання виконані за допомогою потенціостата ПІ-50-1 з програматором ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. У якості реєструючого приладу використовувався USB-осцилограф, підключений до комп'ютера Pentium Celeron. Для контролю потенціалу робочого електрода використовувався комбінований прилад Щ-4313, підключений до гнізд потенціостата як вольтметр.

При проведенні досліджень використовувались золотий (кінетичні вимірювання), мідний (технічний електроліз) та титаннітридний (виділення катодних осадів для аналізу) робочі електроди.

**Платиновий електрод** був виготовлений з плоскої платинової пластини, запаяної у скло, площа робочої поверхні складала  $0,20 \text{ см}^2$ . Перед кожним експериментом електрод оброблявся 10 хвилин у суміші сульфатної кислоти і гідроген пероксиду (5 : 1). В цьому разі на поверхні формувалася однорідна оксидна

плівка. Після підготовки поверхні електрод промивався дистильованою та бідистильованою водою і після цього розміщувався в електрохімічній комірці.

**Золотим електродом** слугував торець запресованого в тефлон золотого стрижня площею  $0,4 \text{ см}^2$ , який перед кожним вимірюванням полірувався за допомогою суспензії  $\text{MgO}$ , нанесеної на шматок фетрової тканини, промивався дистильованою та бідистильованою водою.

**Мідним робочим електродом** слугував торець запресованого в тефлон мідного стрижня площею  $0,125 \text{ см}^2$ . Перед вимірюваннями він механічно полірувався на фетрі за допомогою суміші порошку магній оксиду та дистильованої води. Після цього мідний електрод промивався спочатку дистильованою, а потім бідистильованою водою.

**Титаннітридним робочим електродом** слугував торець стрижня з неіржавіючої сталі. Перед нанесенням титан нітриду він полірувався до видалення подряпин, видимих у металографічний мікроскоп МІМ-7 при збільшенні у 500 разів. На підготовлену таким чином основу шляхом вакуумного напилення наносився шар титан нітриду, повністю повторюючи структуру поверхні. Стрижень запресовувався в тефлонову трубку. Безпосередньо перед кожним вимірюванням електрод полірувався на фетрі за допомогою суміші порошку магній оксиду та дистильованої води. Після цього електрод промивався спочатку дистильованою, а потім бідистильованою водою. Площа електрода  $0,28 \text{ см}^2$ . Підготовка електродів проводилась перед реєстрацією кожної наступної вольтамперної залежності, щоб забезпечити відтворюваність результатів.

Електродом порівняння служив хлоридсрібний напівелемент з'єднаний з коміркою через капіляр Луггіна з фоновим розчином. Всі потенціали наведені відносно цього електроду порівняння. Вольтамперограми вимірювали при швидкості розгортки потенціалу  $V = 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$ . Температуру в електрохімічній комірці підтримували за допомогою термостата UTU-2/77. Кінетичні вимірювання проводились при  $25^{\circ}\text{C}$ , технічний електроліз – при  $20^{\circ}\text{C}$  і  $50^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.2 Визначення вмісту нікелю в гальванічному нікелевому покритті

Для визначення вмісту нікелю в покритті проводився хімічний аналіз комплексометричним методом [101]. Для аналізу нікель осаджували на пластину, покриту титаннітридом, потім промивали дистильованою водою. Зразки витримували в сушильній шафі при 120<sup>0</sup>С 30 хвилин. Для аналізу нікелеве покриття відокремлювали від катода скальпелем і зважували на аналітичних вагах, отримуючи значення  $m_1(\text{Ni})$ .

Наважка нікелю розчинялась в концентрований нітратній кислоті при нагріванні, додавалося 20 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 г мурексиду, після чого об'єм доводився до 50 мл і титрувався 0,1 М розчином трилону Б до зміни забарвлення з жовтого на червоно – фіолетове.

Маса нікелю в покритті визначалась за формулою:

$$m_2(\text{Ni}) = V(\text{тр.Б}) \cdot 0,00293, \quad (2.1)$$

де  $V(\text{тр.Б})$  – об'єм розчину трилона Б, витраченого на титрування мл, 0,00293 – теоретичний титр 0,1N розчину трилона Б за нікелем г/мл.

Вміст нікелю в катодному осаді визначався за формулою:

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{m_2(\text{Ni})}{m_1(\text{Ni})} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

Похибка зважування становила  $\pm 0,0002$  г, а титрування  $\pm 0,05$  мл. Похибка визначення нікелю склала 0,00015 г.

### 2.2.3 Визначення характеристик нікелевого покриття

Для спостереження за структурою нікелевих осадів використовувався металографічний мікроскоп МІМ-7. Дослідження морфології та складу нікелевих

покриттів проводилось методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) за допомогою електронного растрового мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02.

Рентгенофазові дослідження проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 в монохроматизованому  $\text{CuK}_\alpha$  випромінюванні. Використані нікелеві покриття були отримані при  $E = -0,9$  В протягом 60 хвилин.

Обробка дифрактограм проводилась згідно з методиками, викладеним в [102]. З рентгенограм розраховувались такі параметри тонкої структури отриманих покриттів, як розмір кристалітів, число мікронапруг та питома кількість дислокацій.

#### 2.2.4 Спектрофотометричні дослідження

Враховуючи те, що на відміну від інших лігандів цистеїн має у своєму складі три електродонорні групи ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ) і може в різних комбінаціях взаємодіяти з катіонами нікелю, нами було проведено спектрофотометричне дослідження характеру цієї взаємодії. Синтез нікель-цистеїнату проводили у водних розчинах взаємодією солі нікелю(II) нейтралізованої калій гідроксидом з цистеїном.

Реєстрацію електронних спектрів поглинання проводили на спектрофотометрі СФ-46 ( $45000-13500 \text{ см}^{-1}$ ) у водних розчинах з концентрацією  $10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л у кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Координаційна формула для комплексу була виведена на основі даних ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри реєстрували на приладі Specord 75 IR в таблетках KBr.

Донорні центри ліганду у сполуці за даними ІЧ-спектроскопії наведені в таблиці 2.1. Данні ІЧ-спектроскопії свідчать про бідентатну координацію ліганду. Відсутність смуги  $\nu(\text{COOH}) = 1730 \text{ см}^{-1}$  та різниця  $(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) < 200 \text{ см}^{-1})$  характерна для некоординованого депротонованого карбоксилу.

На пов'язану з металом аміногрупу вказують смуги поглинання з максимумами при  $3200 \text{ см}^{-1}$  і  $3300 \text{ см}^{-1}$ , які приписуються валентним коливанням N-H, відсутність смуги деформаційних коливань протонованої аміногрупи та наявність смуги валентних коливань M-N. У той же час відсутність смуги поглинання при  $2530 \text{ см}^{-1}$  свідчить про зв'язану з металом S-H – групу.

Таблиця 2.1

**Донорні центри ліганду у сполуці за даними ІЧ-спектроскопії ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )**

[H <sub>3</sub> Cys]Cl	K <sub>2</sub> [NiCys <sub>2</sub> ]	Віднесення
–	470	$\nu$ (Ni-N)
532	580	$\rho$ (COO <sup>-</sup> )
616	–	$\nu$ (C-S)
1116	1028	$\nu_s$ (C-CN)
–	1390	$\nu_{as}$ (COO <sup>-</sup> )
1476	–	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) + $\delta$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
1590	1580	$\nu$ (COO <sup>-</sup> ) + $\delta$ (H <sub>2</sub> O)
1730	–	$\nu$ (C = O)
2560	–	$\nu$ (S = H)
2800–3010	–	$\nu$ (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )
–	3200–3300	$\nu$ (NH <sub>2</sub> )
3420	–	$\nu$ (O-H)

Значення розрахованих кутів і довжин зв'язків координованого вузла представлені у таблиці 2.2.

Проаналізувавши значення валентних кутів зв'язків, можна зробити висновок про площинно-квадратну структуру комплексу з невеликим викривленням кутів. Викривлення кутів зв'язку спостерігається в цис-формі комплексу, що можна пояснити напруженням у циклах цистеїну та розштовхуванням атомів Нітрогену в цис-формі, про що свідчить збільшення кута зв'язку N(5)-Ni(3)-N(7) до 96,45<sup>0</sup>. Кут зв'язку між атомами Сульфуру S(6)-Ni(3)-S(4) 80,71<sup>0</sup> значно менший 90<sup>0</sup>. Данні електронної спектроскопії вказують на утворення цистеїнового комплексу із симетрією координаційного вузла D<sub>2d</sub> – викривлений площинний квадрат.

У комплексі Ni<sup>2+</sup> із цистеїном відзначається смуга переносу заряду при 34500  $\text{cm}^{-1}$ , що вказує на координацію ліганду за допомогою Сульфуру меркаптогрупи, та смуги при 21300 і 13000  $\text{cm}^{-1}$ .

### Геометричні параметри координаційних вузлів

Цис-форма цистеїнового комплексу нікеля(II)			
Довжина зв'язків Å <sup>0</sup>			
Ni(5)-S(9)	2,21	N(6)-S(9)	2,83
Ni(5)-S(8)	2,25	N(7)-S(9)	2,95
Ni(5)-N(7)	1,87	N(7)-S(8)	2,91
Ni(5)-N(6)	1,87	N(6)-S(8)	2,95
Кути зв'язків			
N(6)-Ni(5)-S(9)	87,42 <sup>0</sup>	S(9)-Ni(5)-S(8)	177,63 <sup>0</sup>
N(7)-Ni(5)-S(9)	92,37 <sup>0</sup>	N(7)-Ni(5)-N(6)	179,56 <sup>0</sup>
N(7)-Ni(5)-S(8)	89,56 <sup>0</sup>		
N(6)-Ni(5)-S(8)	90,64 <sup>0</sup>		
Трансформація цистеїнового комплексу нікеля(II)			
Довжина зв'язків Å <sup>0</sup>			
Ni(3)-S(4)	2,24	N(5)-S(6)	2,88
Ni(3)-S(9)	2,23	N(5)-S(4)	4,09
Ni(3)-N(5)	1,82	N(7)-S(4)	2,98
Ni(3)-N(5)	1,88	N(7)-S(6)	4,05
Кути зв'язків			
N(5)-Ni(3)-S(6)	88,56 <sup>0</sup>	S(4)-Ni(3)-N(5)	169,01 <sup>0</sup>
N(5)-Ni(3)-N(7)	96,45 <sup>0</sup>	S(6)-Ni(3)-N(7)	174,90 <sup>0</sup>
N(7)-Ni(3)-S(4)	94,25 <sup>0</sup>		
S(6)-Ni(3)-S(4)	80,71 <sup>0</sup>		

На основі наведених даних можна стверджувати, що в досліджуваному розчині утворюються комплекси із бідентатною координацією ліганду. Визначення числа координованого до металу цистеїну методом зсуву рівноваги показало, що у системі Нікель-цистеїн утворюються комплекси зі співвідношенням метал : цистеїн 1:1 та 1:2. Подальше додавання ліганду не викликає збільшення оптичної густини (рис. 2.1).

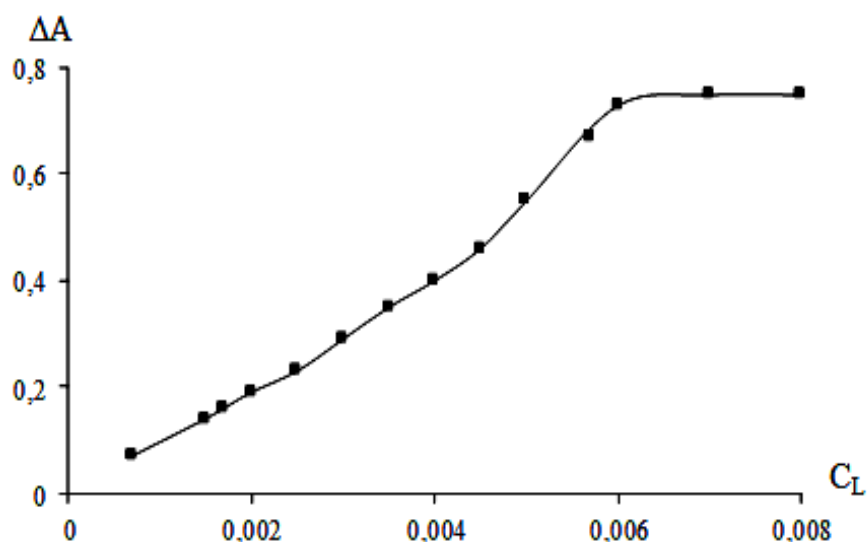


Рис. 2.1. Крива насичення для системи  $Ni^{2+}$ - $H_2Cys$ - $H_2O$

Тангенс кута нахилу залежності  $\lg(A/A_0-A)$  від  $\lg C_L$  (рис 2.2) показав утворення двох комплексних частинок у розчині зі співвідношенням метал: ліганд 1:1 та 1:2.

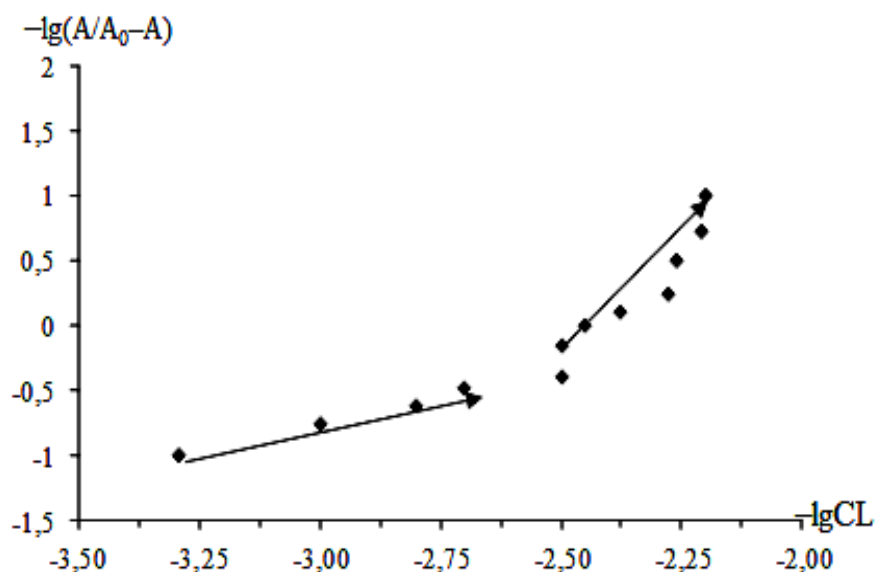


Рис. 2.2. Встановлення числа координованих лігандів методом зсуву рівноваги для системи  $Ni^{2+}$ - $H_2Cys$ - $H_2O$

Отримані відомості про характер комплексоутворення в системі  $Ni^{2+}$ - $H_2Cys$ - $H_2O$  нами були використані при моделюванні вірогідних структур, котрі можуть виникати при електровідновленні іонів  $Ni^{2+}$  за присутності у розчині цистеїну.

### 2.3 Речовини і реактиви

Всі використані реактиви мали марку «х.ч.» або «ч.д.а.». Для приготування робочих розчинів використовувалися двічі перегнана вода та перекристалізовані і висушені до постійної маси реактиви. Так готувалися натрій сульфат, нікель сульфат, натрій фторид та борна кислота. Акрилова та пропіонова кислоти, гліцин, L-цистеїн (концентрація яких варіювалася в межах 0,01–0,20 моль/л), що використовувалися в якості добавок, були кваліфікації «ч».

В якості фонових електролітів використовувалися розчини 1 М  $\text{NaClO}_4$ ; 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при фіксованих значеннях рН (2,0; 3,0; 4,0). Величина рН контролювалась за допомогою іономіра ЕВ-74, каліброваного за допомогою стандартних буферних розчинів. Для приготування фонового електроліту 1 М  $\text{NaClO}_4$  використовувалися 60 %-ва перхлоратна кислота ( $\rho = 1,535$  г/л) та натрій гідроксид кваліфікації «ч.д.а.». Після змішування речовин та доведення об'єму до потрібного виконувався контроль рН та його корегування в разі необхідності.

Потрібна кількість речовин розраховувалася за рівнянням реакції  $\text{NaOH} + \text{HClO}_4 = \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Базові розчини готувалися шляхом додавання до фонових розчинів певної кількості 1 М розчинів потрібних солей нікелю. Для приготування розчину 1 М  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  використовувалися реактиви нікель карбонат та перхлоратна кислота. Об'єм робочого розчину – 50 мл. Необхідно відзначити, що в залежності від величини рН співвідношення молекулярної та іонної форм акрилової та пропіонової кислот в досліджуваних розчинах може суттєво змінюватись. Тому дослідження впливу цих добавок проведені при різних значеннях рН (2,0; 3,0; 4,0).

РОЗДІЛ 3  
КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ  
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В СИСТЕМІ  $\text{Ni}^{Z+}\text{-H}_2\text{O-L}$

### 3.1 Базова система $\text{Ni}^{Z+}\text{-H}_2\text{O}$

У водних розчинах будь-якого складу іони  $\text{Ni}^{2+}$  утворюють стійкі аквакомплекси. Будова їх внутрішньої координаційної сфери залежить від природи та вмісту присутніх у електроліті добавок, однак безсумнівним є той факт, що крім певної кількості змішанолігандних форм, у водному розчині завжди будуть присутніми і однорідні аквакомплекси. Для нікелю(II) характерно утворення комплексних сполук, в яких він проявляє координаційне число 6. Комплекси шестикоординованого нікелю побудовані за типом октаедра [103].

Тому у якості базової системи ми розглянули властивості кластерів  $[\text{Ni}^{Z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ , де  $n \leq 6$ .

На рис. 3.1 представлені результати розрахунків енергії цих кластерів.

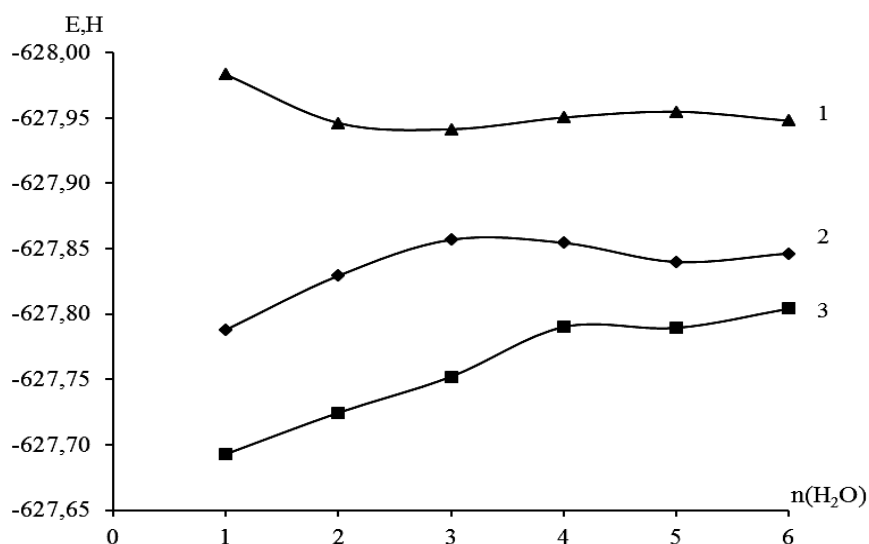


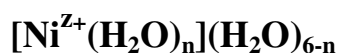
Рис. 3.1. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{Z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері ( $n$ ): 1 –  $Z = 0$ ; 2 –  $Z = 1$ ; 3 –  $Z = 2$

Як і можна було очікувати, вихідною частинкою (у проекції на реакцію  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ ), що домінують присутня у водному розчині, є октаедричний комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Зменшення координаційного числа призводить до суттєвого збільшення енергії системи. Так, кластери  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{H}_2\text{O})$  і  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2$  мають енергію відносно комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  на 38,59 кДж/моль і 40,43 кДж/моль відповідно більшу.

Введення в комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  електрона супроводжується утворенням специфічної структури, особливості якої добре видно при співставленні розподілу електронної густини по компонентам внутрішньої координаційної сфери комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  і  $[\text{Ni}^{1+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

### Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерах



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

Якщо у першому випадку молекули води, приймаючи участь у донорно-акцепторній взаємодії з іонами  $\text{Ni}^{2+}$ , набувають позитивного заряду ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = +0,288$ ), то в комплексах  $[\text{Ni}^{1+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  навпаки – вони стають негативно зарядженими ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = -0,329$ ). Тобто, електрон, який вноситься в комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  локалізується не на орбіталях центрального атома, а в значній мірі акцептується лігандами – молекулами води (рис. 3.2).

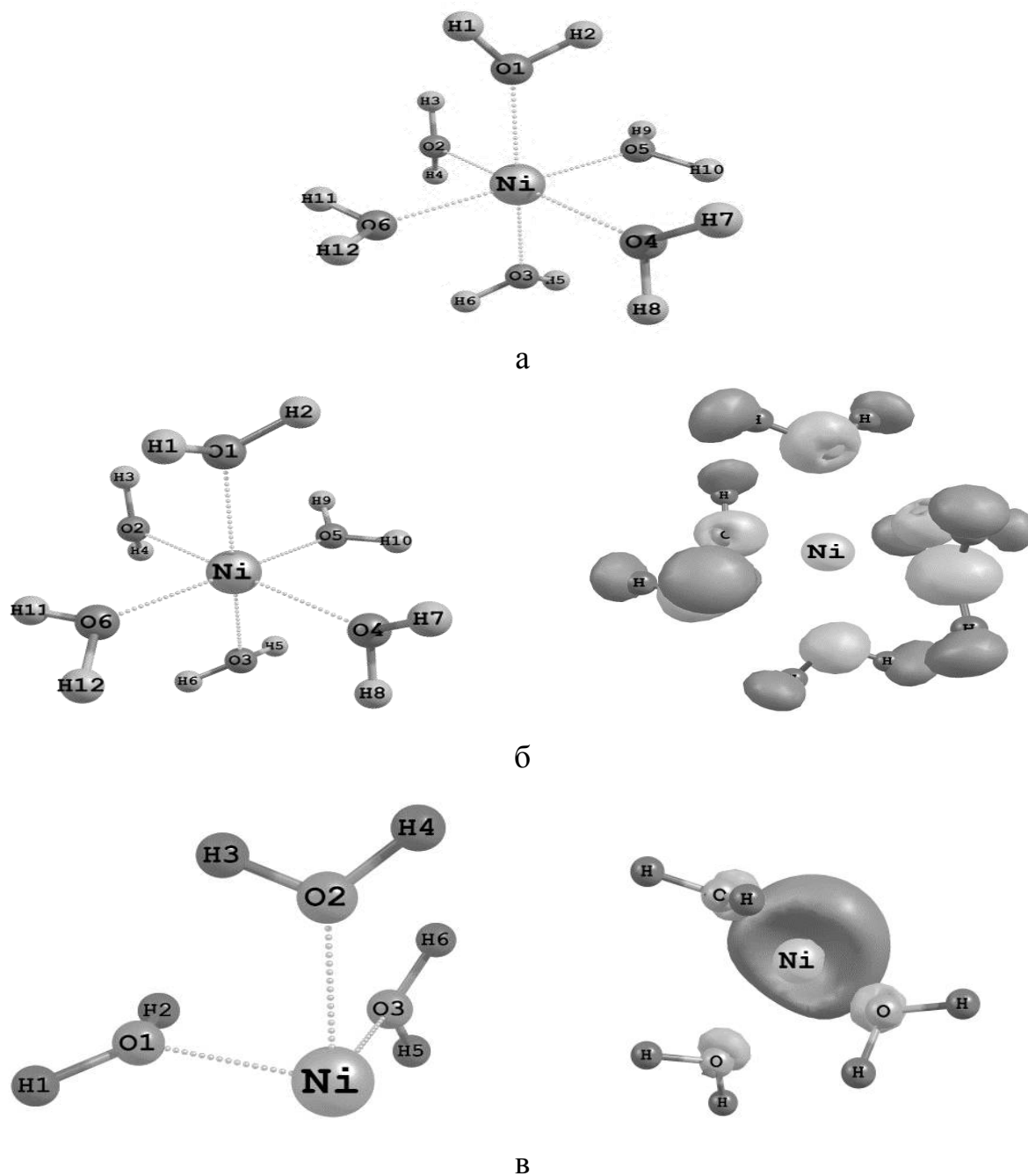


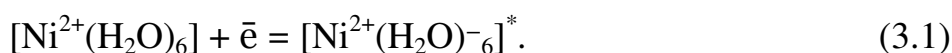
Рис. 3.2. Просторова структура вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^*$  (б) та інтермедиату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$  (в). У перехідних частинок і інтермедиату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

Таблиця 3.2

**Між'ядерні відстані (Å) між  $Ni^{z+}$  та донорними атомами лігандів в  
кластері  $[Ni^{z+}(H_2O)_n](H_2O)_{6-n}$**

№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 6$	$z = +1,$ $n = 6$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$
O1	H <sub>2</sub> O	2,039	2,491	2,033	1,984	1,940
O2	H <sub>2</sub> O	2,047	2,059	2,040	1,984	1,944
O3	H <sub>2</sub> O	2,039	2,567	2,067	1,996	2,009
O4	H <sub>2</sub> O	2,047	2,859	2,042	–	–
O5	H <sub>2</sub> O	2,042	2,373	2,026	–	–
O6	H <sub>2</sub> O	2,042	2,445	–	–	–

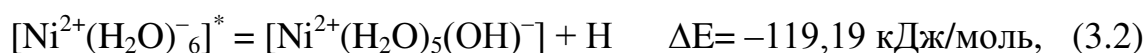
Оскільки при цьому ступінь окиснення іонів нікелю фактично не змінюється  $q(Ni) = 1,712$  для  $z = 2$  і  $q(Ni) = 1,329$  для  $z = 1$  (табл. 3.1), первинну стадію  $Ni^{2+} + \bar{e} = Ni^+$  для однорідних аквакомплексів нікелю слід записувати у такому вигляді:



Перехідна частинка  $[Ni^{2+}(H_2O)_6]^{-*}$  зберігає загальну структуру вихідного комплексу (рис. 3.1), однак між'ядерні відстані Ni-O у п'яти молекул води різко зростають: (табл. 3.2) з 2,04 до 2,5÷2,8 Å.

Наведене дозволяє припустити, що виявлена неспроможність приймати електрон іонами  $Ni^{2+}$  у складі гексааквакомплексів та ослаблення донорно – акцепторного зв'язку  $Ni^{2+}-H_2O$  в перехідній частинці є основою каталітичної дії  $Ni^{2+}$  на реакцію електровідновлення молекул води.

Розрахунок енергетики процесу одноелектронного відновлення внутрішньосферних молекул води гексааквакомплексів нікелю дійсно показав його термодинамічну вигідність.



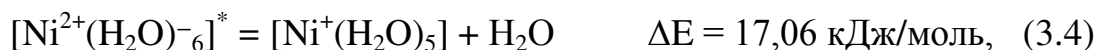
Альтернативною реакції (3.2) є трансформація перехідної частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*}$  в інтермедіат.

Виходячи з енергетичної діаграми кластерів  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_{6-n}$  (рис. 3.1) стійким інтермедіатом у процесі електровідновлення гексааквакомплексів нікелю є комплекс  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

Незважаючи на те, що сумарно дегідратація перехідної частинки до такого інтермедіату є енергетично вигідним процесом



вона включає в себе стадію



яка потребує помітних витрат енергії і тому не може конкурувати з реакцією (3.2).

Якщо ж під дією зовнішніх факторів енергетичний бар'єр стадії (3.4) система все-таки подолає, то участь інтермедіата  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$  в наступній одноелектронній стадії перебігатиме легко



У отриманому продукті  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_3]$  введений електрон повністю акцептується іоном  $\text{Ni}^+$  (табл. 3.1, рис. 3.2), що спричинятиме його швидку дегідратацію до атомарного стану  $\text{Ni}^0$ .

Згідно даних, представлених на рис. 3.1, кінцевим продуктом електровідновлення комплексів  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3]$  є частинка  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})$ .

## 3.2 Система $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$ -неорганічні ліганди

### 3.2.1 Аніони $\text{OH}^-$

Для більш повного розуміння усіх особливостей реакції  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ , яка перебігає у водному середовищі за потенціалів електровідновлення молекул води, ми розглянули можливу участь в ній гідроксоаквакомплексів нікелю  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]$ , вірогідність появи котрих в реакційній зоні достатньо висока.

На рис. 3.3 приведена енергетична діаграма кластерів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  в табл. 3.3. – розподіл заряду на атомах нікелю і лігандах, а в табл. 3.4 – між'ядерні відстані Ni–O в цих структурах.

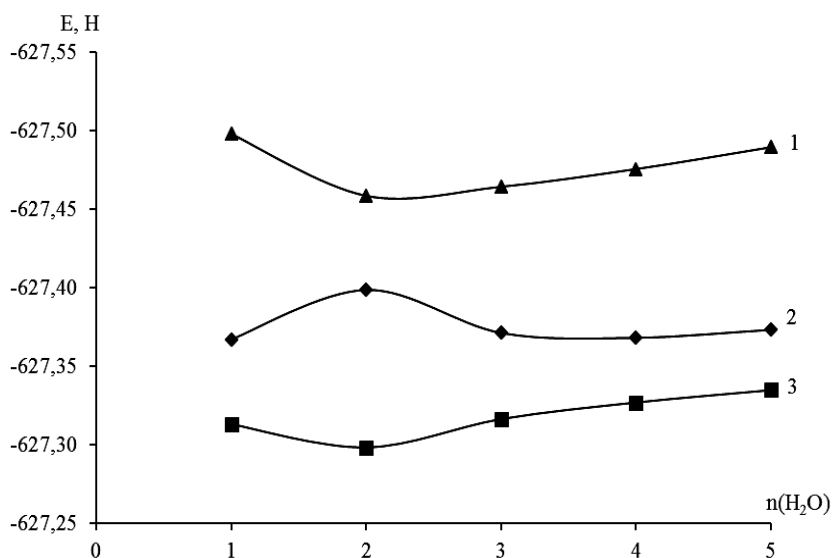
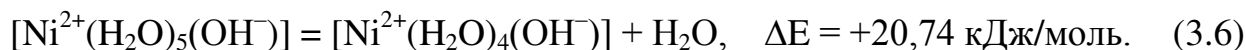


Рис. 3.3. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

Як видно з рис. 3.3, октаедричне оточення  $\text{Ni}^{2+}$  при введенні  $\text{OH}^-$ -іона до внутрішньої координаційної сфери аквакомплекса зберігається, але перехід до пентагональної структури вже потребує дещо меншої енергії порівняно з однорідними аквакомплексами:



Таблиця 3.3

## Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерах



Елемент структури	$z = 2,$ $n = 5$	$z = 1,$ $n = 5$	$z = 1,$ $n = 4$	$z = 1,$ $n = 2$	$z = 0,$ $n = 2$
Ni	+1,508	+1,199	+0,437	+0,566	-0,304
H <sub>2</sub> O	+0,032	-0,028	+0,031	+0,026	-0,039
H <sub>2</sub> O	-0,001	-0,247	+0,048	+0,024	-0,026
H <sub>2</sub> O	+0,038	-0,254	+0,038	–	–
H <sub>2</sub> O	+0,032	-0,038	+0,050	–	–
H <sub>2</sub> O	-0,003	-0,015	–	–	–
OH <sup>-</sup>	-0,606	-0,617	-0,604	-0,616	-0,631
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	+0,098	-0,582	+0,167	+0,050	-0,065

Таблиця 3.4

Між'ядерні відстані (Å) між Ni<sup>z+</sup> та донорними атомами лігандів в кластері  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$ 

№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 2$	$z = 0,$ $n = 2$
O1	H <sub>2</sub> O	2,146	2,162	2,059	1,993	2,009
O2	H <sub>2</sub> O	2,097	2,112	2,052	2,017	2,141
O3	H <sub>2</sub> O	2,033	2,061	2,030	–	–
O4	H <sub>2</sub> O	2,048	2,068	2,041	–	–
O5	H <sub>2</sub> O	2,034	2,064	–	–	–
O6	OH <sup>-</sup>	2,007	2,025	2,002	1,946	1,941

Аналогічно гексалігандним аквакомплексам нікелю, гексалігандні гідроксоаквакомплекси мають електронну будову, яка теж не дозволяє локалізуватись електрону на орбіталях центрального атома:  $q(\text{Ni}) = +1,508$  для  $z = 2$  і  $q(\text{Ni}) = +1,199$  для  $z = 1$  (табл. 3.3, рис. 3.4).

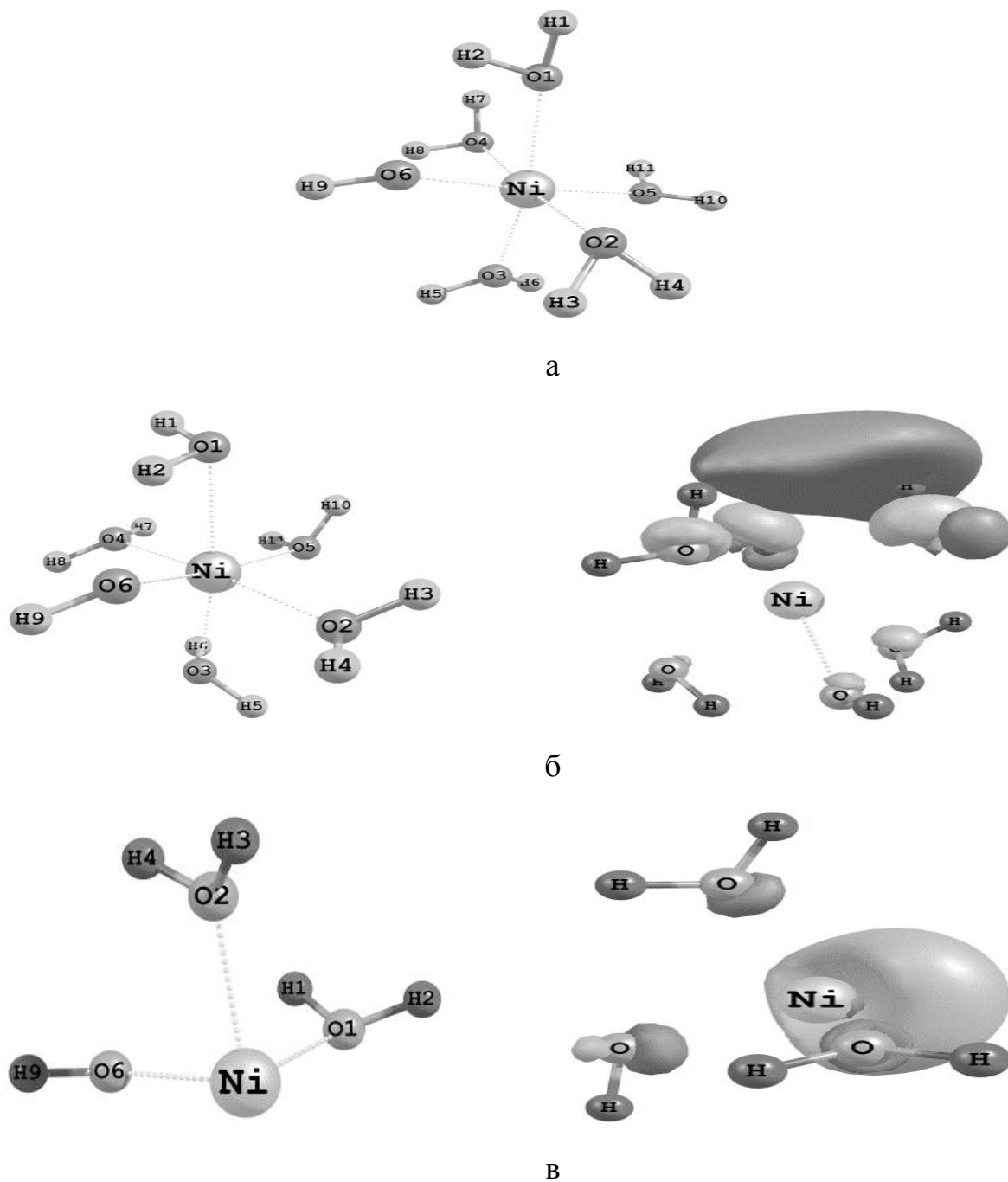
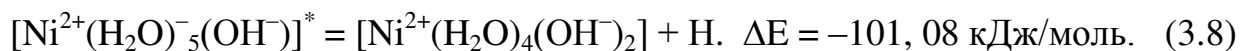


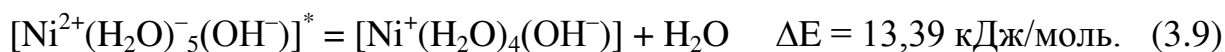
Рис. 3.4. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]^*$  (б) і інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}^-)]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

Таким чином, реакція  $\text{NiOH}^+ + \bar{e} = \text{NiOH}$  тут фактично завершується електровідновленням внутрішньосферних молекул води:

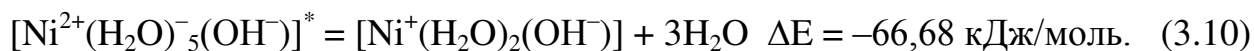


Сприяє перебігу реакції (3.8) сильна поляризація певної частини молекул води гідроксид-іонами. Під їх впливом в комплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5^-(\text{OH}^-)]^*$  з'являються дві молекули  $\text{H}_2\text{O}$  з негативним зарядом, що перевищує відповідну величину в однорідних аквакомплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6^-]^*$  майже у п'ять разів (табл. 3.3 і табл. 3.4).

Дегідратація перехідної частинки забезпечує відновлення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^+$ , однак залишається енергетично не вигідним процесом:



Ця стадія гальмуватиме трансформацію перехідної частинки в інтермедіат, незважаючи на сумарну енергетичну вигідність процесу



Відмітимо, що стадія відновлення  $\text{Ni}^+$ -іонів у складі інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}^-)]$  перебігає без будь-яких ускладнень, завершуючись утворенням структури, здатної до негайного розпаду: в комплексі  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}^-)]$  атом нікелю, як і  $\text{OH}^-$ -іон, має негативний заряд (табл. 3.3).

3.2.2 Аніони Cl<sup>-</sup>

З рис. 3.5 видно, що термодинамічно стійкими монозаміщеними аніонами хлору аквакомплексами нікелю є три структури: [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(Cl<sup>-</sup>)], [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(Cl<sup>-</sup>)], [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(Cl<sup>-</sup>)].

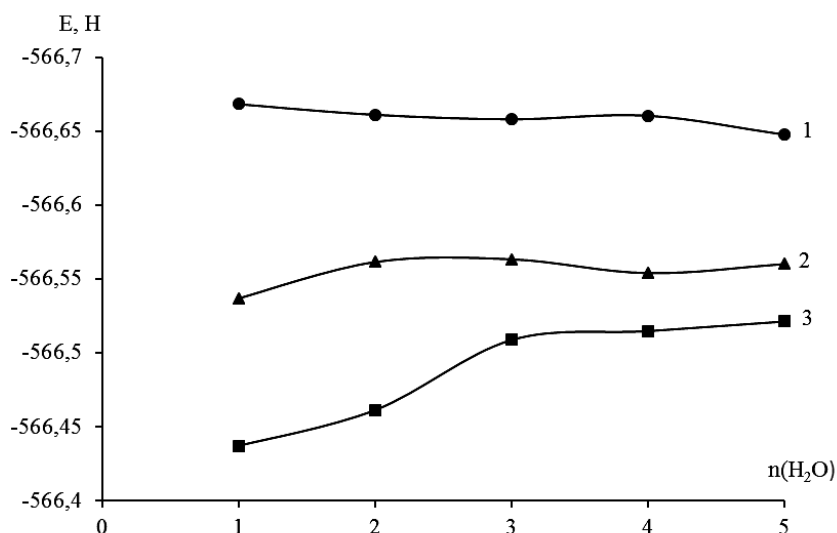
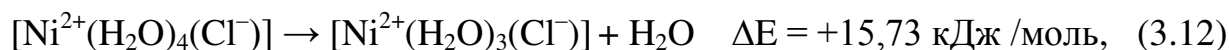
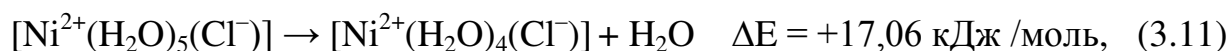


Рис. 3.5. Залежність енергії кластерів [Ni<sup>Z+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(Cl<sup>-</sup>)](H<sub>2</sub>O)<sub>5-n</sub> від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

З урахуванням величин енергетичних ефектів їх взаємоперетворень

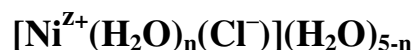


можна вважати, що у хлоридних розчинах превалюючою формою буде [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(Cl<sup>-</sup>)].

Внесення електронів на вакантні орбіталі комплексів [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(Cl<sup>-</sup>)] призводить до утворення схожих з гідроксоаквакомплексами за розподілом електронної густини перехідних часток. Так, q(Ni) = +1,205 в комплексі [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(Cl<sup>-</sup>)] (табл. 3.5) і q(Ni) = +1,199 в комплексі [Ni<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH<sup>-</sup>)] (табл. 3.3).

Таблиця 3.5

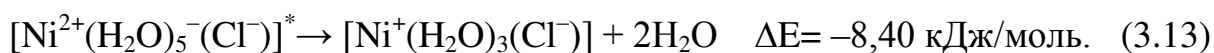
## Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерах



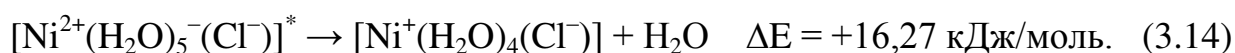
Елемент структури	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$
Ni	+1,464	+1,205	+1,310	+0,541	+0,124
H <sub>2</sub> O	+0,035	-0,141	-0,119	+0,053	-0,115
H <sub>2</sub> O	+0,031	-0,220	-0,166	+0,013	-0,112
H <sub>2</sub> O	+0,025	-0,221	-0,161	+0,054	-0,225
H <sub>2</sub> O	+0,036	+0,015	-0,238	–	–
H <sub>2</sub> O	+0,026	+0,005	–	–	–
Cl <sup>-</sup>	-0,617	-0,640	-0,626	-0,661	-0,672
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	+0,153	-0,565	-0,684	+0,120	-0,452

Аналогічно близьким є і заряд, локалізований на молекулах води внутрішньої координаційної сфери: -0,565 і -0,582 відповідно (табл. 3.5 і табл. 3.3)

Трансформація цих перехідних часток у інтермедіат, яким безсумнівно є комплекс  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}^-)]$  з позитивно зарядженими молекулами води ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = +0,120$ ) і центральним атомом у ступені окиснення +1 (табл. 3.5), сумарно є самовільним процесом.



Однак для забезпечення дисоціації  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5^-(\text{Cl}^-)]^*$  необхідно на етапі відщеплення першої молекули води витратити енергію:



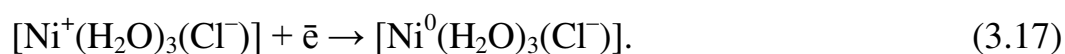
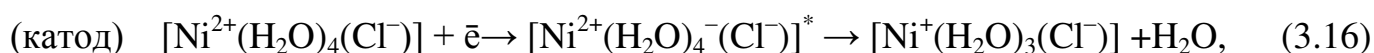
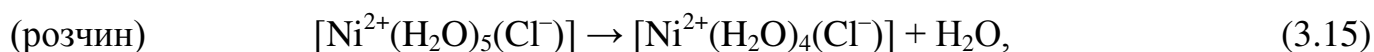
Таблиця 3.6

**Між'ядерні відстані (Å) між  $Ni^{z+}$  та донорними атомами лігандів в  
кластері  $[Ni^{z+}(H_2O)_n(Cl^-)](H_2O)_{5-n}$**

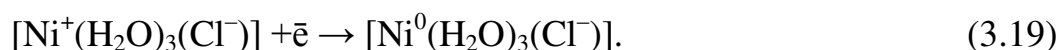
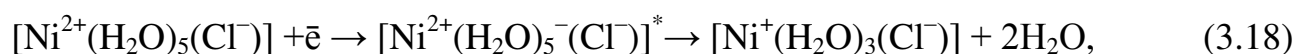
№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$
O1	H <sub>2</sub> O	2,031	2,055	1,952	2,101	2,085
O2	H <sub>2</sub> O	2,056	2,055	2,012	1,986	2,092
O3	H <sub>2</sub> O	2,047	2,074	2,025	2,122	2,065
O4	H <sub>2</sub> O	2,068	2,080	1,995	–	–
O5	H <sub>2</sub> O	2,057	2,055	–	–	–
6	Cl <sup>-</sup>	2,427	2,477	2,471	2,522	2,489

Враховуючи те, що енергетичний ефект реакції (3.14) співмірний з енергетичним ефектом реакції (3.11), загальна схема катодного відновлення хлоридних монозаміщених аквакомплексів нікелю(II) може мати лімітуючу стадію або як дисоціацію вихідних комплексів  $[Ni^{2+}(H_2O)_5(Cl^-)]$ , або як дисоціацію перехідних часток  $[Ni^+(H_2O)_5(Cl^-)]^*$ .

Перший варіант:



Другий варіант:



На рис. 3.6 наведені структури вихідної частинки, перехідної частинки і інтермедіату.

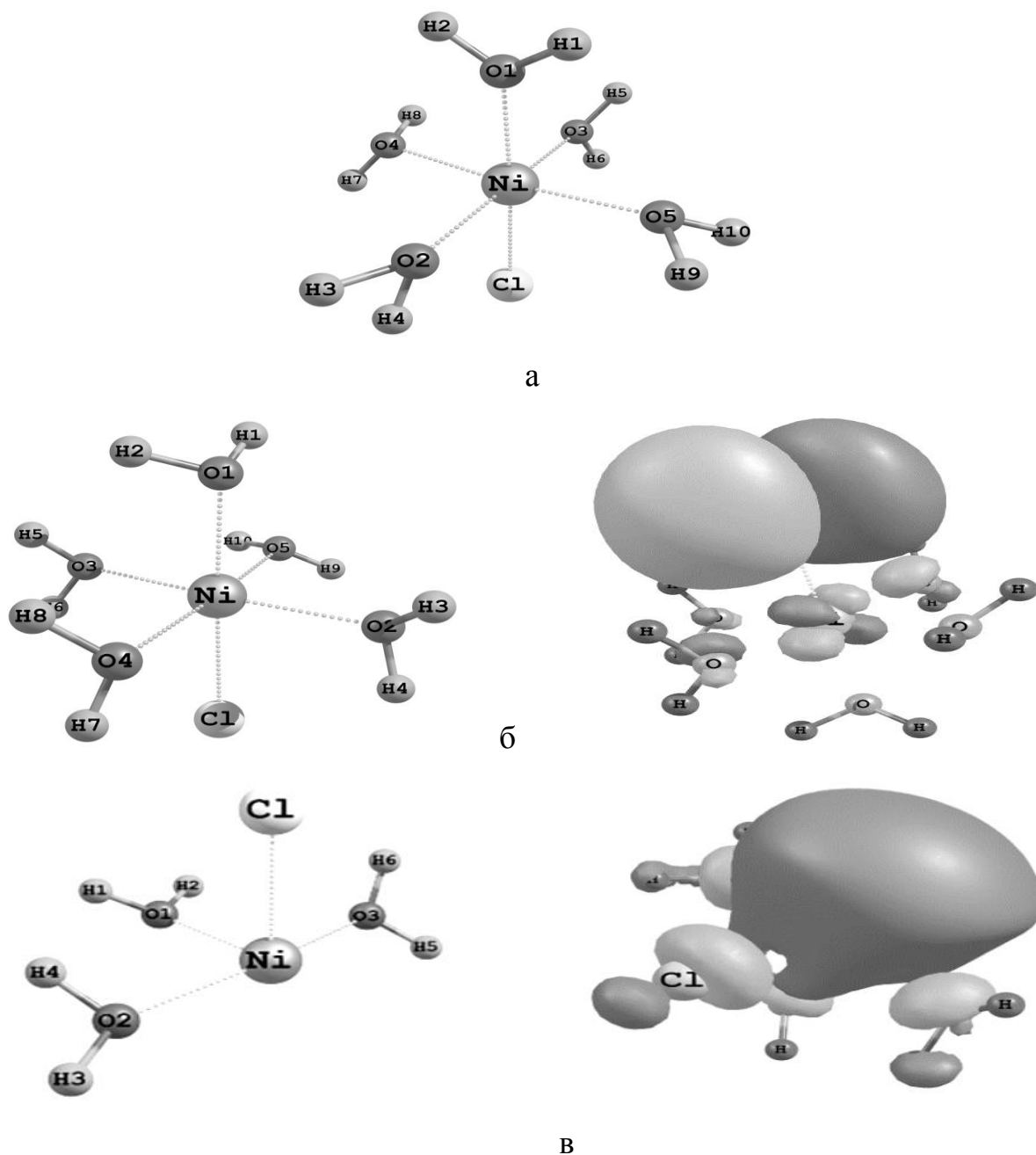


Рис. 3.6. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl})]^*$  (б) і інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl})]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

3.2.3 Аніони F<sup>-</sup>

При введенні флуорид-аніонів до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів нікелю гексалігандні  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$  і пенталігандні  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]$  форми стають енергетично майже рівноцінними (рис.3.7).

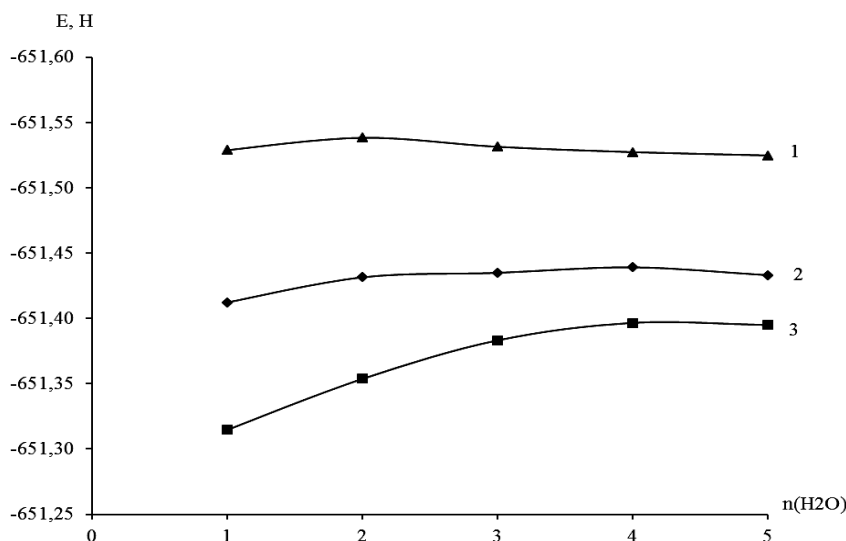
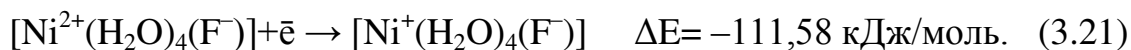
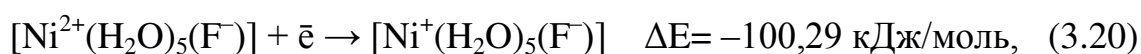


Рис. 3.7. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{F}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

Енергія переходу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)] \rightarrow [\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)] + \text{H}_2\text{O}$  становить всього  $-4,46$  кДж/моль, що співмірно з енергією теплового руху молекул за стандартних умов.

Таким чином, в схемах можливих електрохімічних реакцій у флуоридних розчинах у якості вихідних структур потрібно одночасно розглядати і комплекси  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$  і комплекси  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]$ . Внесення на їх вакантні орбіталі зовнішнього електрона супроводжується наступними енергетичними ефектами



Очевидно, що маршрут (3.21) не має явної переваги над маршрутом (3.20).

В табл. 3.7 наведено розподіл заряду у відповідних комплексних структурах, а в табл. 3.8 – між'ядерні відстані в них між центральним атомом і донорним атомом лігандів.

Таблиця 3.7

**Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерах**

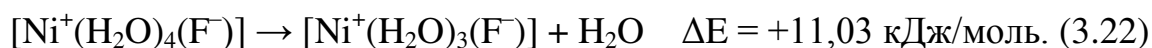


Елемент структури	$z = +2, n = 5$	$z = +2, n = 4$	$z = +1, n = 5$	$z = +1, n = 4$	$z = +1, n = 3$	$z = 0, n = 4$	$z = 0, n = 3$
Ni	+1,607	+1,464	+1,223	+1,009	+0,457	+0,365	-0,026
H <sub>2</sub> O	+0,018	+0,048	+0,008	-0,151	+0,168	-0,218	-0,074
H <sub>2</sub> O	+0,043	+0,048	-0,005	-0,128	+0,064	-0,238	-0,041
H <sub>2</sub> O	+0,018	+0,057	-0,265	-0,035	-0,004	-0,091	-0,168
H <sub>2</sub> O	+0,012	+0,041	-0,264	-0,003	–	-0,102	–
H <sub>2</sub> O	+0,008	–	-0,023	–	–	–	–
F <sup>-</sup>	-0,706	-0,658	-0,674	-0,692	-0,685	-0,716	-0,709
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	+0,099	+0,194	-0,549	-0,317	+0,228	-0,649	-0,283

Якщо у вихідних комплексах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]$  і  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$  молекули води мають помітний позитивний заряд ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = +0,194$  і  $+0,099$  відповідно), що сприяє контакту цих комплексів з негативно зарядженим катодом, то в перехідних частинках  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]^*$  і  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]^*$  вони набувають негативного заряду:  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = -0,317$  і  $-0,549$  відповідно.

З урахуванням заряду флуорид-аніонів, сумарний заряд лігандів внутрішньої координаційної сфери частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]^*$  і  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]^*$  стає рівним  $-1,009$  і  $-1,223$  відповідно. Це призведе до їх відштовхування катодом і, як наслідок, – до унеможливлення прийому другого електрону.

Для забезпечення перебігу електрохімічної реакції  $\text{Ni}^+ + \bar{e} = \text{Ni}^0$  необхідно реорганізувати внутрішню координаційну сферу перехідної частинки зменшивши її координаційне число, однак відщеплення молекули води потребує помітної енергії:



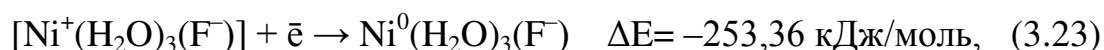
Таблиця 3.8

**Між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Ni}^{z+}$  та донорними атомами лігандів в кластері  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{F}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$**

№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +2,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 4$	$z = 0,$ $n = 3$
O1	H <sub>2</sub> O	2,075	2,016	2,045	2,038	2,086	2,170
O2	H <sub>2</sub> O	2,083	2,002	2,013	1,983	2,286	2,059
O3	H <sub>2</sub> O	2,083	2,007	2,030	2,117	2,088	2,092
O4	H <sub>2</sub> O	2,111	1,993	2,024	–	2,036	–
O5	H <sub>2</sub> O	2,107	–	–	–	–	–
6	F <sup>-</sup>	1,940	1,944	1,961	1,995	2,069	2,071

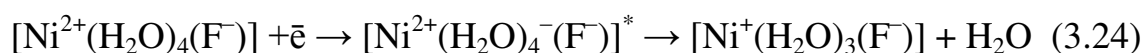
З табл. 3.7 та рис. 3.8 видно, що в комплексі  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^-)]$  молекули води знову набувають необхідного позитивного заряду ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = +0,228$ ), а внесений електрон практично повністю локалізується на центральному атомі ( $q(\text{Ni}) = +0,457$ ). Незважаючи на витрати енергії для проходження реакції дисоціації (3.22), інтермедіатом процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  у флуоридних розчинах слід вважати комплекси  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^-)]$ .

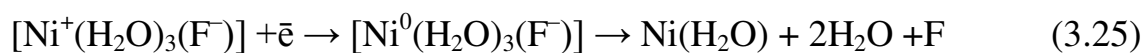
Вони легко реалізують свою здатність до прийому електрона



і перетворюються у структуру, готову до швидкого розпаду завдяки появі негативного заряду не лише на лігандах, а і на центральному атомі (табл.3.7).

Виходячи з наведеного можна скласти ймовірну схему реакції  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  для флуоридних розчинів





На рис. 3.8 наведено структури вихідної частинки, перехідної частинки та інтермедіату.

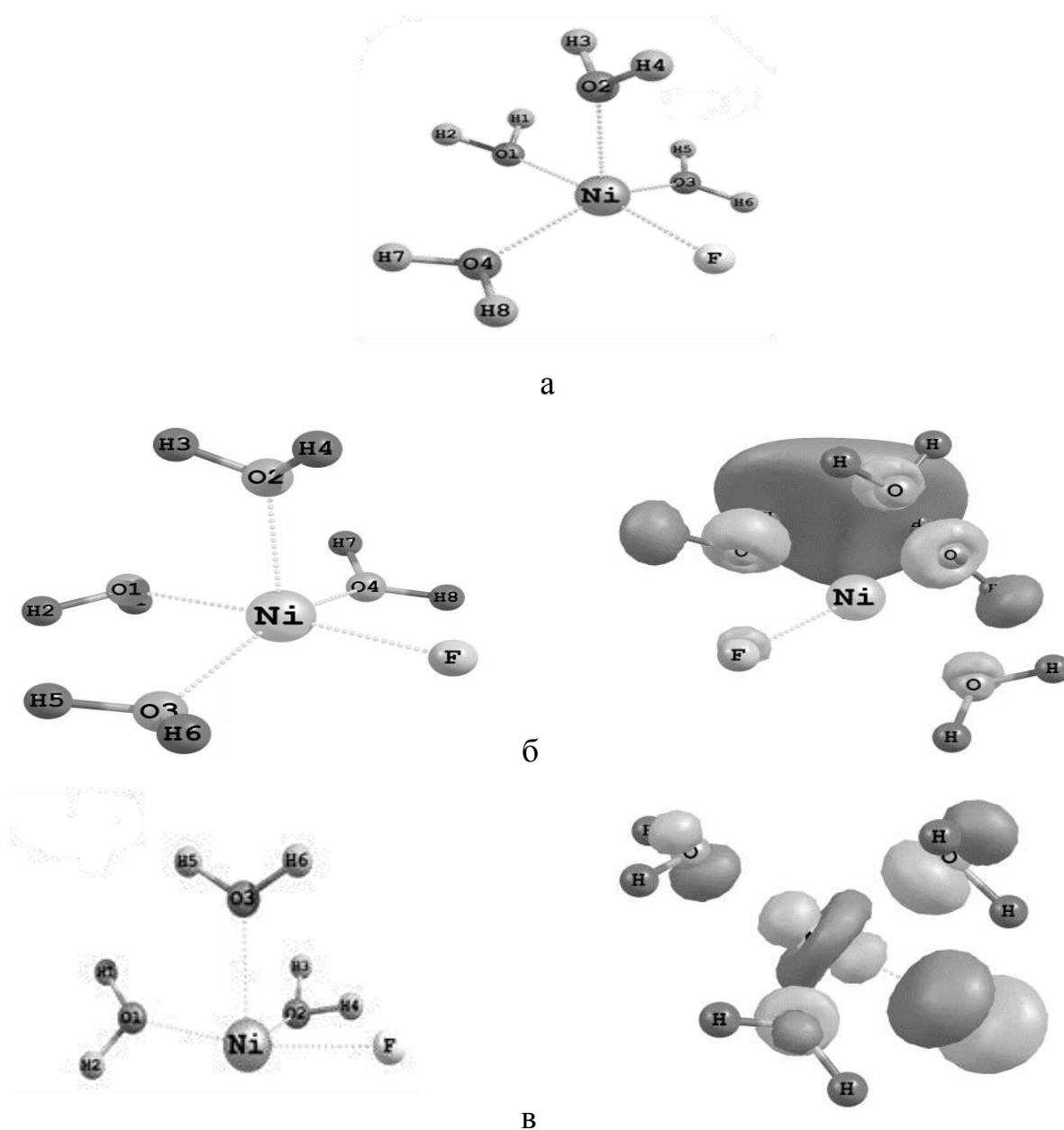


Рис. 3.8. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)]^*$  (б) і інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^-)]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

### 3.2.4 Молекули NH<sub>3</sub>

Як видно з рис. 3.9, заміщення молекули води в гексааквакомплексах нікелю(II) на молекулу аміаку не зменшує суттєво енергетичну вигідність часток з координаційним числом 6. Тому вони можуть розглядатися у якості вихідних.

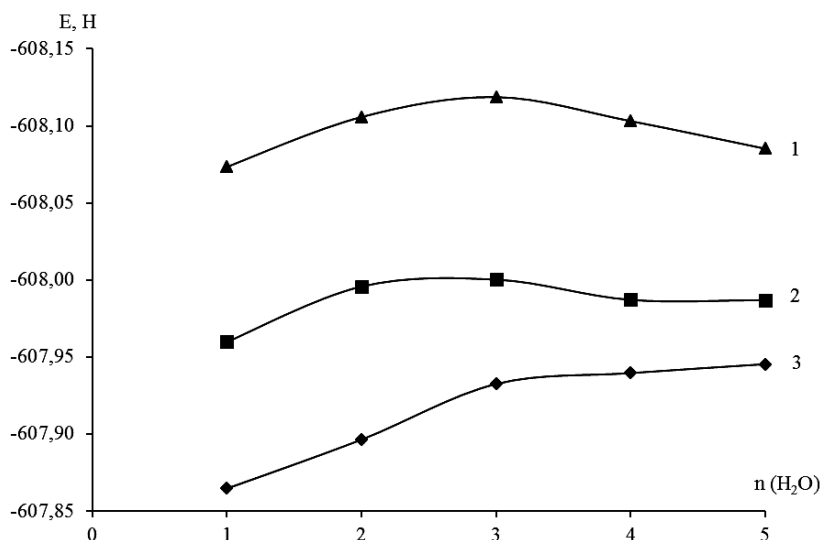


Рис. 3.9. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NH}_3)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

При цьому загальна структура комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  і  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]$  є дуже подібною: між'ядерні відстані Ni–O і Ni–N мають усереднено близькі значення (табл. 3.10 і табл. 3.2); зберігається і характер розподілу заряду на молекулах води і атомах нікелю (табл. 3.9 і табл. 3.1).

Внесення електрону у комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]$  має схожі з однорідними аквакомплексами наслідки:  $q(\text{Ni})$  зменшується з +1,758 лише до +1,336, що дозволяє розглядати незмінною і рівною +2 ступінь окислення нікелю (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

## Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерних структурах



Елемент структури	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$
Ni	+1,758	+1,336	+0,996	+0,602	-0,244
H <sub>2</sub> O	+0,071	-0,049	-0,036	+0,085	+0,057
H <sub>2</sub> O	+0,022	-0,038	+0,009	+0,121	+0,045
H <sub>2</sub> O	+0,014	-0,081	+0,017	+0,082	+0,05
H <sub>2</sub> O	+0,041	-0,135	-0,09	-	-
H <sub>2</sub> O	+0,043	-0,015	-	-	-
NH <sub>3</sub>	+0,051	-0,018	+0,096	+0,11	+0,092
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	+0,191	-0,318	-0,092	+0,288	+0,152

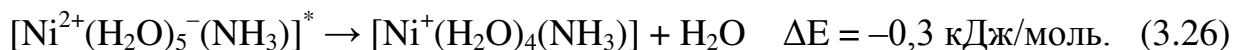
Таблиця 3.10

Між'ядерні відстані (Å) між Ni<sup>z+</sup> та донорними атомами лігандів в

№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$
O1	H <sub>2</sub> O	2,059	2,097	2,013	2,040	2,048
O2	H <sub>2</sub> O	2,066	2,061	2,071	1,987	2,325
O3	H <sub>2</sub> O	2,077	2,118	2,027	2,002	2,289
O4	H <sub>2</sub> O	2,070	2,088	2,034	-	-
O5	H <sub>2</sub> O	2,062	2,063	-	-	-
N6	NH <sub>3</sub>	2,059	2,063	2,057	2,045	2,024

Локалізований на молекулах води заряд з позитивного набуває негативного значення  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = -0,318$ . Це створюватиме бар'єр для переносу слідуєчого електрону з катоду на проміжну частинку  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5^-(\text{NH}_3)]^*$ .

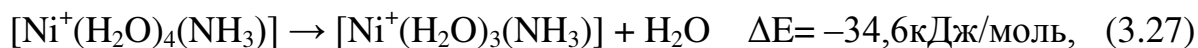
Однак, на відміну від частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*}$ , перехід яких у інтермедіат потребує помітних витрат енергії на етапі відщеплення першої молекули води (17,06 кДж/моль), дисоціація  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^*$  перебігає легко:



В утвореному комплексі  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)]$  електрон з молекул води переміщується на орбіталь нікелю (рис. 3.10). Тут  $q(\text{Ni})$  стає меншим за одиницю, а  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$  набуває незначного, але позитивного значення (табл. 3.9).

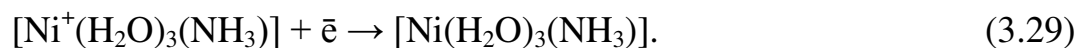
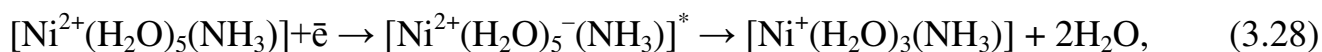
Цей комплекс у принципі може розглядатись у якості інтермедіата, проте ще кращими параметрами характеризується чотирьох лігандна структура. Тут  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$  збільшується до +0,288, а  $q(\text{Ni})$  стає рівним +0,602.

Утворення вказаного комплексу супроводжується виділенням значної кількості енергії

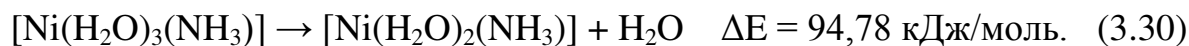


і тому перебігатиме самовільно.

Враховуючи викладене, можна скласти наступну загальну схему процесу електровідновлення монозаміщених аміакатних комплексів нікелю:



Продукт реакції – формально нульвалентні комплекси  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]$  є термодинамічно стійким утворенням. Відщиплення від них навіть однієї молекули води потребує великої порції енергії:



Таким чином, будівельним матеріалом у процесі електрокристалізації нікелю з аміакатних розчинів повинні бути тетралігандні комплекси вказаного складу.

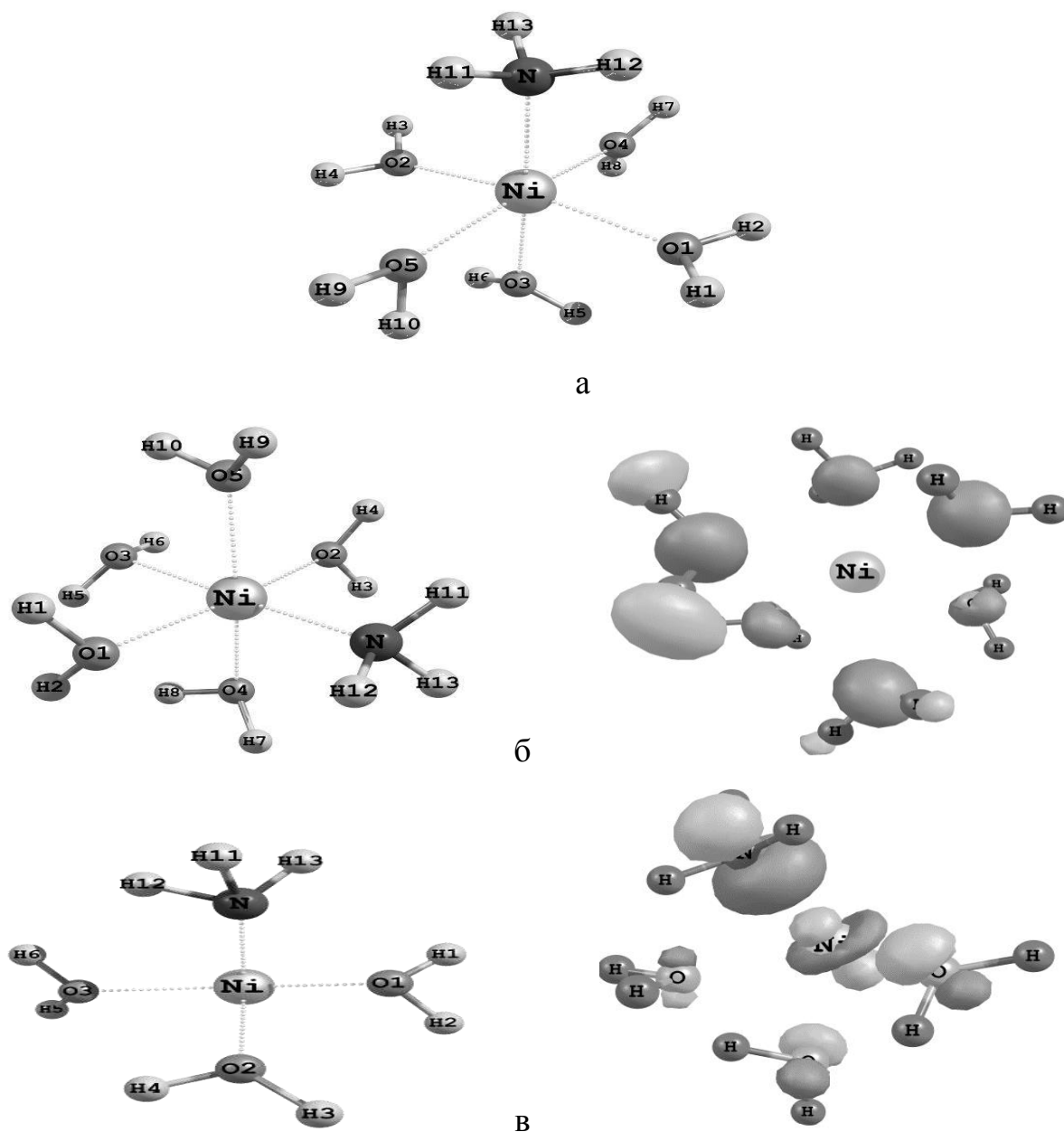


Рис. 3.10. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^*$  (б) і інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

### 3.3 Система $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}$ -органічні ліганди

#### 3.3.1 Акрилова кислота

Співставлення енергетики оптимізованих кластерів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ak}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  (рис.3. 11) дозволяє обрати в якості вихідної структури октаедричний комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$ .

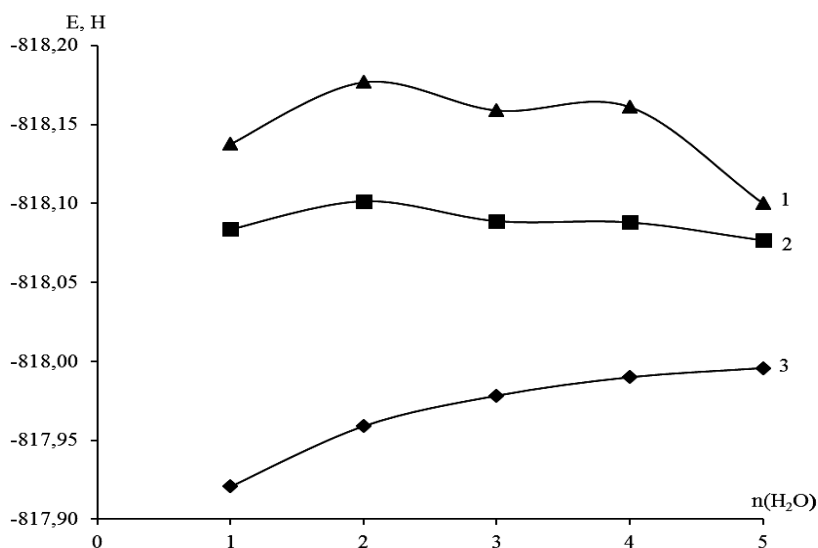
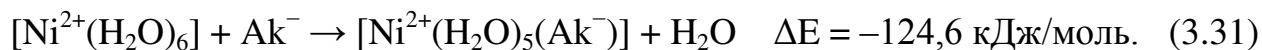
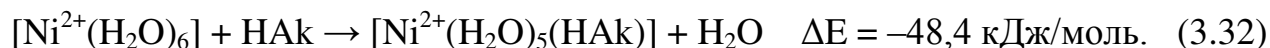


Рис. 3.11. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ak}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

При його утворенні з гексааквакомплексу нікелю виділяється значна кількість енергії.



В принципі, іони нікелю можуть утримувати у внутрішній координаційній сфері і молекулярну форму акрилової кислоти:



Однак превалюючою структурою при рН 3÷4 (кислотність типових електролітів нікелювання) будуть комплекси нікелю з акрилат-іонами.

Внесення першого електрона на зовнішню незаняту орбіталь акрилатного комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$  призводить до таких трансформацій: три молекули води залишають внутрішню координаційну сферу і переходять в сольватну оболонку комплексу (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

**Між'ядерні відстані (Å) між  $\text{Ni}^{z+}$  та донорними атомами лігандів в кластері  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ac}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$**

№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 2$	$z = 0,$ $n = 2$ σ – комплекс	$z = 0,$ $n = 2$ π – комплекс
O1	H <sub>2</sub> O	2,046	–	–	–
O2	H <sub>2</sub> O	2,043	–	–	–
O3	H <sub>2</sub> O	2,079	–	–	1,983
O4	H <sub>2</sub> O	2,058	2,027	2,063	–
O5	H <sub>2</sub> O	2,043	1,978	2,071	2,023
O6	CH <sub>2</sub> =CH–COO <sup>–</sup>	2,032	1,886	2,103	2,026
O7	CH <sub>2</sub> =CH–COO <sup>–</sup>	–	–	2,112	–
C3	CH <sub>2</sub> =CH–COO <sup>–</sup>	–	–	–	2,011

Зв'язок з карбоксильним киснем акрилат-іона зміцнюється (відстань Ni–O зменшується з 2,032 Å до 1,886 Å) дещо збільшується також енергія зв'язку з однією з присутніх в якості лігандів молекулою води.

Аналіз розподілу електронної густини в перехідній структурі  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^{2-})]^*$ , яка зберігає геометрію вихідного комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ , вказує на локалізацію внесеного в нього електрона на вінільному фрагменті акрилат-іона (рис. 3.12, табл. 3.12).

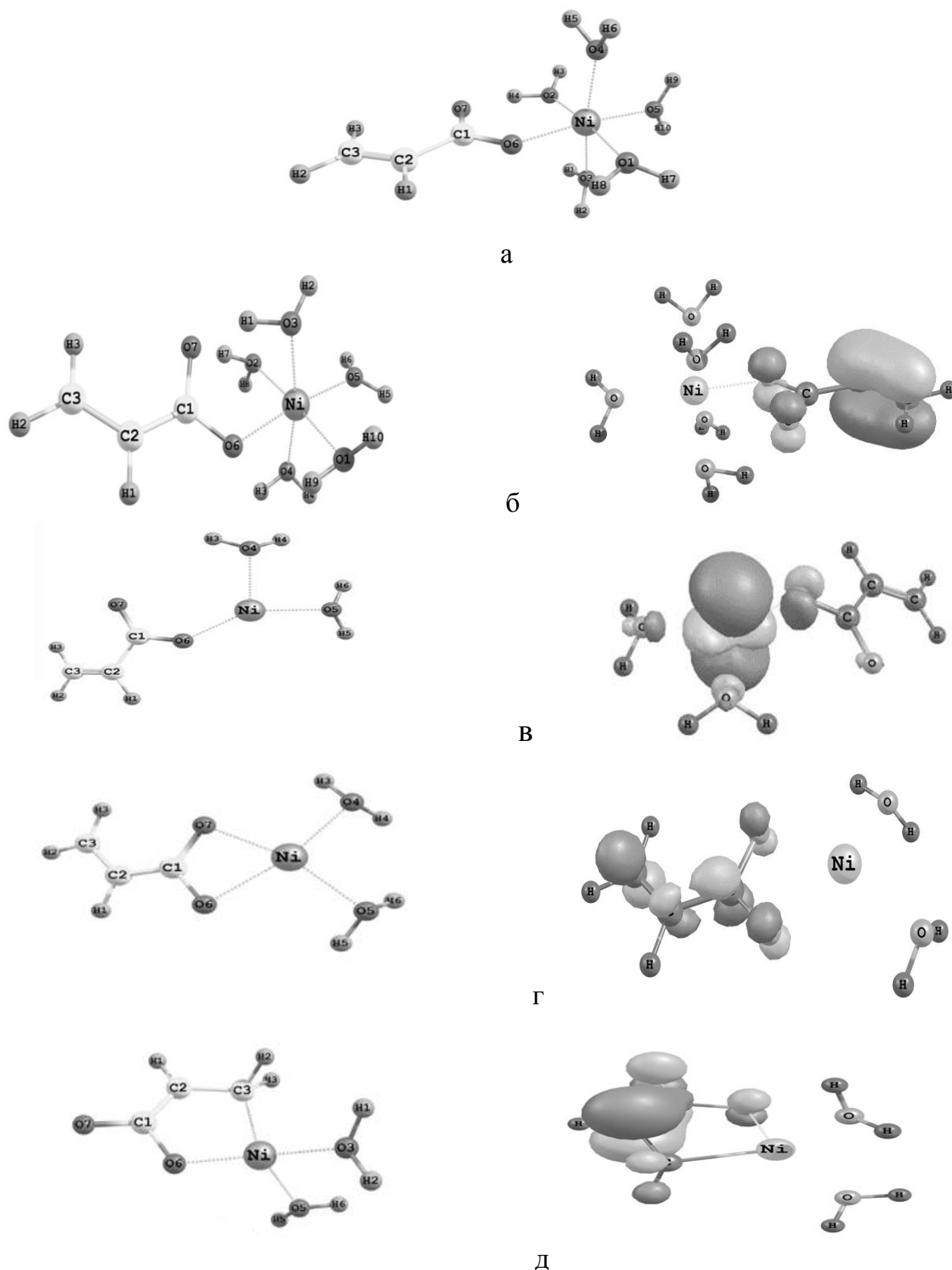


Рис. 3.12. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$  (а); перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^*$  (б); інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  (в); продуктів:  $\Gamma$  –  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2\sigma-(\text{Ak}^-)]$ ,  $\Delta$  –  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2\pi-(\text{Ak}^-)]$ . У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

Таблиця 3.12

## Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерах



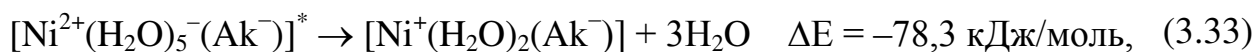
Елемент структури	$z = +2,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 5$	$z = +1,$ $n = 2$	$z = 0,$ $n = 2$ $\sigma$ – комплекс	$z = 0,$ $n = 2$ $\pi$ – комплекс
Ni	+1,650	+1,473	+0,645	+0,515	+1,159
H <sub>2</sub> O	+0,029	-0,055	+0,053	-0,007	+0,083
H <sub>2</sub> O	+0,022	-0,064	+0,056	-0,008	+0,084
H <sub>2</sub> O	-0,016	+0,025	–	–	–
H <sub>2</sub> O	-0,015	+0,015	–	–	–
H <sub>2</sub> O	-0,014	+0,032	–	–	–
$q(\text{Ak}^-)$	-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

Величини зарядів на центральних атомах дещо змінюються в залежності від мультиплетності, однак очевидним є той факт, що заряд на нікелі в перехідному комплексі (+1,473) близький до відповідної величини (+1,650) в комплексі  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$ .

Розгляд енергетики оптимізованих кластерів, в яких іони  $\text{Ni}^+$  реалізують різні значення координаційного числа, дозволив виявити стійкий інтермедіат-комплекс  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$ . Відщеплення при його формуванні трьох молекул води дає можливість електрону зайняти одну з орбіталей іона  $\text{Ni}^{2+}$ , і, тим самим, – перевести його у відновлену форму  $\text{Ni}^+$  (рис. 3.12).

Заряд центрального атома утвореного інтермедіата  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  зменшується до +0,645 (табл. 3.12), а заряд, локалізований на акрилат -іоні стає рівним -0,754.

Процес реорганізації внутрішньої координаційної сфери частково відновлених комплексів нікелю супроводжується додатковим виділенням енергії:



і тому повинен протікати відносно швидко. Як і у випадку неорганічних лігандів гальмуватиме дисоціацію перехідних часток відщеплення першої молекули води ( $\Delta E = +15,01$  кДж/моль). Перенесення другого електрона на інтермедіат  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$ , як виявилось, здійснюється за сценарієм перенесення першого електрона. Тут також спостерігається його локалізація не на орбіталях нікелю, а на вінільному фрагменті акрилат-іонів (табл. 3.12). Відмінність полягає лише в тому, що розгляд структур з меншим координаційним числом нікелю не виявило більш вигідних щодо  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  варіантів.

У той же час при переборі різних варіантів реалізації структури  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$  ми виявили, що притягнення негативно зарядженого вінільного радикала до позитивно зарядженого атому нікелю замикає п'ятичленний цикл, в якому акрилат-іон проявляє бідентантність (табл. 3.11, рисунок 3.12, структура д).

Характер розподілу зарядів у цій структурі вказує на формування  $\pi$ -комплексів хелатного типу. За рахунок  $d\pi$ - $rp\pi$  взаємодії атомів нікелю з акрилат-іоном заряд на  $\text{Ni}^0$  збільшується до  $+1,159$ , а на лігандах  $\text{Ak}^-$  до  $-2,326$  (табл. 3.12).

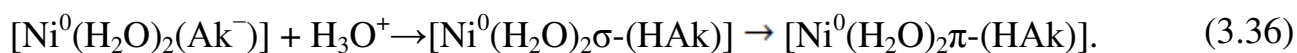
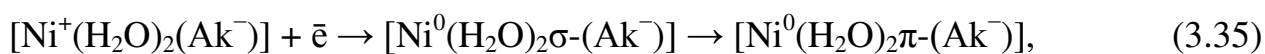
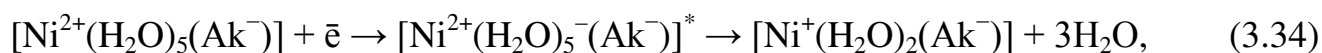
Співставлення енергії утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -комплексів ( $-90,0$  кДж/моль для  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2\sigma\text{-(Ak}^-)]$  и  $-107,1$  кДж/моль для  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2\pi\text{-(Ak)}]$  вказує на те, що перший буде виконувати роль проміжної форми, а другий – являється остаточним продуктом двохелектронного відновлення комплексів  $\text{Ni}^{2+}$ . Оскільки, крім комплексів  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ak}^-)]$ , у якості стабільних структур виявлені і комплекси  $\text{Ni}^0$  з молекулярною формою НАк з  $\sigma$ - та  $\pi$ -координацією (табл. 3.13), вони також можуть входити до складу продукта відновлення комплексів  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таблиця 3.13

**Між'ядерні відстані (Å) між Ni<sup>0</sup> та донорними атомами лігандів в  
комплексі [Ni<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> HAc]**

№ атома	Ліганд	σ – комплекс	π – комплекс
O4	H <sub>2</sub> O	2,001	2,009
O5	H <sub>2</sub> O	2,049	1,984
O6	CH <sub>2</sub> =CH-COOH	2,064	2,030
O7	CH <sub>2</sub> =CH-COOH	2,228	–
C3	CH <sub>2</sub> =CH-COOH	–	2,020

Співставлення енергетики усіх означених структур дозволило скласти загальну схему процесу електровідновлення іонів Ni<sup>2+</sup> у присутності акрилової кислоти:



Очевидно, що вплив зовнішніх факторів, що реалізуються при електроосадженні нікелю у присутності акрилової кислоти, буде змінювати співвідношення зазначених форм і, тим самим, впливати на характер формуємої фази металу.

### 3.3.2 Пропіонова кислота

Як видно з енергетичної діаграми рис. 3.13 введення аніонів пропіонової кислоти до складу аквакомплексу  $\text{Ni}^{2+}$  настільки зменшує енергію пенталігандних частинок, що вони стають домінуючою формою.

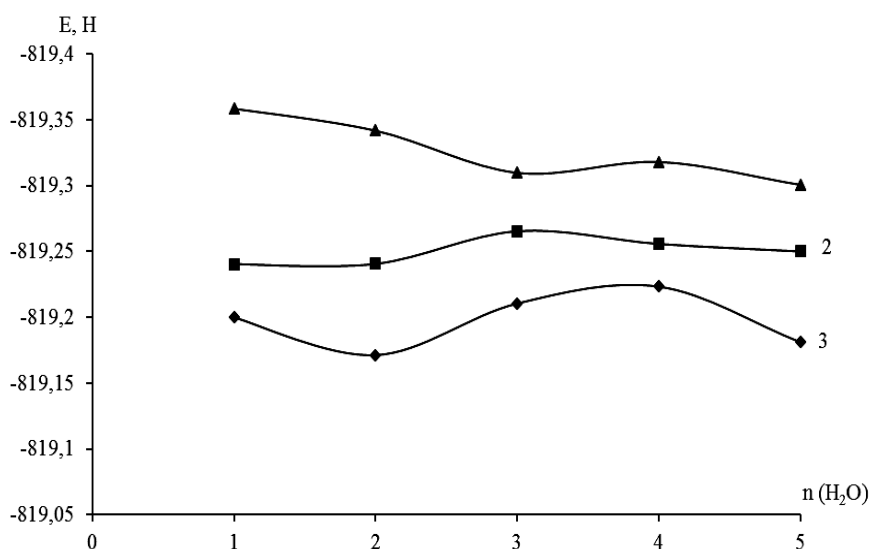


Рис. 3.13. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Pr}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

Так, енергія комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Pr}^-]$  на 33,61 кДж/моль більша відносно комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pr}^-]$ , а для комплексів з n = 5 і n = 4 ця різниця досягає аж – 111,06 кДж/моль.

Характерно, що зменшення координаційного числа енергетично вигідної форми аквакомплексів  $\text{Ni}^{2+}$  під впливом пропіонат-аніонів не є наслідком бідентантності карбоксильної групи. На рис. 3.15 представлена загальна структура комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pr}^-]$ , а в табл. 3.14 – між'ядерні відстані між центральним атомом та атомами кисню лігандів.

Таблиця 3.14

**Між'ядерні відстані (Å) між  $Ni^{Z+}$  та донорними атомами лігандів в  
кластері  $[Ni^{Z+}(H_2O)_n(Pr^-)](H_2O)_{4-n}$**

№ атома	Ліганд	$z = +2,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 1$
O1	H <sub>2</sub> O	2,000	2,117	2,048	2,082	2,104
O2	H <sub>2</sub> O	2,004	2,129	2,023	2,234	–
O3	H <sub>2</sub> O	2,025	2,095	2,059	2,204	–
O4	H <sub>2</sub> O	1,993	2,088	–	–	–
O5	H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–
O6	CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> –COO <sup>–</sup>	3,320	2,022	2,017	1,912	2,048
O7	CH <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> –COO <sup>–</sup>	2,008	3,406	2,036	4,138	3,307

Розподіл заряду у вихідній  $[Ni^{2+}(H_2O)_4(Pr^-)]$  структурі (табл. 3.15) має вигляд, схожий до монозаміщених неорганічними аніонами аквакомплексів  $Ni^{2+}$  (розділи 3.2.1–3.2.3).

Таблиця 3.15

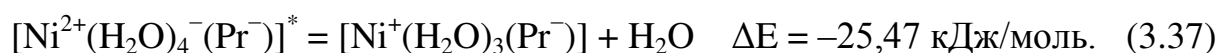
**Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерних структурах**



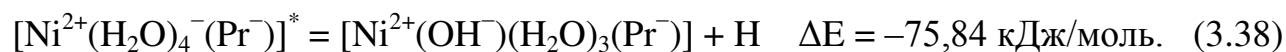
Елемент структури	$z = +2,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 4$	$z = +1,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 3$	$z = 0,$ $n = 1$
Ni	+1,526	+1,309	+1,318	+0,507	–0,247
H <sub>2</sub> O	+0,015	–0,108	–0,040	–0,021	+0,038
H <sub>2</sub> O	+0,049	–0,102	+0,128	–0,102	–
H <sub>2</sub> O	+0,015	–0,108	–0,06	+0,226	–
H <sub>2</sub> O	+0,041	–0,109	–	–	–
H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–
Pr <sup>–</sup>	–0,646	–0,882	–1,346	–1,610	–0,791
$\Sigma q(H_2O)$	+0,120	–0,427	+0,028	+0,103	+0,038

При внесенні електрону в  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]$  спостерігається його акцептування молекулами води: сумарний заряд на них  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$  змінюється з +0,120 до -0,427. Для локалізації електрона на іоні нікелю потрібно видаляти одну молекулу води з внутрішньої координаційної сфери перехідної частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]^*$ .

Даний процес на відміну від монозаміщених неорганічних аквакомплексів нікелю є енергетично вигідним



Однак не менш вигідним залишається і процес відновлення внутрішньосферних молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в перехідних частинках:

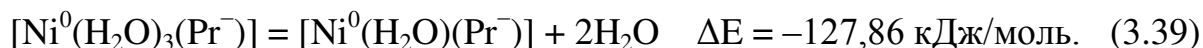


Вочевидь ці реакції будуть конкурувати між собою.

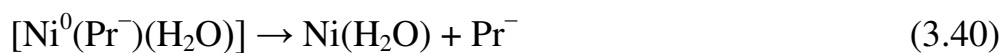
В інтермедіаті  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$ , що утворюється внаслідок дисоціації перехідної частинки, координаційне число залишається рівним 5 (табл. 3.14, рис. 3.15). Тут активізується другий атом кисню карбоксильної групи і вона стає бідентатною.

Однак, при внесенні до інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$  слідуючого електрону пропіонат-аніон знову стає монодентатним (табл. 3.14).

Утворена структура  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$  нестійка і буде швидко розпадатись до білігандного комплексу з виділенням значної кількості енергії



Так як у білігандному агрегаті  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{Pr}^-)]$  заряд атомів нікелю і пропіонат-іонів однаково негативний (табл. 3.15), він в свою чергу здатен повністю розпадатися на складові компоненти:



Тобто кінцевим продуктом електровідновлення пропіонатних комплексів будуть моногідратовані атоми нікелю.

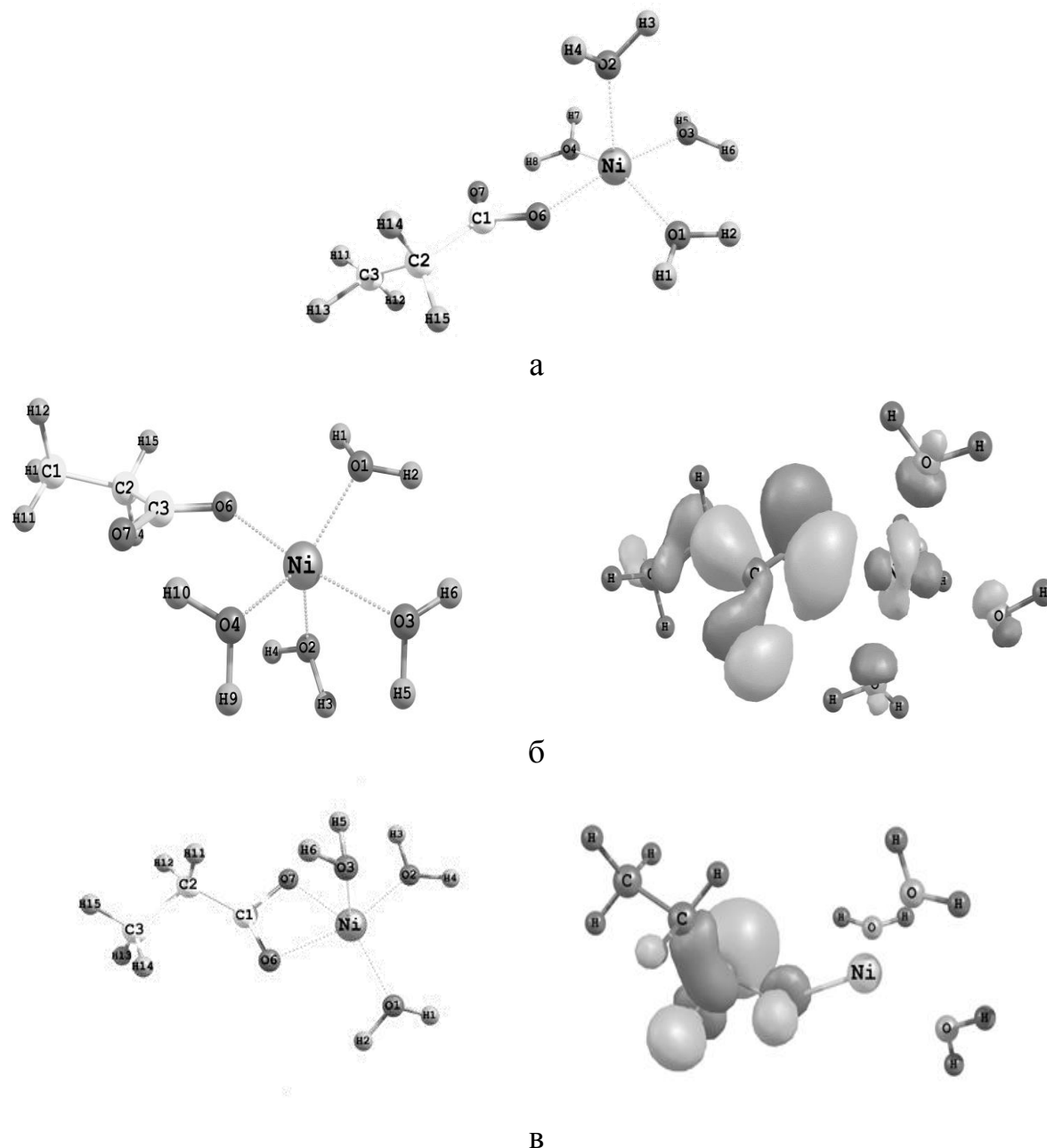


Рис. 3.14. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]^*$  (б) і інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

### 3.3.3 Гліцин

Молекула гліцину має дві функціональні групи  $-\text{NH}_2$  і  $-\text{COOH}$ , кожна з яких здатна приймати участь у донорно-акцепторній взаємодії з іонами  $\text{Ni}^{2+}$ .

Виходячи з інтервалу робочої зони рН типових електролітів нікелювання можна вважати, що карбоксильна група буде іонізованою і саме вона прийматиме участь у комплексоутворенні.

Тому нами були розглянуті комплекси нікелю, у яких гліцин координується з центральним атомом карбоксильною групою.

На рис. 3.15 наведена енергетична діаграма кластерів  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Gly}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$ , в табл. 3.16 – розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерних структурах, а в табл. 3.17 – між'ядерні відстані між  $\text{Ni}^{2+}$  та донорними атомами лігандів в комплексі.

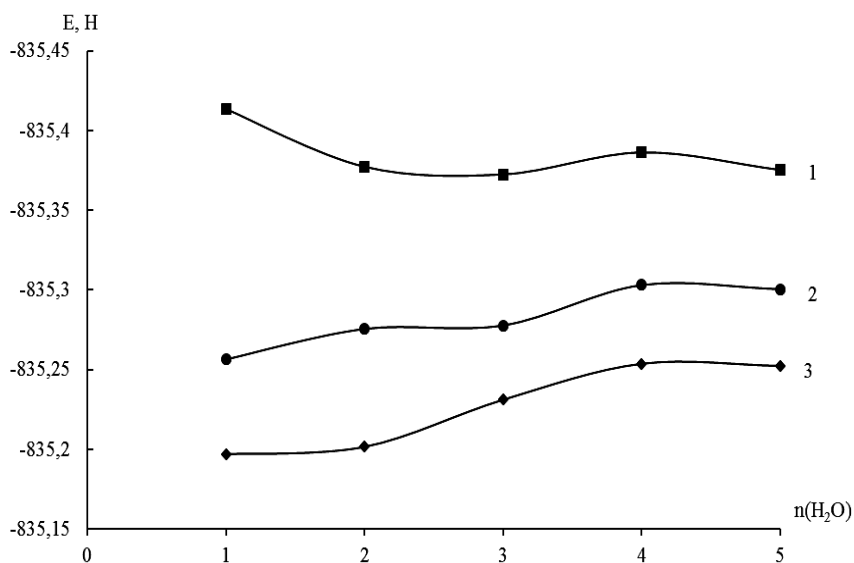


Рис. 3.15. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Gly}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

Як видно з цього рисунка, практично рівноцінними вихідними структурами є комплекси  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Gly}^-)]$  і  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Gly}^-)]$ . Різниця їх енергій складає всього  $-3,67$  кДж/моль, що близько до теплового руху молекул за стандартних умов.

Таблиця 3.16

## Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерних структурах



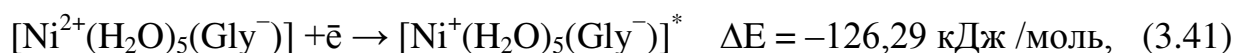
Елемент структури	$z = +2, n = 5$	$z = +2, n = 4$	$z = +1, n = 5$	$z = +1, n = 4$	$z = 0, n = 4$	$z = 0, n = 1$
Ni	+1,660	+1,549	+1,414	+1,372	+0,325	+0,208
H <sub>2</sub> O	+0,012	+0,049	+0,027	-0,045	+0,033	+0,016
H <sub>2</sub> O	-0,004	+0,042	+0,021	-0,053	+0,021	-
H <sub>2</sub> O	+0,028	+0,043	-0,082	-0,023	+0,026	-
H <sub>2</sub> O	+0,030	+0,046	-0,075	-0,016	+0,021	-
H <sub>2</sub> O	+0,022	-	+0,021	-	-	-
Gly <sup>-</sup>	-0,748	-0,729	-1,326	-1,235	-1,426	-1,224
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	+0,088	+0,180	-0,088	-0,137	+0,101	+0,016

Таблиця 3.17

Між'ядерні відстані (Å) між Ni<sup>z+</sup> та донорними атомами лігандів в

№ атома	Ліганд	$z = +2, n = 5$	$z = +2, n = 4$	$z = +1, n = 5$	$z = +1, n = 4$	$z = 0, n = 4$	$z = 0, n = 1$
O1	H <sub>2</sub> O	2,004	2,025	1,991	1,946	2,119	2,121
O2	H <sub>2</sub> O	2,054	2,052	1,970	2,112	2,055	3,940
O3	H <sub>2</sub> O	2,522	2,029	1,985	2,053	2,127	3,833
O4	H <sub>2</sub> O	2,362	2,040	1,628	2,082	2,217	3,961
O5	H <sub>2</sub> O	2,738	3,787	1,843	3,788	4,167	3,017
O6	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup>	2,256	1,999	1,433	1,999	2,045	2,103
O7	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COO <sup>-</sup>	3,9848	3,390	3,448	3,271	3,1205	3,431

При внесенні електрона до цих комплексів спостерігаються наступні енергетичні ефекти

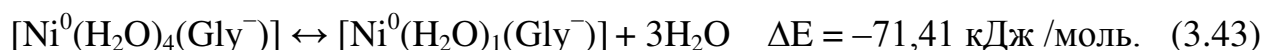




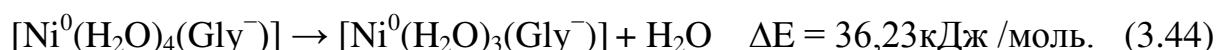
Наведене вказує на вірогідність протікання обох реакцій.

У вихідному комплексі  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Gly}^-)]$  (табл. 3.16) заряд на молекулах води має позитивне значення ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = +0,088$ ), а в перехідній частинці він набуває негативного значення ( $\Sigma q(\text{H}_2\text{O}) = -0,088$ ). З урахуванням заряду гліцин-іону, загальний заряд внутрішньої координаційної сфери дорівнює  $-1,414$ . Інтермедіатом згідно даних, представлених на рис. 3.15, слід вважати комплекс  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Gly}^-)]$ .

Внесений електрон до інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Gly}^-)]$  практично повністю локалізується на центральному атомі. Про це свідчить заряд на центральному атомі:  $q(\text{Ni}) = +0,325$ . Отримана частинка  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Gly}^-)]$  розкладатиметься до комплексу  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_1(\text{Gly}^-)]$  з виділенням енергії:



Однак процес (3.43) у значній мірі гальмуватиметься стадією відщеплення першої молекули води



Термодинамічна стабільність структур з атомами нікелю у нульовій ступені окиснення, які містять у своєму складі гліцин, вказує на можливість включення цієї речовини до металевого осаду.

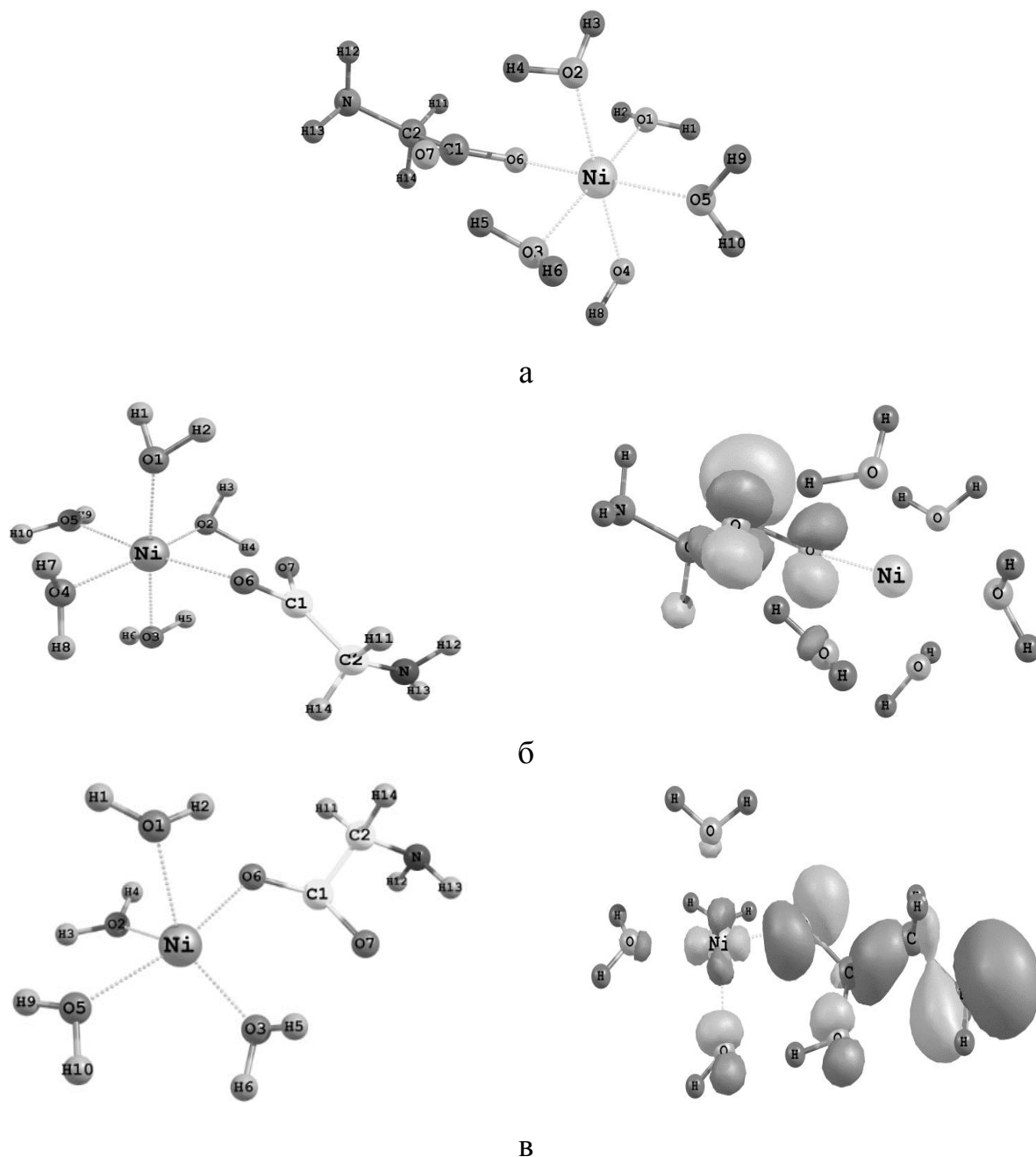


Рис. 3.16. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Gly}^-)]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Gly}^-)]^*$  (б) і інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Gly}^-)]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

### 3.3.4 Цистеїн

Цистеїн у своєму складі має три функціональні групи:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , кожна з яких може взаємодіяти з іонами  $\text{Ni}^{2+}$ .

Нами були розглянуті комплекси нікелю з координацією цистеїну аміно- та меркаптогрупами, виходячи з результатів спектрофотометричних досліджень (розділ 2).

На рис. 3.17 приведена енергетична діаграма  $[\text{Ni}^{Z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cys}^{2-})](\text{H}_2\text{O})_{4-n}$ , в табл. 3.18 – розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах, а в табл. 3.19 – між'ядерні відстані між  $\text{Ni}^{Z+}$  та донорними атомами лігандів в комплексі  $[\text{Ni}^{Z+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cys}^{2-})]$ .

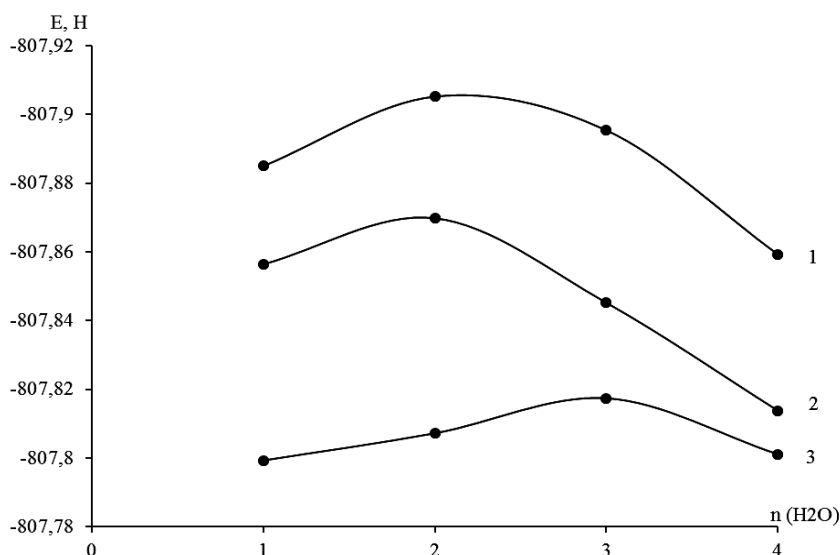


Рис. 3.17. Залежність енергії кластерів  $[\text{Ni}^{Z+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Cys}^{2-})](\text{H}_2\text{O})_{4-n}$  від кількості молекул води у внутрішній координаційній сфері (n): 1 – z = 0; 2 – z = 1; 3 – z = 2

Як видно з цього рисунку, домінуючою серед можливих варіантів вихідною структурою є комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]$ .

Таблиця 3.18

## Розподіл зарядів на атомах нікелю та лігандах в кластерних структурах



Елемент структури	$z = +2, n = 4$	$z = +2, n = 3$	$z = +1, n = 4$	$z = +1, n = 3$	$z = +1, n = 2$	$z = 0, n = 2$
Ni	+1,347	+1,335	1,113	+1,237	+1,155	+0,323
H <sub>2</sub> O	+0,116	+0,123	+0,127	+0,126	+0,142	+0,086
H <sub>2</sub> O	+0,127	+0,144	+0,115	+0,147	+0,182	+0,107
H <sub>2</sub> O	+0,152	+0,138	+0,121	+0,101	–	–
H <sub>2</sub> O	+0,033	–	+0,146	–	–	–
Cys <sup>2-</sup>	-1,742	-1,740	-2,622	-2,611	-2,479	-2,516
Σ q(H <sub>2</sub> O)	+0,395	+0,405	+0,509	+0,374	+0,324	+0,193

Таблиця 3.19

Між'ядерні відстані (Å) між Ni<sup>z+</sup> та донорними атомами лігандів в

№ атома	Ліганд	$z = +2, n = 4$	$z = +2, n = 3$	$z = +1, n = 4$	$z = +1, n = 2$	$z = 0, n = 2$
O1	H <sub>2</sub> O	2,045	2,024	2,129	2,415	2,104
O2	H <sub>2</sub> O	2,013	2,004	2,306	2,128	2,111
O3	H <sub>2</sub> O	2,087	2,051	2,452	–	–
O4	H <sub>2</sub> O	2,854	–	2,048	–	–
S	S	2,401	2,420	2,470	2,312	2,465
N	N	2,023	2,053	2,134	2,281	2,056

Введення електронів до вихідних комплексів Ni<sup>2+</sup> супроводжується їх дегідратацією. Утворений інтермедіат [Ni<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Cys<sup>2-</sup>)] легко відновлюється до кінцевого продукту [Ni<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Cys<sup>2-</sup>)].

Оскільки цистеїновий комплекс нікелю в нульовій ступені окиснення являє собою плоску квадратичну структуру, формування металічних зв'язків при взаємодії

частинок  $[\text{Ni}^0(\text{Cys}^{2-})(\text{H}_2\text{O})_2]$  між собою стає можливим лише у одному напрямку, перпендикулярному площині комплексів.

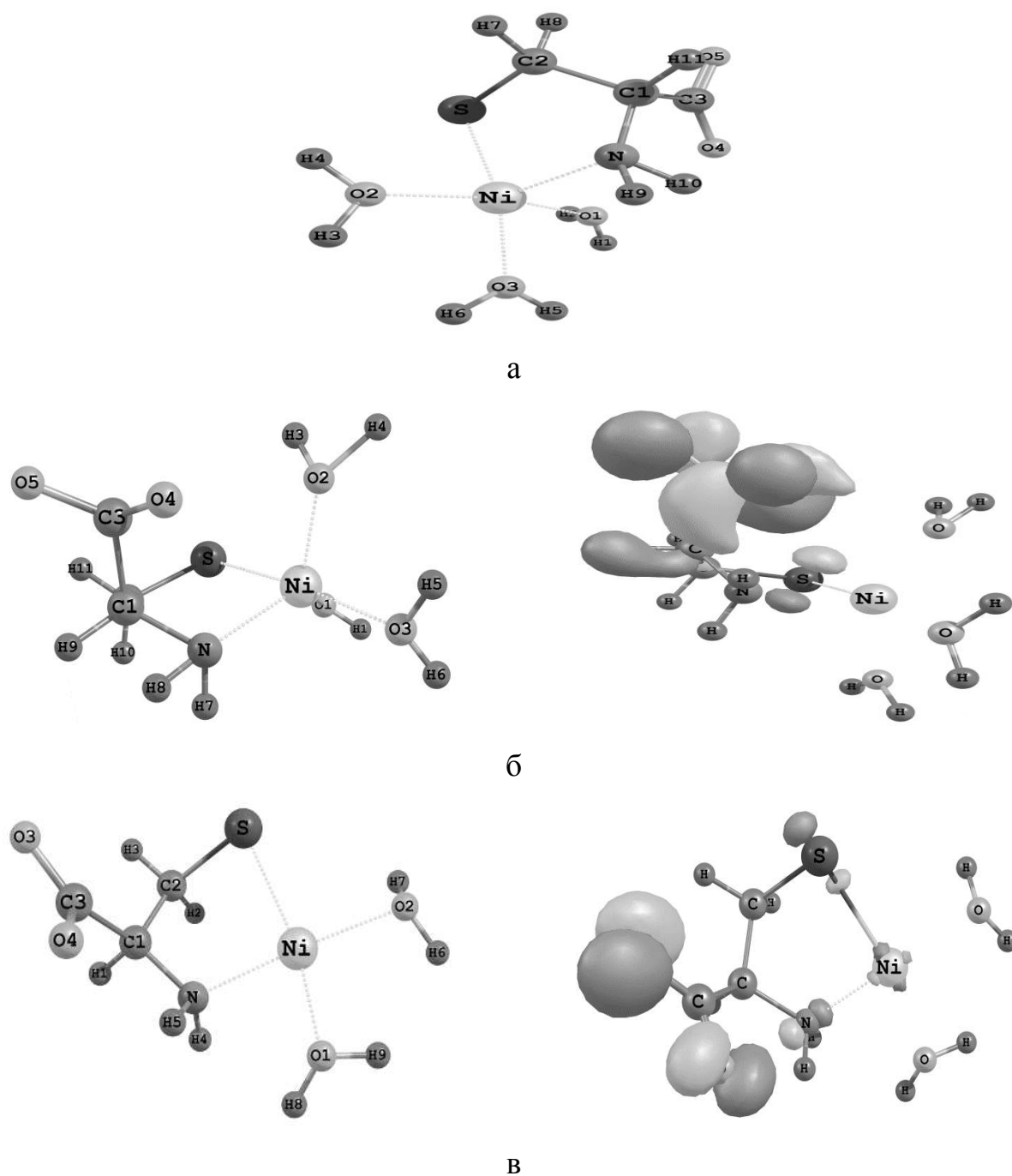


Рис. 3.18. Просторова будова вихідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]$  (а), перехідних частинок  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]^*$  (б) та інтермедіату  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Cys}^{2-})]$  (в). У перехідних частинок і інтермедіату показана також вища зайнята молекулярна орбіталь

### 3.4 Узагальнення результатів моделювання

Співставлення результатів квантово-хімічних розрахунків, наведених в розділах 3.1–3.3, показало, що заміщення молекули води в гексааквакомплексах нікелю такими лігандами, як  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$  або  $\text{Ak}^-$  не зменшує суттєво енергетичну вигідність комплексів з координаційним числом 6. При введенні  $\text{F}^-$  або аніонів гліцину до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів нікелю гексалігандні і пенталігандні форми стають енергетично майже рівноцінними. У випадку  $\text{Pr}^-$  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, повністю зберігається.

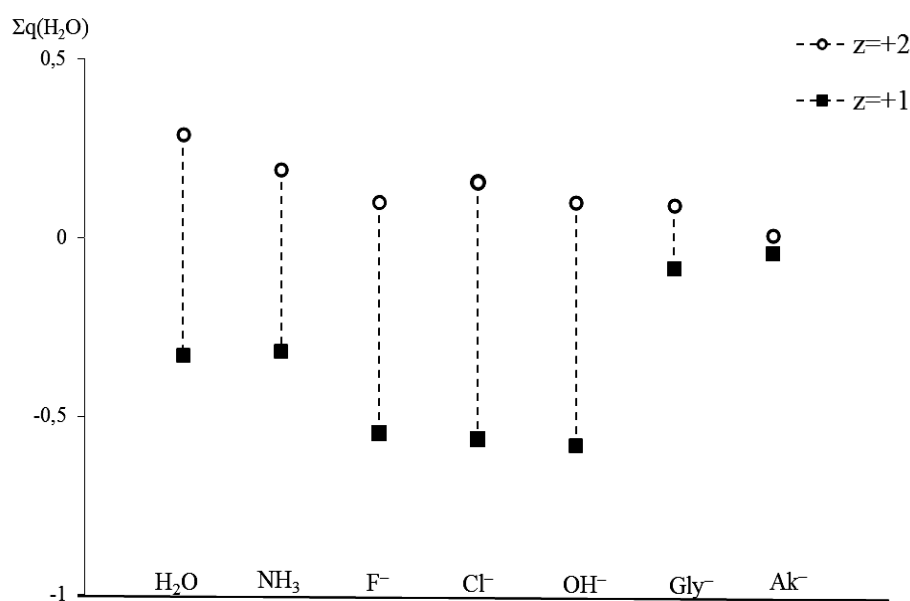


Рис. 3.19 Вплив природи лігандів на величину заряду молекул води в комплексах  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$

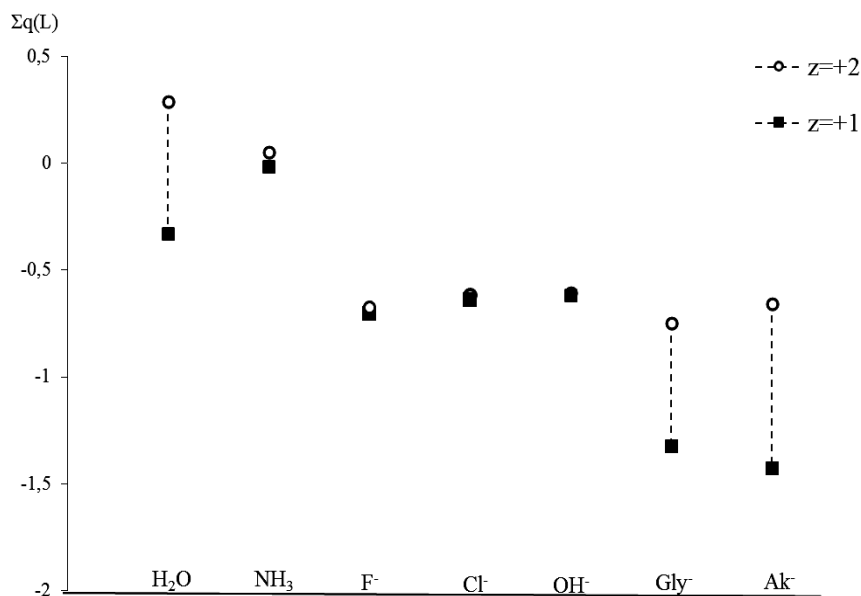


Рис. 3.20. Зміна заряду лігандів в комплексах  $[\text{Ni}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$

На рис. 3.19 показано, як змінюється заряд молекул води внутрішньої координаційної сфери монозаміщених гексалігандних аквакомплексів  $\text{Ni}^{2+}$  у процесі їх одноелектронного відновлення. Найбільші величини  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  спостерігається у випадку хлорид та гідроксид-іонів: 72% і 68% заряду електрона відповідно.

Деяко менші значення  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  притаманні іншим лігандам: від 52 % заряду електрона в аміакатних аквакомплексах до 18% у гліцинатних комплексах. Пропіонатні комплекси, які мають у своєму складі меншу кількість молекул води у внутрішній сфері (відповідно 4 та 3), мають подібні наслідки взаємодії з електроном. Так, при перебігу реакції  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)] + \bar{e} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4^-(\text{Pr}^-)]^*$  величина  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  сягає 55% заряду електрона.

У присутності ж акрилат-іонів  $\Delta q(\text{H}_2\text{O})$  змінюється всього на 5%. Причина цього явища полягає у здатності залишків деяких органічних кислот відтягувати електронну густину на себе, що в максимальній мірі проявляється за наявності в їх структурі спряжених зв'язків, тобто – зокрема у випадку акрилат-іонів (рис. 3.20).

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 і знаходиться в інтервалі 10–20 кДж/моль), то і у випадку монозаміщених

аквакомплексів нікелю виникають сприятливі умови для паралельного перебігу реакції внутрішньосферного відновлення води. Сприяє реалізації цієї реакції сильна поляризація молекул  $\text{H}_2\text{O}$  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.

Як показують розрахунки, наведені відхилення від основного процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}^0$  повністю гальмуються за присутності акрилат-іонів. Аналіз розподілу електронної густини в перехідній структурі  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]^*$ , яка зберігає геометрію вихідного комплексу  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^-)]$ , вказує на локалізацію внесеного в нього електрона на вінільному фрагменті акрилат-іона (табл. 3.20).

Таблиця 3.20

**Розподіл заряду на структурних елементах перехідних частинок**



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
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	-0,582	-0,565	-0,317	-0,318	-0,427	-0,088	0,405

Виявилось, 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. Так, у присутності цистеїну іони  $\text{Ni}^{2+}$  координують не більше трьох молекул води і тому при електровідновленні комплексів  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cys}^{2-})]$  величина  $\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$  практично не змінюється, а реакція дегідратації проміжної частинки стає енергетично вигідною навіть на першій стадії.

#### Висновок:

Особливість електронної будови перехідних частинок, які виникають при внесенні електрона в однорідні і монозаміщені аквакомплекси іонів  $\text{Ni}^{2+}$  з високим координаційним числом (6 і 5), обумовлює реалізацію паралельного до уповільненої стадії їх трансформації в інтермедіат процесу – електровідновлення внутрішньосферних молекул води. Як, наслідок, це призводить до появи гідроксидних сполук нікелю. Навіть в умовах відсутності підлужування розчину за рахунок активного відновлення незв'язаних у комплекс молекул води.

Для елімінування небажаної гідроксидоутворюючої реакції у якості заміщуючого в аквакомплексах нікелю ліганда необхідно використовувати залишки органічних кислот, зокрема – акрилової кислоти, або ліганди, які здатні суттєво зменшувати координаційне число комплексів  $\text{Ni}^{2+}$ , наприклад цистеїн.

Основні результати, описані у даному розділі, опубліковані у роботах [104–110].

## РОЗДІЛ 4

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ З УЧАСТЮ АКВАКОМПЛЕКСІВ НІКЕЛЮ

#### 4.1 Кінетика електровідновлення аквакомплексів нікелю

Типовими електролітами нікелювання, які мають практичне застосування, є сульфатні розчини з буферною добавкою у вигляді натрій борату. Однак, для дослідження закономірностей перебігу процесу електровідновлення аквакомплексів нікелю та їх монозаміщених форм ці розчини непридатні, оскільки в них присутні у значній кількості аніони сульфатної та боратної кислот, здатні до взаємодії з іонами  $\text{Ni}^{2+}$ . Для виключення ефектів конкуруючого комплексоутворення ми використовували у якості базового середовища перхлоратні розчини (рис. 4.1).

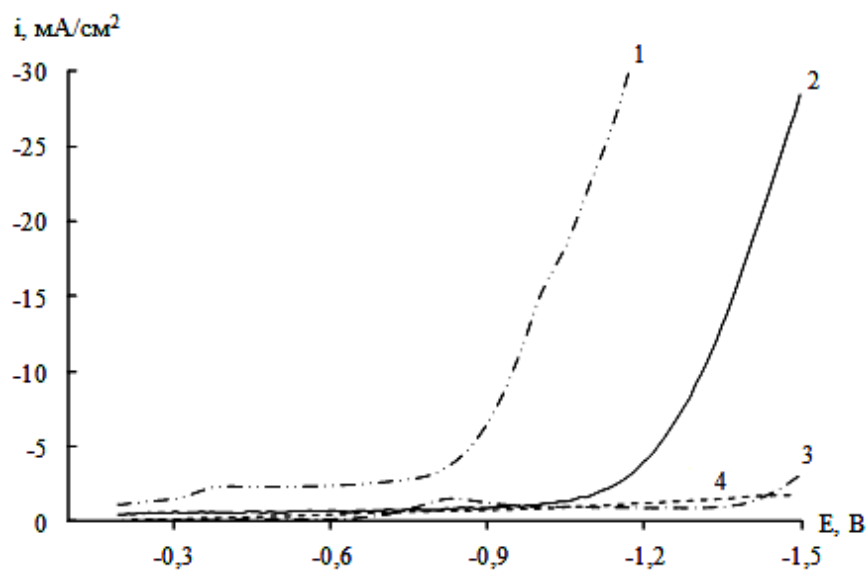


Рис. 4.1. Потенціодинамічні залежності, виміряні на різних електродах в розчині 1 М NaClO<sub>4</sub> при рН 3: 1 – платиновому; 2 – золотому; 3 – мідному; 4 – нітрид титановому

Як і можна було очікувати найменша перенапряга виділення водню та найбільший фоновий струм спостерігається на платиновому електроді, що свідчить про його малу придатність до використання в кінетичних вимірюваннях.

З рис. 4.2 видно, що у слабкокислих розчинах (рН 3–4) на золотому електроді фоновий струм в широкому інтервалі потенціалів має низькі значення ( $< 0,1 \text{ mA/cm}^2$ ). Швидкість розряду іонів гідроксонію стає помітною лише в розчинах з рН 2.

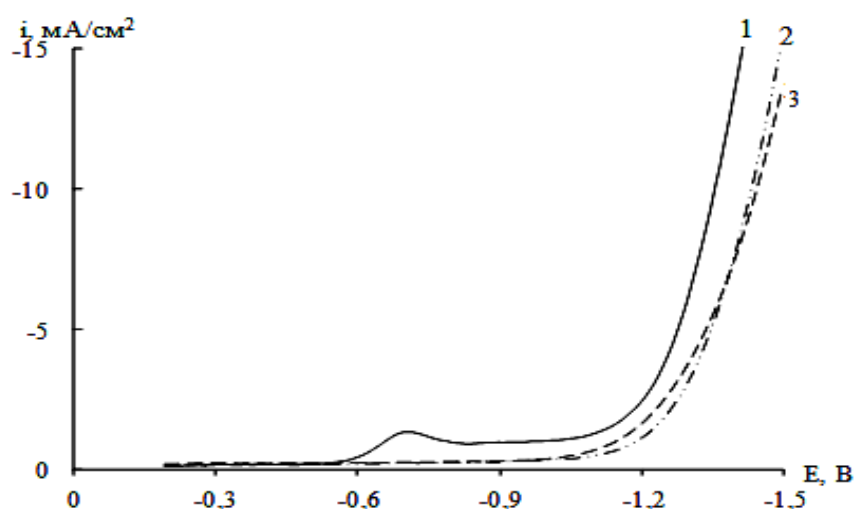
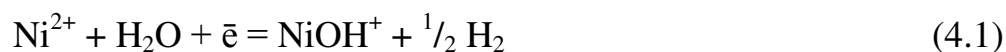


Рис. 4.2. Потенціодинамічні залежності, виміряні на золотому електроді в розчині  $1 \text{ M NaClO}_4$  при різних рН: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4

Введення солі  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  до розчину  $\text{NaClO}_4$  призводить до появи на  $i, E$ -кривій двох хвиль (рис. 4.3).

Перша в області  $E -0,7 \div -1,0 \text{ В}$  може бути співвіднесеною з реакцією  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$ . Оскільки друга починається з потенціалу  $-1,0 \text{ В}$ , коли у фоновому розчині з помітною швидкістю йде електровідновлення молекул води (рис. 4.1 крива 2), її вочевидь слід пов'язати з гідроксидуотворюючою реакцією



Виходячи з наведеного, основні кінетичні вимірювання проводились у перхлоратних розчинах з рН 3 на золотому електроді і катодних потенціалах, що не перевищували  $-0,9$  В.

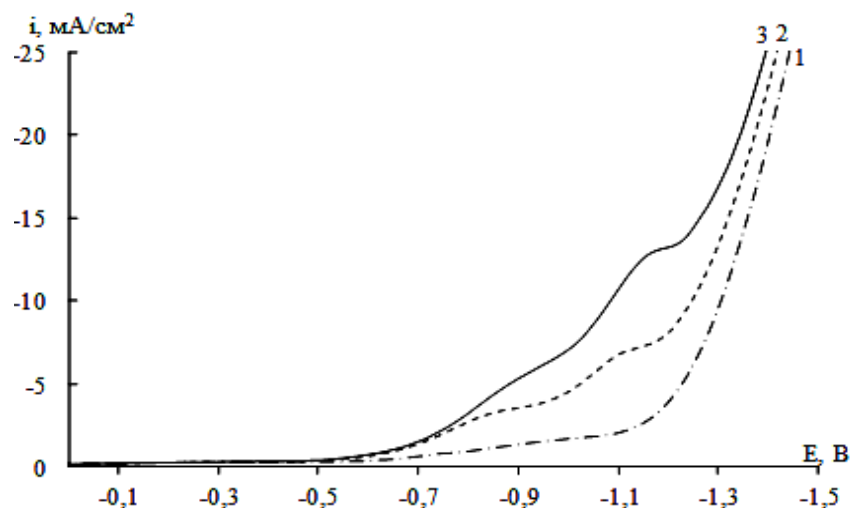


Рис. 4.3. Потенціодинамічні залежності, виміряні на золотому електроді в розчині  $1 \text{ M NaClO}_4$  з різним вмістом  $\text{Ni(ClO}_4)_2$ , моль/л: 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,10

Для отримання  $i, E$ -залежностей, не викривлених дифузійною перенапругою, використовувались значення  $i_{t \rightarrow 0}$  потенціостатичних хроноамперограм.

На рис. 4.4 відповідні  $i, E$ -криві представлені у тафелєвських координатах.

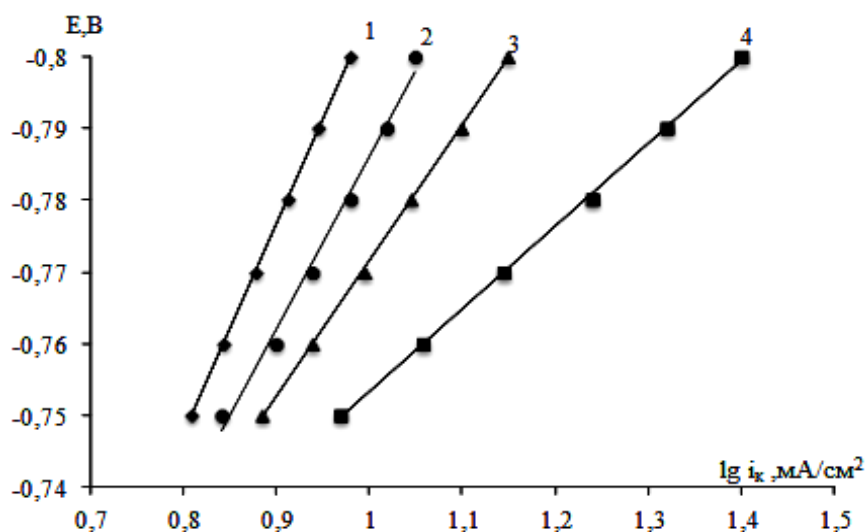


Рис. 4.4.  $i, E$ -залежності, виміряні на золотому електроді в розчині  $1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $0,1 \text{ M Ni(ClO}_4)_2$ , при рН 3 (1) і у присутності  $0,1 \text{ M}$  добавок: 2 –  $\text{F}^-$ ; 3 –  $\text{Pr}^-$ ; 4 –  $\text{Ak}^-$

Виявилось, що і у базовому електроліті і за присутності у розчині деяких характерних неорганічних і органічних лігандів ( $F^-$ ,  $Pr^-$ ), величина передлогарифмічного коефіцієнту «b» набуває завищених значень (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

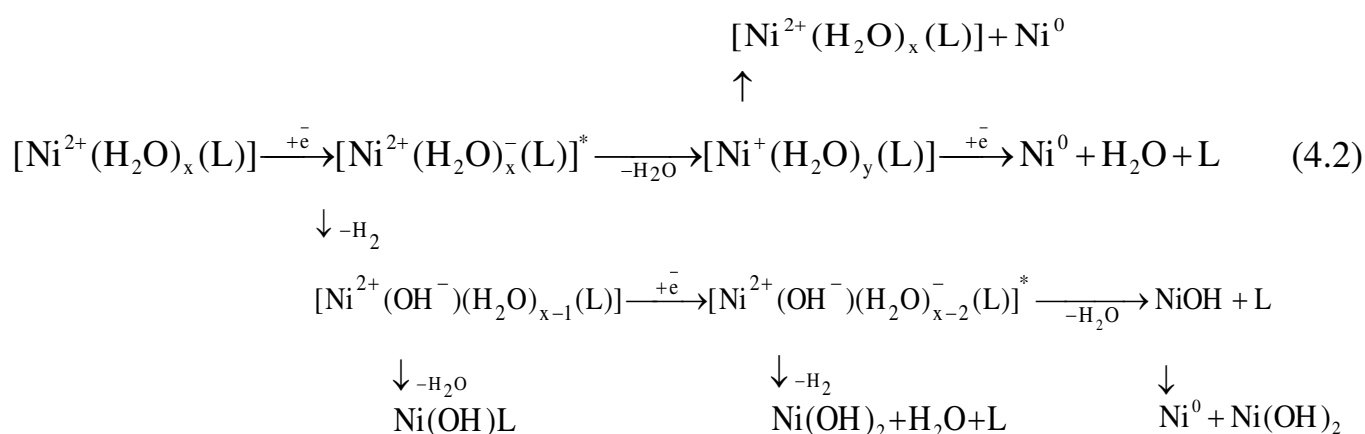
**Величини коефіцієнту „b”  $\lg i_k$ , E- залежностей рис.4.4**

Електроліт	базовий	+Ak <sup>-</sup>	+Pr <sup>-</sup>	+F <sup>-</sup>
„b”, В	0,314	0,125	0,496	0,362

Завищення коефіцієнту „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  $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni^0$ , обґрунтованої квантово-хімічними розрахунками (розділ 3).

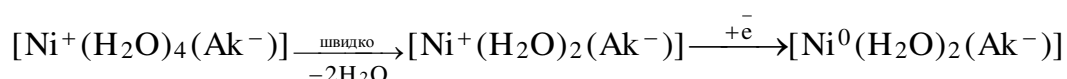
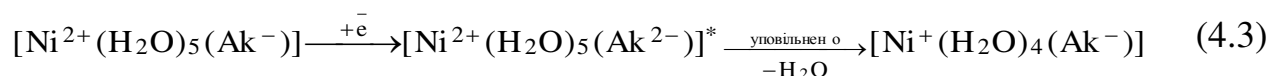
З врахуванням наявної у літературі інформації щодо реакції  $Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni^0$  (розділ 1.2), в узагальненому вигляді ця схема може бути представлена так:



Перехід неактивної форми  $[Ni^{2+}(H_2O)_x(L)]^*$  в електрохімічно активну відповідає реакції дегідратації з уповільненою стадією відщеплення першої молекули води.

Апріорі можна стверджувати, що в умовах, коли швидкість гідроксидуотворюючої реакції буде значно меншою за швидкість дегідратації  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})]^*$ , при швидких вимірюваннях гідроксидуотворюючим відхиленням від основного процесу правомірно знехтувати і розглядати реакцію  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  у цілому, як ЕСЕ – процес.

Такий варіант реалізується при електровідновленні акрилатних комплексів нікелю:



Досліджувати кінетику ЕСЕ – процесів можна різними методами [111]. Співставленнями їх параметрів показало, що найбільш простим, але достатньо чутливим є хроноамперометричний метод [112].

При його застосуванні для ідентифікації ЕСЕ – механізму слід використовувати знак кутового коефіцієнту і  $t^{1/2}$ ,  $t$  – залежності.

Якщо  $\text{tg } \gamma < 0$ , то має місце змішаний контроль стадією переносу заряду і дифузією, при  $\text{tg } \gamma = 0$  швидкість процесу обмежена виключно дифузією реагента, а коли  $\text{tg } \gamma > 0$  – реалізується ЕСЕ – механізм.

Як видно з рис. 4.5, в досліджуваному об'єкті добуток  $it^{1/2}$  збільшується при зростанні  $t$ , що свідчить про наявність уповільненої хімічної стадії перетворення продукта одноелектронного відновлення реагента в активний інтермедіат.

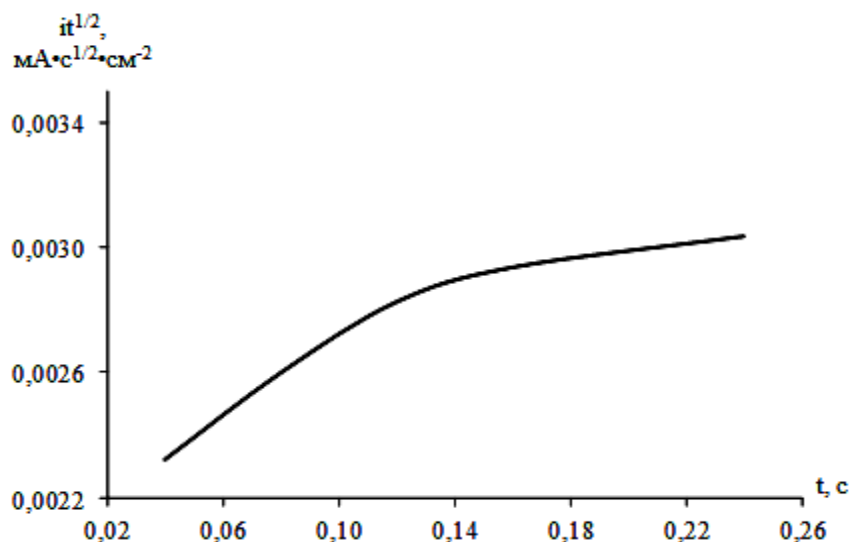


Рис. 4.5.  $it^{1/2}, t$  – залежність, виміряна на золотому електроді в розчині 1 М  $\text{NaClO}_4$ , 0,1М  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , 0,1М  $\text{HAc}$  при потенціалі  $-0,80$  В

Автори [113] для обробки  $i, t$ -кривих, що відносяться до ЕСЕ – реакції пропонують використовувати співвідношення  $it^{1/2}/it_{k_1 \rightarrow \infty}^{1/2}$ , у якому:

$$it_{k_1 \rightarrow \infty}^{1/2} = \frac{(n_1 + n_2) F D_{\text{ox}}^{1/2} C_{\text{ox}}^0}{\pi^{1/2}}, \quad (4.4)$$

де,  $n$  – кількість електронів, які приймають участь в електродному процесі;  $F$  – число Фарадея;  $D_{\text{ox}}$  – коефіцієнт дифузії окисненої форми;  $t$  – час;  $C_{\text{ox}}$  – концентрація окисненої форми.

Величину  $it_{k_1 \rightarrow \infty}^{1/2}$  з достатнім ступенем точності визначити можна лише з допомогою додаткового фізичного метода, що є певним ускладненням.

Нами ця проблема була усунена наступним чином. Перепишемо вихідне рівняння:

$$\frac{it^{1/2}}{it_{k_1 \rightarrow \infty}^{1/2}} = 1 - \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \exp(-k_1 t), \quad (4.5)$$

для випадку  $n_1 = n_2 = 1$  у вигляді

$$it^{1/2} = it_{k_1 \rightarrow \infty}^{1/2} \cdot [1 - 0,5 \exp(-k_1 t)]. \quad (4.6)$$

Прологарифмуємо його і використаємо різницю двох значень струму при заданих величинах  $t$  з врахуванням того, що  $it_{k_1 \rightarrow \infty}^{1/2} = \text{const}$ . Отримане співвідношення

$$\ln \frac{i_1 t_1^{1/2}}{i_2 t_2^{1/2}} = \ln \frac{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_1)}{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_2)} \quad (4.7)$$

дещо переформатуємо:

$$\ln \frac{i_1}{i_2} = -0,5 \ln \frac{t_1}{t_2} + \ln \frac{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_1)}{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_2)}. \quad (4.8)$$

Користуючись рівнянням (4.8) для фіксованих значень  $t_1$  і  $t_2$  можна отримати графік залежності  $\ln \frac{i_1}{i_2} = f(k_1, t)$  від  $k_1$ , виконавши розрахунок функції  $f(k_1, t)$

$$f(k_1, t) = -0,5 \ln \frac{t_1}{t_2} + \ln \frac{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_1)}{1 - 0,5 \exp(-k_1 t_2)}. \quad (4.9)$$

Так як при малому часі вимірів ( $\sim 10^{-3}$  сек) швидкість визначальною слід очікувати електрохімічну стадію, а при  $t > 1$  сек – дифузійну стадію, ми обрали інтервал  $10^{-2} - 10^{-1}$  сек. і для деякої уніфікації задали співвідношення  $\frac{t_1}{t_2} = 0,5$ .

Розрахунки провели для трьох інтервалів зміни  $k_1$  (сек $^{-1}$ ) згідно порядку цих величин: 0,01 – 0,1; 0,1 – 1,0; 1 – 10. Відповідні графіки  $f(k_1, t)$ - $k_1$  представлені на рис. 4.6 –4.9.

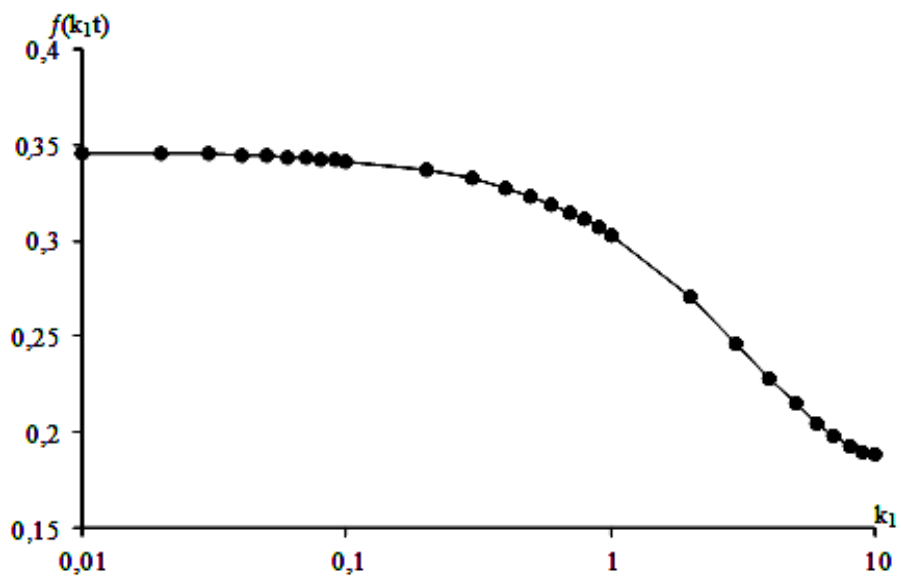


Рис. 4.6. Залежність функції  $f(k_1, t)$ - $k_1$  для значень  $t_1 = 0,05$  с,  $t_2 = 0,1$  с

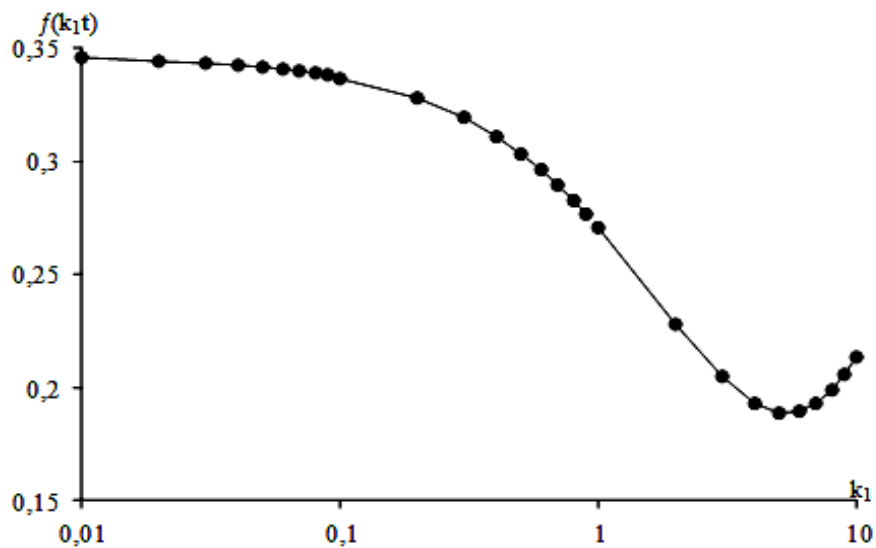


Рис. 4.7. Залежність функції  $f(k_1, t)$ - $k_1$  для значень  $t_1 = 0,1$  с,  $t_2 = 0,2$  с

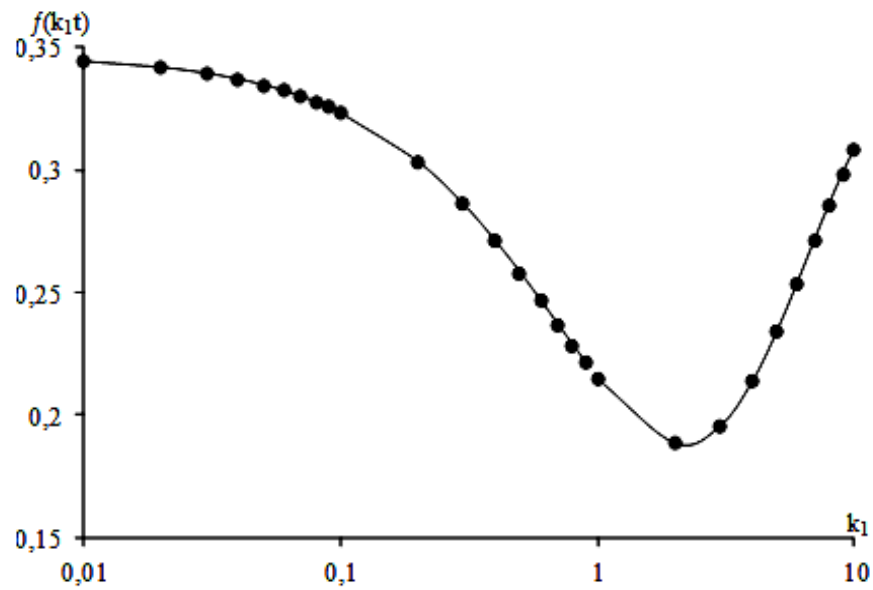


Рис.4.8. Залежність функції  $f(k_1, t)$ - $k_1$  для значень  $t_1 = 0,25$  с,  $t_2 = 0,5$  с

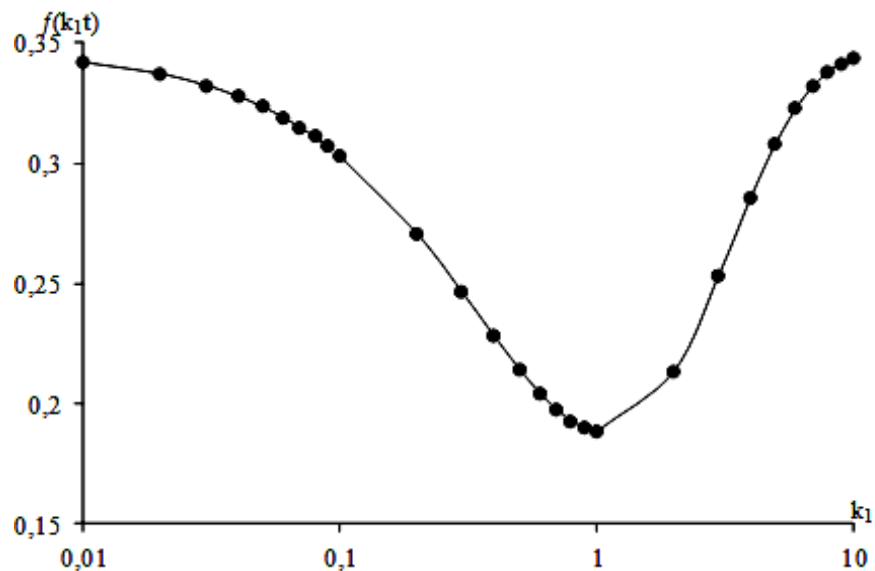


Рис. 4.9. Залежність функції  $f(k_1, t)$ - $k_1$  для значень  $t_1 = 0,5$  с,  $t_2 = 1,0$  с

Як видно з наведених графіків, збільшення часу вимірів струму приводить до зміщення екстремуму на  $f(k_1, t)$ ,  $k_1$  – залежностях в бік малих значень  $k_1$ . В таких умовах у певному інтервалі  $f(k_1, t)$  одному значенню функції відповідає два близькі

по порядку значення константи швидкості, що погіршує можливості використання хроноамперометричного методу для надійного визначення  $k_1$ .

Найкращими виявились параметри градуовального графіку при  $t_1 = 0,05\text{с}$  і  $t_2 = 0,10\text{с}$  (рис. 4.6).

Користуючись діаграмою рис. 4.6. і експериментальними значеннями  $i_1$  та  $i_2$ , для  $t_1 = 0,05\text{с}$  і  $t_2 = 0,10\text{с}$  (рис.4.5), ми визначили константу швидкості реакції дегідратації перехідних частинок  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^{2-})]^*$ , яка дорівнює  $5,26\text{с}^{-1}$ .

#### 4.2 Електроосадження нікелю у присутності цистеїну

Квантово-хімічне моделювання вірогідного механізму електровідновлення цистеїнатних комплексів нікелю (розділ 3. 3. 4) показало, що кінцевим продуктом цього процесу є плоский комплекс з тетраарно координованим атомом нікелю в центрі квадрата. Взаємодія таких частинок в кристалізаційній стадії априорі повинна бути ускладненою внаслідок існування у них дуже малої величини об'ємного кута для активного зіткнення, яке може завершитись утворенням металевого зв'язку.

Виходячи з цих міркувань, в електроліті нікелювання з цистеїном слід очікувати різкого зростання кристалізаційної перенапруги  $i$ , як наслідок – утворення дрібнокристалічного покриття.

Введення  $0,1\text{М}$  цистеїну до базового електроліту нікелювання (додаток А) дійсно суттєво змінює характер катодного осаду. В широкому інтервалі густин струму тут виділяється високодисперсний нікель.

У той же час, хронопотенціометричні виміри, виконані в досліджуваних розчинах на чужорідному електроді (TiN) (рис. 4.10, 4.11), вказують не на зріст, а на зниження сумарної перенапруги реакції  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  у присутності цистеїну (табл. 4.2).

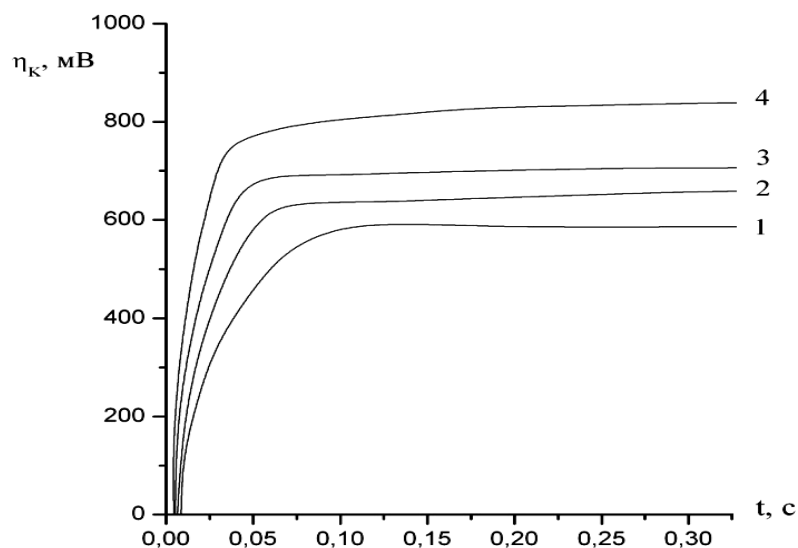


Рис. 4.10. Хронопотенціограми, виміряні на титаннітридному електроді у розчині  $0,1 \text{ M Ni(ClO}_4)_2$ ,  $1 \text{ M NaClO}_4$  за різних густин струму,  $\text{mA/cm}^2$ : 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10

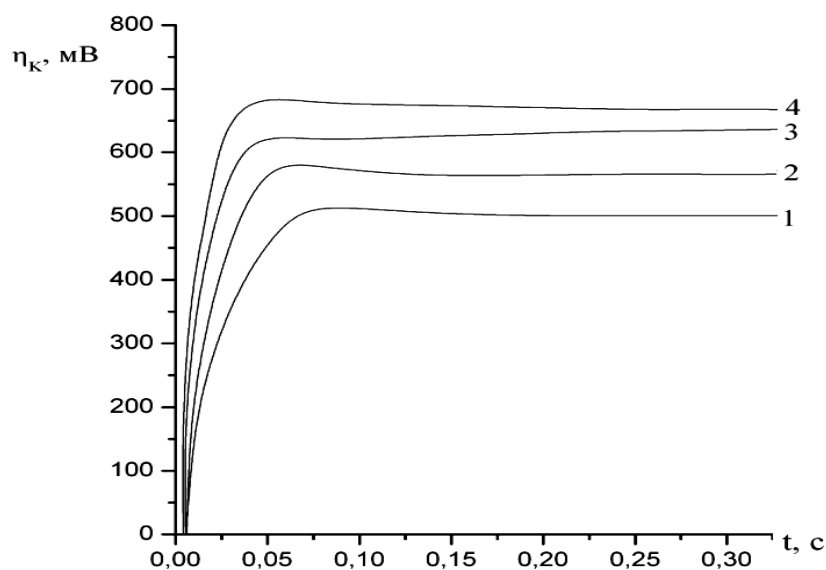


Рис. 4.11. Хронопотенціограми, виміряні на титаннітридному електроді у розчині  $0,1 \text{ M Ni(ClO}_4)_2$ ,  $1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $0,1 \text{ M H}_2\text{Cys}$  за різних густин струму,  $\text{mA/cm}^2$ : 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10

**Залежність величин  $\eta_{\max}$  та  $\tau_{\max}$  від густини струму за даними**

**рис. 4.10 і 4.11**

$i_k, \text{mA/cm}^2$	$\eta_{\max}, \text{mB}$	$\tau_{\max}, \text{c}$
0,1M Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 1M NaClO <sub>4</sub>		
4	592	0,127
6	630	0,064
8	682	0,051
10	752	0,036
0,1M Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 1M NaClO <sub>4</sub> + 0,1M H <sub>2</sub> Cys		
4	514	0,092
6	586	0,055
8	628	0,049
10	689	0,045

Вочевидь, зростання кристалізаційної складової величини  $\eta$  компенсується зменшенням при розряді цистеїнатних комплексів нікелю перенапруги хімічної реакції трансформації пасивної форми  $(\text{Ni}^+)^*$  в активну  $\text{Ni}^+$ , так як стехіометрія вихідного реагенту і кінцевого продукту електровідновлення тут майже не змінюється.

Для оцінки структури нікелевих покриттів, отриманих в розчинах з цистеїном було проведено їх рентгенографічний аналіз. В якості підложки використовувалась мідна фольга. Отримані рентгенівські дифрактограми наведені на рис. 4.12.

На результати аналізу суттєво вплинуло неповне перекривання мідної підложки, однак однозначно можна стверджувати, що в покритті у значній кількості присутній нікель сульфід.

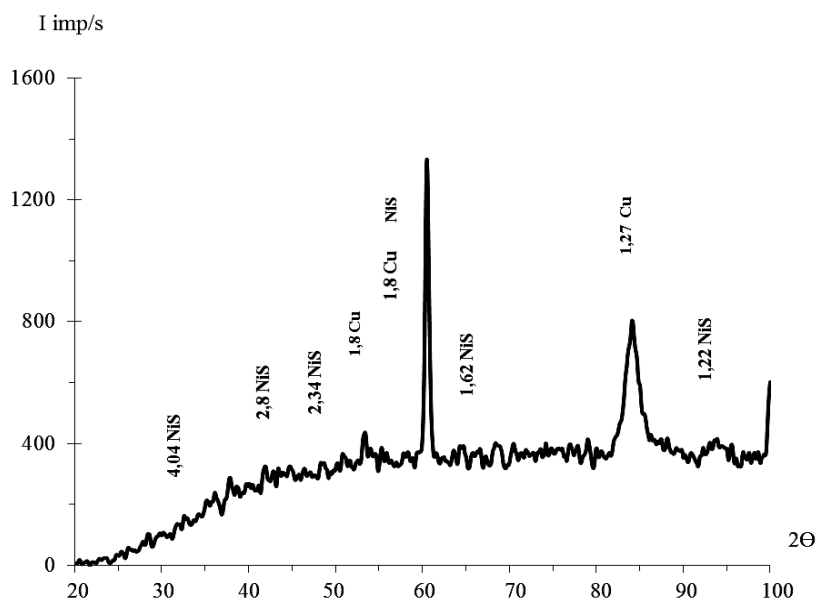
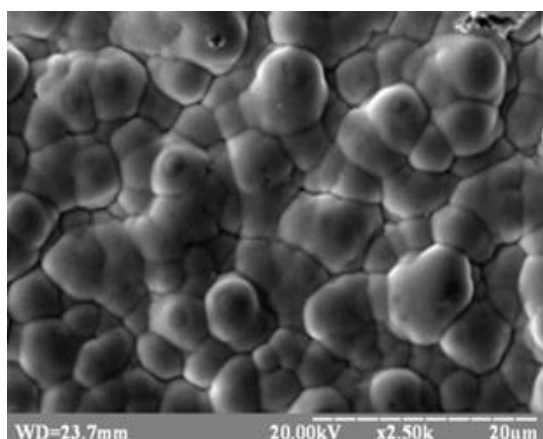


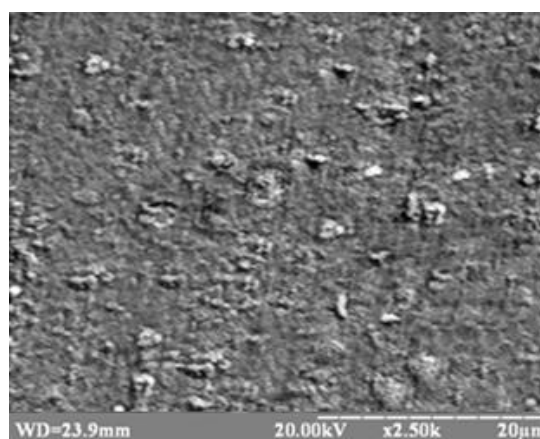
Рис. 4.12. Дифрактограма ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) нікелевого покриття, отриманого з розчину  $0,1 \text{ M NiSO}_4$ ,  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0,3 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ,  $0,1 \text{ M H}_2\text{Cys}$  ( $\text{pH } 3$ ,  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 20 \text{ хв.}$ )

Важливу інформацію стосовно морфології, структури та хімічного складу нікелевих осадів ми отримали з даних скануючої електронної мікроскопії. З рис. 4.13 видно, що виділене з розчину без добавок нікелеве покриття є щільним та однорідним.

Присутня невелика кількість включень сфероподібної форми розмірами  $1 - 5 \text{ мкм}$ . За результатами проведеного мікроаналізу, покриття окрім нікелю не містить суттєвих кількостей інших елементів.



а

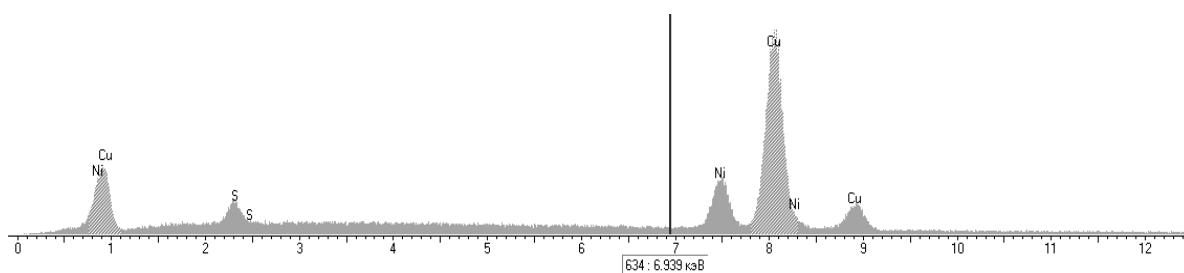


б

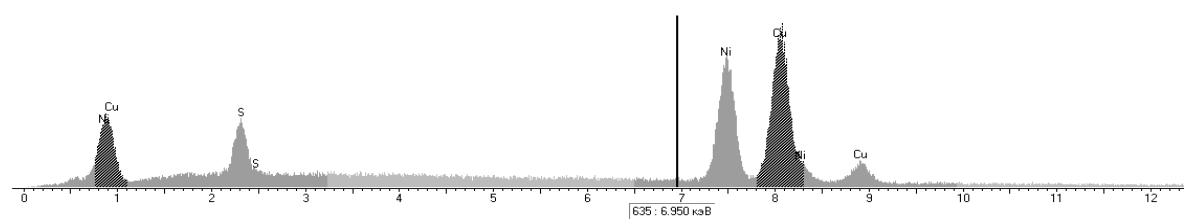
Рис. 4.13. Морфологія нікелевих покриттів, отриманих при  $\text{pH } 3$   $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  із розчинів: а – базового; б – базового +  $0,1 \text{ M H}_2\text{Cys}$

У разі отримання нікелю з розчину, що містить добавку цистеїну, структура покриття суттєво інша (рис. 4.13 б). Різко зростає його дисперсність та однорідність. При підвищенні збільшення середній розмір частинок можливо оцінити як близький до 0,2 мкм, у деяких – 0,1 мкм.

У точках, що відповідають суцільному покриттю та сфероподібному виступу на ньому, було проведено мікроаналіз, результати якого представлені на рис. 4.14.



а



б

Рис. 4.14. Результати мікроаналізу нікелевого покриття, отриманого з розчину а – базового; б – базового + 0,1 М  $\text{H}_2\text{Cys}$

Чисельні значення знайдених елементів наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

**Результати визначення складу покриття, отриманого з розчину**

**0,1 М  $\text{NiSO}_4$ , 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,1М  $\text{H}_2\text{Cys}$**

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

Як видно з табл. 4.3, чисельні співвідношення Нікелю та Сульфуру для обох місць проведення мікроаналізу близькі між собою:  $82,74 / 17,26 = 4,79$  та  $83,99 / 16,01 = 5,24$ .

Наявність Купруму (рис. 4.14) вказує на нещільність покриття. Коли товщина покриття зростає величина фону Купруму зменшується. Отримати більшу товщину покриття не вдається через його відокремлення від катода.

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, навіть у якості каталітично активного матеріалу.

#### 4.3 Електроосадження нікелю у присутності акрилової кислоти

Покриття, що було отримане з розчину базового електроліту нікелювання (додаток Б) при рН 3 має декілька областей. При значеннях густин струму, що перевищують  $30 \text{ mA/cm}^2$  утворюється область підгару. При значенні струму в інтервалі  $20\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$  утворилось темне матове покриття. При низьких значеннях густин струму в інтервалі  $10\text{--}20 \text{ mA/cm}^2$  виділяється світле матове покриття.

При введенні до складу електроліту  $0,01 \text{ M}$  акрилової кислоти зовнішній вигляд покриття змінюється. При концентрації добавки  $0,05 \text{ M}$  область темного матового покриття розширюється від  $16 \text{ mA/cm}^2$  до  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Із збільшенням концентрації акрилової кислоти до  $0,1 \text{ M}$  зона матових покриттів зміщується в область  $24\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$ .

Також досліджено вплив температури на якість нікелевого покриття, отриманого з базового електроліту (додаток В) та в присутності акрилової кислоти (додаток Г). Розгляд нікелевих покриттів, осаджених з базового електроліту при різних температурах, показав, що при підвищенні температури зона матового покриття розширюється і займає для  $50^\circ\text{C}$  інтервал від 8 до  $22 \text{ mA/cm}^2$ .

При введенні акрилової кислоти (додаток Г) і підвищеній температурі (50<sup>0</sup>С) отримуємо покриття з областю підгару від 48 до 32 мА/см<sup>2</sup>. При густині струму менше 11,2 мА/см<sup>2</sup> виділяється матове покриття.

Як і слід було очікувати, за присутності в електроліті нікелювання акрилової кислоти вихід за струмом нікелю дещо зменшується (табл. 4.4), однак це зменшення компенсується прискоренням хімічної реакції дегідратації перехідної частинки (Ni<sup>+</sup>)\*.

Таблиця 4.4

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

Е, В	базовий електроліт	З добавкою 0,1М 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 фактору граничний струм процесу  $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$  у розчинах з акриловою кислотою, а значить і продуктивність електроліту зростає майже вдвічі (рис. 4.15)

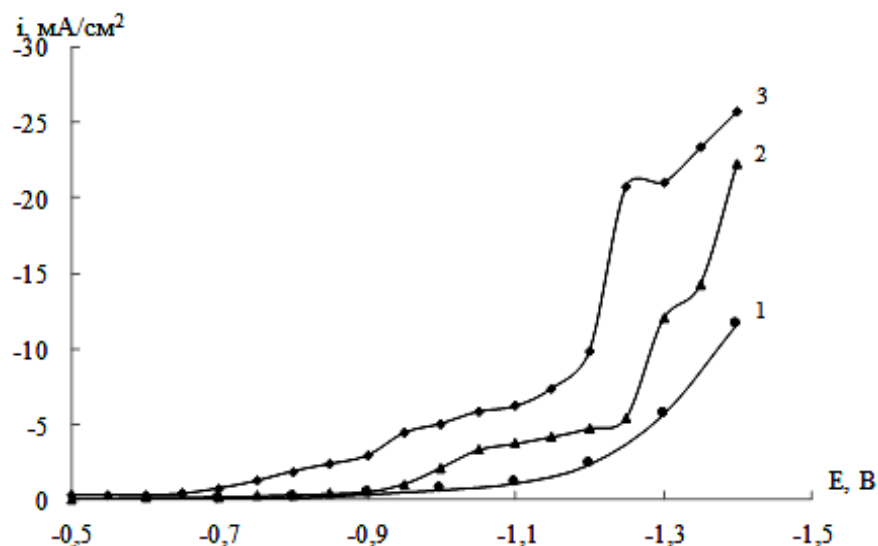


Рис. 4.15. Стаціонарні поляризаційні криві, отримані на мідному електроді в розчинах з рН 3: 1 – 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,3 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 2 – 1 + 0,1 М  $\text{NiSO}_4$ ; 3 – 2 + 0,1М НАк

Рентгенограми осадів нікелю, отриманих при потенціалі першої хвилі в базовому розчині і в розчині з добавкою НАк, практично ідентичні (рис. 4.16), що вказує на однаковий тип кристалічних решіток. Максимумів, що відповідали б появі нової фази не спостерігається.

Для осадів, отриманих у базовому розчині та з додаванням НАк спостерігається незначне зменшення параметру кристалічної ґратки відповідно 3,5225 Å та 3,5213 Å на відміну від ідеальної структури нікелю, для якої  $a = 3,525 \text{ Å}$ . (табл. 4.5).

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.

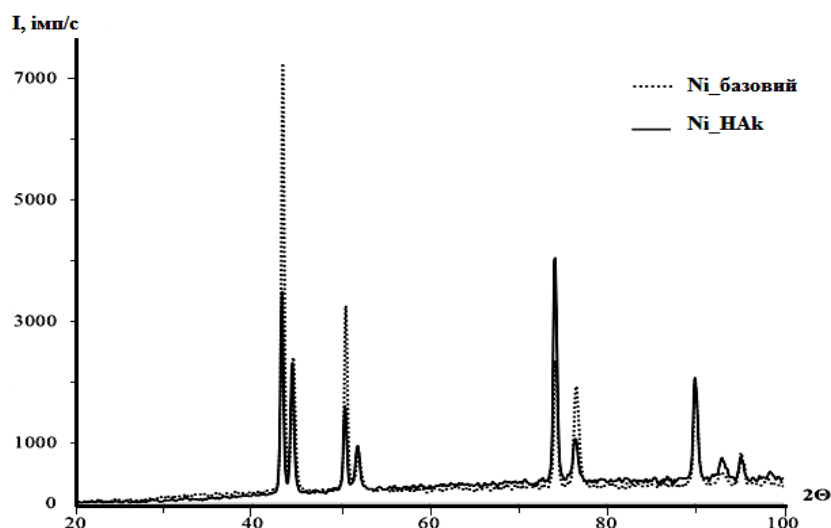


Рис. 4.16. Рентгенівські дифрактограми зразків нікелевих покриттів, отриманих при  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  з базового розчину  $0,1 \text{ M NiSO}_4$ ,  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0,3 \text{ M H}_3\text{BO}_3$  та з електроліту, що містив  $0,1 \text{ M НАк}$

Таблиця 4.5

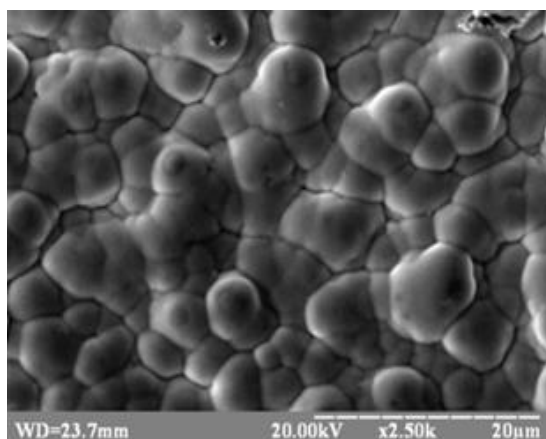
**Характеристичні величини тонкої структури,  
отримані при рентгеноструктурному аналізі нікелевого покриття**

Розчин для отримання осаду	Параметр кристаліч решітки, $\text{Å}$	Розмір кристаліта, $\text{Å}$			Мікро- напруги, $\text{M} \cdot 10^4 \%$	Густина дислокацій $D_{220} \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2$	Густина дислокацій $D_{111} \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2$
		$L_1$	$L_2$	$L_3$			
базовий	3,5225	858	644	1113	8,28	18,8	7,5
базовий + 0,1 М НАк	3,5213	721	659	933	5,0	17,6	10,6

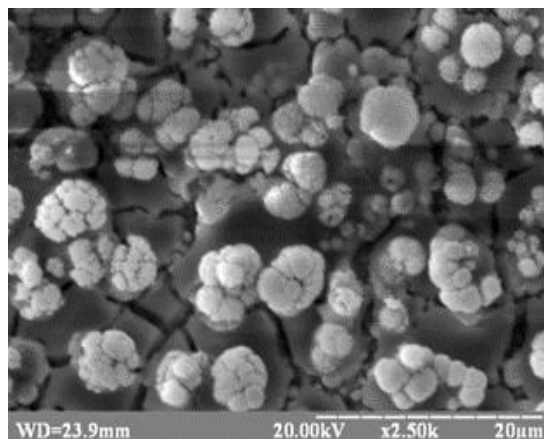
Зразки нікелевих покриттів, отримані при густині струму, яка реалізується в умовах першої хвилі на вольтамперограмах, були досліджені методом електронної мікроскопії. Як видно, покриття, отримане з базового електроліту, складається з округлих викривлених блоків розмірами 2 – 10 мкм.

Морфологія нікелевого осаду, отриманого з електроліту, що містив  $0,1 \text{ M НАк}$ , більш складна. На поверхні формуються агреговані частинки

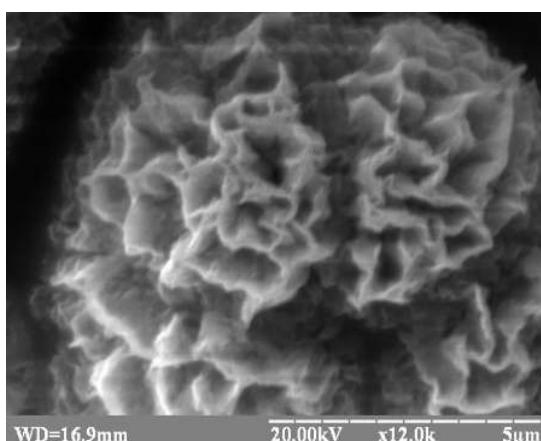
сферичної форми розмірами 1–6 мкм (рис. 4.17 б). При збільшенні такої частинки видно її складну субструктуру, яка сформована дендритоподібними фрагментами (рис. 4.17 в).



а



б



в

Рис. 4.17. Морфологія нікелевих покриттів, отриманих при  $\text{pH } 3$  і  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  із розчинів: а – базового; б, в – базового + 0,1 М НАк

Хімічний аналіз зразків катодного осаду, виділених на титаннітридному електроді, показав (табл. 4.6), що вміст нікелю у покритті з електроліту з акриловою кислотою зростає відносно базового розчину, досягаючи 99,2 % при  $t = 50^\circ\text{C}$ .

Таблиця 4.6

**Результати хімічного аналізу нікелевого покриття, виділеного з базового електроліту та у присутності акрилової кислоти**

**Електроліт:** 0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Температура електроліту	m <sub>1</sub> (Ni), г	V (тр. Б), мл	m <sub>2</sub> (Ni), г	ω (Ni), %
20 <sup>0</sup> С	0,0296	8,4	0,0246	83,1
50 <sup>0</sup> С	0,0365	11,8	0,0345	94,6

**Електроліт:** 0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,1 М HAc

Температура електроліту	m <sub>1</sub> (Ni), г	V (тр. Б), мл	m <sub>2</sub> (Ni), г	ω (Ni), %
20 <sup>0</sup> С	0,0312	9,8	0,0286	91,8
50 <sup>0</sup> С	0,0354	12,0	0,0351	99,2

Основні результати, описані у даному розділі, опубліковані у роботах [114–123].

## ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання показано, що іон  $\text{Ni}^{2+}$  у складі гексааквакомплексів є електрохімічно інертним в катодному процесі. Внесення електрона до частинки  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$  обмежується його локалізацією 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  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{-*} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5] + \text{H}_2$ .

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 з участю перехідних частинок: дегідратації та гідроксидоутворення.

У випадку електровідновлення монозаміщених аніонами аквакомплексів нікелю утворюються здатні до диспропорціонування електронеутральні частинки інтермедіату  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]$  та основні солі  $\text{Ni}(\text{OH})(\text{L})$ .

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  $\text{C}=\text{C}$  і  $\text{C}=\text{O}$  зв'язків дозволяє акрилат-іону 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  $[\text{Ni}^+(\text{Ak}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

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  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ac}^{2-})]^*$ , 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 Сульфуру, що зменшує його практичну цінність.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Горбачев С. В. К вопросу о кинетике электролитического осаждения никеля / С. В. Горбачев, Ю. Н. Юркевич // Журнал физической химии. – 1954. – Т. 28, №6. – С. 1120–1128.
2. Гальдикене О. К. К вопросу изучения процесса электроосаждения Ni(II). О характере предельной плотности тока по Ni на вращающемся катоде / О. К. Гальдикене, Ю.Ю. Матулис // Теория и практика электроосаждения никеля : материалы совещ. – В., 1969. – Т. 58, №3. – С. 89–94.
3. Рагаускас Р. А. Выделение водорода при разряде ионов никеля из хлоридных растворов / Р. А. Рагаускас, В. А. Ляукминас // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, №3. – С. 321–328.
4. Соловьева З. А. Влияние кислотности раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля / З. А. Соловьева, О. А. Аббаров // Журнал физической химии. – 1956. – 30. – №7. – С. 1572–1578.
5. Федотьев Н. П. Изучение электролиза никеля в хлористых электролитах / Н. П. Федотьев, З. И. Дмитрешова // Журнал прикладной химии. – 1957. – Т. 30, №2. – С. 221–232.
6. Piatti R. C. The electrochemical kinetic behavior of nickel in acid aqueous solutions containing chloride and perchlorate ions / R. C. Piatti, A. J. Arvia, J. J. Podesta // *Electrochimica Acta*. – 1969. – Vol. 14, №7. – P. 541–560.
7. Гальдикене О. К. Изменение состава прикатодного слоя при электроосаждении никеля / О. К. Гальдикене, Ю. Ю. Матулис // Теория и практика электроосаждения никеля : мат. совещ. – В., 1969. – Т.39, №4. – С. 61–69.
8. Бокрис Д. Современные аспекты электрохимии / Д. Бокриса – М. : Мир, 1967. – 510 с.
9. Овари Ф. Об электродных процессах никелевого электрода в растворах хлористого никеля / Ф. Овари, А. Л. Ротинян // Электрохимия. – 1970. – №4 – С. 528.
10. Jagner D., Renman L. Deposition nickel / D. Jagner, L. Renman // *Electroanalysis*. – 1993.–Vol. 5. – P. 283–285.

11. Schauss O. O. Nickel plating baths. I. Study of the cathode reactions / O. O. Schauss, R. D. Gale, W. H. Gauvin // *Plating*. – 1971. – №8. – P. 801–804.
12. Козин Л.Ф. Электродные процессы / Л.Ф. Козин, Д. В. Соколовский. – Алма-Ата : Наука. – 1971. – 154 с.
13. Цупак Т.Е. Исследование влияния буферных добавок на рН прикатодного слоя при электроосаждении никеля из сернокислых электролитов / Т. Е. Цупак, В. П. Будько // *Защита металлов*. – 1977. – №95.– С. 42–47.
14. Слижис Р. П. О процессах, происходящих в пограничном слое раствора NiSO<sub>4</sub> с неполяризованным и катодно поляризованным никелевым электродом / Р. П. Слижис, Ю. Ю. Матулис // *Труды Академии Наук Литовской ССР*. – 1964. – Т.1. – С. 45–55.
15. Sanborn Russell H. The formation of unipositive nickel by electrolysis in concentrated salt solutions / H. Sanborn Russell, E. F. Orlemonh // *Journal of the American Chemical Society*. – 1956. – Vol. 78, №19. – P. 4852–4855.
16. Franklin T.C. The effect of anionic additives on the volume of activation for the electrodeposition of nickel / T.C. Franklin, S.A. Mathew // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1988. – Vol. 135, №11 – С. 2725–2728.
17. Кублановский В. С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В. С. Кублановский, А. В. Городыский, В. Н. Белинский В. Н. – К. : Наукова думка, 1978.–212 с.
18. Березина С.И. Исследование процесса восстановления аквакомплексов никеля в присутствии борной кислоты и аминокислот / С.И. Березина // *Электрохимия*. – 1974. – Т. 10, № 6. – С. 948–951.
19. Tilak V. V. Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes / V. V. Tilak, A. S. Gendron, M. A. Mosoiu // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1977. – Vol. 7, №6. – P. 495–500.
20. Хейфец В. Л. Состав трудно растворимых соединений, осаждаемых щелочью из растворов солей никеля в присутствии борной кислоты / В.Л. Хейфец // *Журнал общей химии*. – 1954. – Т. 24, № 9.– С. 1486–1490.

21. Saraby-Reintjes A. Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths / A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Vol. 29, №4. – P. 557–566.

22. Heusler K. E. Some remarks on the mechanism of the iron group metal electrodes / K. E. Heusler // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30, №12. – P. 1741–1742.

23. Рувинский О. Е. Исследование механизма электровосстановления акваионов никеля (2+) и железа (2+) / О.Е. Рувинский // *Электрохимия*. – 1975. – №1. – С. 122–126.

24. Матулис Ю. Ю. О катодных процессах, происходящих при электроосаждении металлов группы железа. I часть / Ю. Ю. Матулис, Ю. С. Бубялис // *Труды Академии Наук Литовской ССР*. – 1964. – №2. – С. 3–23.

25. Epelboin I. Mechanism of electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution / I. Epelboin, R. Wiart // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1971. – Vol. 118, №10. – P. 1577–1582.

26. Сельскис А. Ю. Роль гидролиза при электроосаждении никеля из хлоридных растворов / А. Ю. Сельскис, А.П. Джюве, Р.М. Вишомирскис // 7 Всес. конф. по электрохимии, 10–14 окт., 1988 г. : тезисы докл. – Ч., 1988. – С. 339–340.

27. Yeager J. The electrochemistry of nickel. Codeposition of nickel and hydrogen from simple aqueous solutions / J. Yeager, J. P. Cels, F. Novorka // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1959. – Vol. 106, №4. – P. 328–336.

28. Ротинян А. Л. Образование гидроокисей при электролизе растворов хлористого никеля / А. Л. Ротинян, В. Я. Зельдес, Э. Ш. Иоффе // *Журнал физической химии*. – Т. 28. – 1954. – С. 73.

29. Piatti R. C. The electrochemical kinetic behaviour of nickel in acid aqueous solution containing chloride and perchlorate ions / R. C. Piatti, R. J. Arvia, J. J. Rodesta // *Electrochimica Acta*. – 1969. – Vol. 14, № 7. – P. 541–560.

30. Рейзер А. В. Механизм катодного процесса электроосаждения никеля / А. В. Рейзер, А. И. Фишер // *Журнал физической химии*. – 1950. – Т. 24 – С. 876–891.

31. Никифорова А. А., Садаков Г. А. Рассмотрение механизма реакций, протекающих в процессе химического никелирования / А. А. Никифорова, Г. А. Садаков // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 10. – С. 1207–1210.

32. Рагаускас Р. А. О возможной причине возникновения пика на поляризационной кривой при разряде ионов никеля из хлоридных растворов / Р. А. Рагаускас, В. А. Ляуксминас // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, №6. – С. 728–735.

33. Gomez E. Electrodeposition of nickel on vitreous carbon / E. Gomez, C. Muller, Proud W.G. // Journal of Applied Electrochemistry. – 1992. – Vol. 22, №9. – P. 872–876.

34. Diard J. P. Identification of the parameters of the simultaneous 1.2+cathodic reduction of EG and Ni in a chloride medium of pH 2. I: Potentiostatic identification / J. P. Diard, B. Legorrec // Surface Technology. – 1981. – Vol. 13, №2. – P. 127–144.

35. Diard J.P. Identification of parameters of the simultaneous cathodic reduction of Ni<sup>2+</sup> ions in a chloride medium of pH 2. II: Harmonic identification / J. P. Diard, P. Landaurd // Surface Technology. – 1981. – Vol. 13, №2. – P. 145–158.

36. Исаев А. В. Кинетические особенности катодного осаждения никеля из сульфатного электролита никелирования / А. В. Исаев, М. Г. Михаленко, В. В. Исаев // Труды Нижегородского государственного технического университета. Сер. Химия, химические и биотехнологии. – 2011. – Т.91, №4. – С.244–251.

37. Матулис Ю. Ю. О механизме катодных процессов, происходящих при электроосаждении никеля / Ю. Ю. Матулис, Л. Ю. Валентелис // Труды Академии Наук Литовской ССР. – 1961. – Т. 124. – С. 155–174

38. Матулис Ю. Ю. О Характер процессов, обуславливающих электрохимическое поведение никеля / Ю. Ю. Матулис // Теория и практика электроосаждения никеля. – 1967. – С. 5–14.

39. Кудрявцев Н. Т. Электролитическое осаждение никеля / Н. Т. Кудрявцев, Т. Е. Цупак // Защита металлов. – 1967. – Т. 3. – С.447–453.

40. Кудрявцев Н. Т. Электролитическое покрытие никелем при высоких плотностях тока / Н. Т. Кудрявцев, Т. Е. Цупак, Я. Б. Пшилуски // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 4. – С. 298.

41. Памфилов А. В. Гальваностатическое исследование электровосстановления никеля / А. В. Памфилов, О. М. Долгая, О. В. Белый // Теория и практика электроосаждения никеля : матер. совещ. – В., 1967. – С. 14–17.
42. Franklin O. N. The effect of organic compounds on the deposition of hydrogen with nickel / O. N. Franklin, J.R. Goodwin // Journal of the Electrochemical Society. – 1962. – Vol. 119, № 4. – P. 288–335.
43. Андреев А. В. Электролиты для нанесения металлических покрытий / А. В. Андреев // Машиностроение. – 2002. – №2. – С.14–17.
44. Лошкарев М. А. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений / М. А. Лошкарев, Ю. М. Лошкарев. – М. : Мир, 1985. – С. 35.
45. Полукаров Ю. М. Структура и механические свойства осадков никеля, полученных в присутствии поверхностно-активных веществ / Ю. М. Полукаров, З. В. Семенова // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, №7. – С.1153–1156.
46. Иванов С. В. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих лейцин / С. В. Иванов, И. В. Троцюк // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, №3. – С. 265 – 272.
47. Иванов С. В. Электровосстановление ионов никеля на твердом электроде из растворов, содержащих лейцин / С. В. Иванов, П. А. Маорик, Т. И. Глушко // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57, №1. – С. 51 – 55.
48. Иванов С. В. Механизм влияния лейцина на электровосстановление ионов никеля / С. В. Иванов // Украинский химический журнал. – 1992. – Т. 58, №8. – С. 665 – 669.
49. Вягис Ю. К. О механизме действия тиомочевина при электроосаждении никеля / Ю. К. Вягис, А. И. Бодневас, Ю. Ю. Матулис // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, №4. – С. 359–366.
50. Вягис Ю. К. Некоторые свойства электролитических осадков никеля и кобальта, полученных в присутствии тиомочевина / Ю. К. Вягис, А. И. Бодневас, Ю. Ю. Матулис // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, №5. – С. 525–529.
51. Гальдикене О. К. О влиянии тиомочевина на процессы, протекающие при электроосаждении никеля на вращающемся катоде / О. К. Гальдикене, В. И. Дагите-

Укялене, Ю. Ю. Матулис // Теория и практика электроосаждения никеля : материалы совещ. – В., 1967. – С. 133–141.

52. Валюлене С. П. Органические добавки для электролитов никелирования / С. П. Валюлене, А. Й. Рутавичюс, З. П. Куодис // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – № 3. – С. 10–13.

53. Жукайте М. П. Некоторые закономерности разложения сахарина в зависимости от условий электролиза / М. П. Жукайте, Д. В. Моцкute, А. И. Бодневас // Теория и практика электроосаждения никеля : матер. совещ. – В., 1967. – С. 105–112.

54. Bhandari A. Microstructural origins of saccharin-induced stress reduction in electrodeposited Ni / A. Bhandari, J. Yearne, Sheldon W. Brian // Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156, №8. – P. 279–282.

55. Вягис Ю. К. О кинетике разложения тиомочевины при электроосаждении никеля / Ю. К. Вягис, А. И. Бодневас, Ю. Ю. Матулис // Защита металлов. – 1966. – Т. 2, №2. – С. 201–205.

56. Скнар И. В. Закономерности электроосаждения никелевых гальвано-покрытий в присутствии некоторых серосодержащих органических добавок / И. В. Скнар, Ю. Е. Скнар, Ф. И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №4. – С. 156–159.

57. Скнар И. В. Структура никелевых гальванопокрытий, осажденных из метансульфоновых электролитов, и их физико-механические свойства / И. В. Скнар, А. С. Баскевич, Ф. И. Данилов // Вісник Харківського національного університету. – 2009. – Вип. 17, №870. – С. 292–295.

58. Скнар И. В. Влияние серосодержащих органических добавок на электроосаждение никеля из метансульфоновых электролитов // И. В. Скнар, А. С. Баскевич, Ю. Е. Скнар // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №4. – С. 183–185.

59. Ву Тхи Зуен. Кинетика электроосаждения никеля из растворов разного анионного состава / Ву Тхи Зуен, О. В. Долгих, Н. В. Соцкая // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 37 – 46.

60. Долгих О. В. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин / О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Е. С. Шаманаева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, №1. – С. 32–39.

61. Долгих О. В. Влияние природы фонового аниона на буферную емкость глицинсодержащих электролитов никелирования / О. В. Долгих, Ву Тхи Зуен, Н. В. Соцкая // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, №6. – С. 1073–1078.

62. Ву Тхи Зуен. Электроосаждение никеля из глицинсодержащих электролитов различного ионного состава : автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук : спец. 02.00.05 «Электрохимия» / Ву Тхи Зуен. – В., 2012. – 16 с.

63. Соцкая Н. В. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин с различными значениями pH / Н. В. Соцкая, О. В. Долгих // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2008. – Т. 44, №5. – С. 514–521.

64. Chevalet J. The effect of chloride ions on the electrochemical behavior of nickel at mercury electrodes / J. Chevalet, V. J. Zutic / Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1973. – Vol. 44, №3. – P. 411–423.

65. Иванов С. В. Электровосстановление ионов никеля на твердом электроде из растворов, содержащих глицин / С. В. Иванов, П. А. Манорик, Т. И. Глушко // Украинский химический журнал. – 1990. – Т. 56, №10. – С. 1062–1068.

66. Соцкая Н. В. Кинетика электрохимического восстановления комплексов никеля с глицином / Н. В. Соцкая // Вестник ВГУ. Сер. химия, биология. – 2001. – №1. – С. 177–181.

67. Березин Н. Б. Электроосаждение цинка, никеля и сплава никель-цинк из хлорид-глицинатных растворов / Н. Б. Березин, В. Г. Роев, Н. В. Гудин / Прикладная электрохимия. – 1990. – №2 – С. 46–52.

68. Иванов С. В. Влияние адсорбции глицинатных комплексов меди и никеля на процесс их электрохимического восстановления / С. В. Иванов // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57, №11. – С. 1144–1150.

69. Иванов С. В. Влияние состава комплексов никеля с глицином и олигопептидами на их катодное восстановление / С. В. Иванов, П. А. Манорик, И. В. Троцюк // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, №2. – С. 184–189.

70. Цупак Т. Е. О стабильности электролитов никелирования с различными буферными добавками / Т. Е. Цупак, Н. Т. Кудрявцев / Электрохимия. – 1983. – Т. 19, №8. – С. 1149.

71. Рейзер А. В. Механизм катодного процесса электроосаждения никеля / А. В. Рейзер, А. И. Фишер // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24, №7. – С. 876–891.

72. Седойкин А. А. Электроосаждение никеля из электролитов, содержащие дикарбоновые кислоты : автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук : спец. 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» / А. А. Седойкин. – М., 2008. – 16 с.

73. Кудрявцев Н. Т. Влияние некоторых насыщенных дикарбоновых кислот на процесс электроосаждения никеля / Н. Т. Кудрявцев, Т. Е. Цупак, М. А. Мехтиев // Защита металлов. – 1977. – Т. 13, № 5. – С. 618–621.

74. Седойкин А. А. Роль миграционного массопереноса при электроосаждении никеля из сульфатно-хлоридных и хлоридных растворов, содержащих янтарную кислоту / А. А. Седойкин, Т. Е. Цупак // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №3. – С. 319–326.

75. Петрушова О. Ю. Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих аминоксуную кислоту / О. Ю. Петрушова, С. В. Шеламова, Т. Е. Цупак // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26, №7. – С. 121–125.

76. Городыский А. В. О механизме влияния лигандов на кинетику восстановления никеля / А. В. Городыский, А. И. Кублановская, Г. Е. Кузьминская // Теоретические вопросы электрохимической кинетики. – 1984. – С. 67–76.

77. Перелыгин Ю. П. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту / Ю. П. Перелыгин, С. Ю. Киреев, В. В. Липовский // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. 16, №2. – С.14–16.

78. Ohnaka N. Polarographic studies on the electrode kinetics of the nickel (II) complexes with glycine and some of its derivatives / N. Ohnaka, H. Matsuda // *Journal of the Electroanalytical Chemistry*. – 1975. – Vol. 62, № 1. – P. 245–257.

79. Ozutsumi K. An X – ray diffraction study on the structures of mono (glycinato) nickel (II) and tris (glycinato) nickelate (II) complexes in aqueous solution / K. Ozutsumi, N. Ohnaka // *Bulletin of the Chemical Society*. – 1983. – Vol. 56. – P.3635–3641.

80. Бек Р. Ю. Особенности массопереноса в ацетатных растворах никелирования / Р. Ю. Бек, Т. Е. Цупак // *Электрохимия*. – 1985.– Т. 21, №9.– С.1190–1193.

81. Петрушова О. Ю. Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор с добавкой аминокислотной кислоты / О. Ю. Петрушова, Т. В. Пузакова, Т. Е. Цупак // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 2, №7. – С.44–51.

82. Петрушова О. Ю. Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор с добавкой аминокислотной кислоты / О. Ю. Петрушова // *Материалы IX Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии*. – М., 2013. – Т. XXVII, №7 – С. 44–51.

83. Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов / О. Ю. Петрушова, Т. Е. Цупак // *Гальванотехника и обработка поверхности*. –М., 2014. – Т. XXII, №1.– С. 16–23.

84. Орлова А. А. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридных электролитов, содержащих малоновую кислоту / А. А. Орлова, Т. В. Пузакова, Т. Е. Цупак // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 27, №7. – С.52–58.

85. Цупак Т. Е. Роль комплексообразования в процессах массопереноса при электроосаждении никеля из низкоконцентрированных формиатно-хлоридных электролитов / Т. Е. Цупак // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 855–859.

86. Раджюнене К.С. Изменение текстуры электроосадков никеля, вызываемые добавками некоторых блескообразователей / К. С. Раджюнене, Ю. Ю. Матулис // *Труды Академии Наук Литовской ССР*. – 1966. – Б. 47, №4. – С.11–28.

87. Сапронова Л. В. Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты / Л. В. Сапронова, Н. В. Соцкая, О. В. Долгих // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, №14. – С. 446–452.

88. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. – М.: Химия, 1972. – 167 с.

89. Di Bari G.A. Nickel plating basics. Part II / G.A. Di Bari // Metal Finishing. – 1986. – Vol. 84, № 8 – P. 23–26.

90. Роев В. Г. Электроосаждение сплава цинк-никель из аммиакатно-уротропинового электролита / В. Г. Роев, Р. А. Кайдриков, Э. Ю. Матыкина // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат. – 2000. – С. 9–10.

91. General atomic and molecular electronic-structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatzee et al. // Journal Computational Chemistry. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.

92. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // Journal Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98. – P. 1372–1377.

93. Foresman J.B. Solvent effects. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations / J. B. Foresman // Journal Chemical Physics. – 1996. – V. 100. – P. 16098–16104.

94. Cramer C. J. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry / C. J. Cramer, D. G. Truhlar // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – P. 10757–10816.

95. Miertus S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi // Chemical Physics. – 1981. – Vol. 55. – P. 117–129.

96. Tomasi J. Molecular interaction in solution: an overview of methods based on continuous distribution of the solvent / J. Tomasi, M. Persico // Chemical Review. – 1994. – Vol. 94. – P. 2027–2094.

97. Середюк В. О. Вплив природи лігандів на електрохімічні реакції за участю комплексів катіону хрому: дис. кандидата хім. наук : 02.00.05 / Володимир Олександрович Середюк. – Д., 2014. – 119с.

98. Середюк В. А. DFT метод расчета окислительно-восстановительных потенциалов ионов переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2005 – Випуск 11, Т. 7, – С. 35–38.

99. Середюк В. А. Оценка надежности квантово-химических расчетов электродных переходов в аквакомплексах переходных металлов / В. А. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 10. – С. 20–27.

100. Середюк В. О. Оцінка механізму обміну молекул води у аквакомплексах 3d катіонів / В. О. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – Випуск 20, Т.21. №3 – 2013. – С. 96–101.

101. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов / Котик Ф. И. – М. : Машиностроение, 1978. – 192 с.

102. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

103. Желиговская Н. Н. Химия комплексных соединений / Желиговская Н. Н., Черняев И. И. – М.: ВЫСШАЯ ШКОЛА, 1966. – 387 с.

104. Варгалюк В.Ф. Квантово-хімічний аналіз електронних переходів в деяких комплексах Нікелю / В. Ф. Варгалюк, О. В. Демчишина // Вісник Дніпропетровського національного університету. Сер. Хімія. – 2010 – С. 147–150.

105. Варгалюк В.Ф. Квантово-хімічний аналіз первинної стадії електрокристалізації Нікелю / В. Ф. Варгалюк, О. В. Демчишина // Вісник Дніпропетровського національного університету. Сер. Хімія. – 2011 – С. 6–9.

106. Демчишина О. В. Механізм електровідновлення комплексів  $Ni^{2+}$  з цистеїном / О. В. Демчишина, О. О. Чернушенко, А. І. Щукін // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(1). – С. 152–154.

107. Vargalyuk V. F. Quantum-Chemical Modeling of Nickel interaction with Acrylic Acid / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonskyu, L. V. Borshchevych, O. V.

Demchyshyna // 226th Meeting of the Electrochemical Society, 5–9 October, 2014.– Cancun Mexico, 2014. – P. 342–343

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

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

110. 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.

111. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.

112. Adams R.N. / R. N. Adams // Electrochemistry at Solid Electrodes. – 1969.

113. Alberts G. S. / G. S. Alberts, I. Shain // Anal.Chem. – 1963. – P. 35.

114. 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.

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

116. Демчишина О. В. Електроосадження нікелю 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.

117. Демчишина О. В. Электролитическое получение микропорошков никеля / О. В. Демчишина, А. И. Щукін // I Всеукраїнський форум студентів, аспірантів,

молодих вчених «Україні ХХІ сторіччя-інтелект і творчість молоді», 14–15 квітня, 2012 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С.345–346.

118. Якубовська Л. В. Електролітичне отримання мікропорошків 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.

119. 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.

120. 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.

121. 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.

122. 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.

123. 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.

## ДОДАТКИ

## Додаток А

Характеристика покриттів, отриманих у комірці Хулла  
з базового електроліту та у присутності 0,1М цистеїну

– область підгару; 
  – область темних матових покриттів; 
  – матові покриття; 
  – область мікродисперсного покриття

Склад електроліту	Розподілення густини струму по довжині зразка, мА/см <sup>2</sup>									
	48,2	31,6	24,2	22,4	19,4	16,0	13,4	11,2	8,6	4,4
Базовий 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>										
Базовий + 0,1М Н <sub>2</sub> Сys										

### Додаток Б

Характеристика покриттів, отриманих у комірці Хулла з базового електроліту та у присутності акрилової кислоти


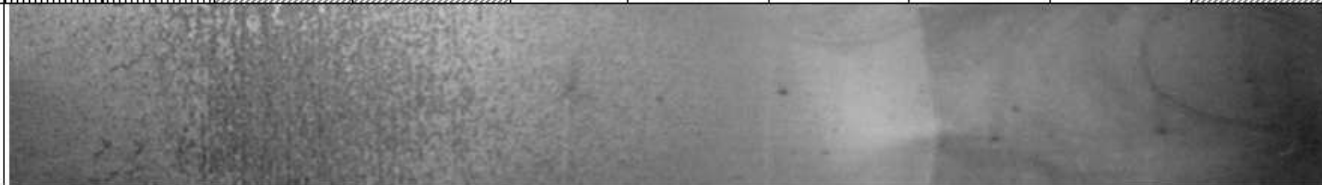

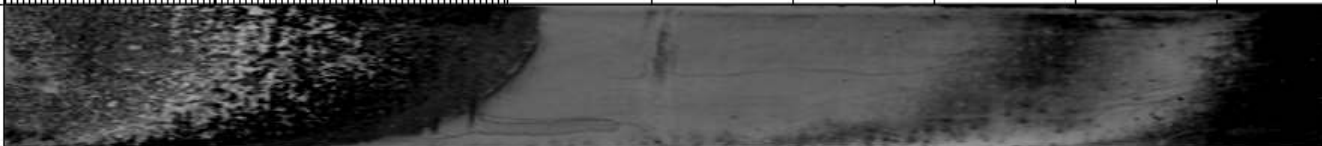
– область підгару; 
  – область темних матових покриттів; 
  – матові покриття; 
  – область мікродисперсного покриття; 
  – блискучі покриття

Склад електроліту	Розподілення густини струму по довжині зразка, мА/см <sup>2</sup>									
	48,2	31,6	24,2	22,4	19,4	16,0	13,4	11,2	8,6	4,4
Базовий 0,1М Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 1М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,3М Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub> ,										
Базовий + 0,05М НАк										
Базовий + 0,1М НАк										
Базовий + 0,2М НАк										

### Додаток В

Нікелеві покриття, отримані в комірці Хулла з базового електроліту при різних температурах

□ – область підгару; □ – область темних матових покриттів; □ – матові покриття

Температура	Розподілення густини струму по довжині зразка, $\text{mA}/\text{cm}^2$										
	48,2	31,6	24,2	22,4	19,4	16,0	13,4	11,2	8,6	4,4	
20°C											
											
50°C											
											

### Додаток Г

Нікелеві покриття, отримані в комірці Хулла з електроліту

0,1 М NiSO<sub>4</sub>, 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,3 М Н<sub>3</sub>ВO<sub>3</sub>, 0,1 М НАк при різних температурах.

□ – область підгару; □ – область темних матових покриттів; □ – матові покриття

Склад електроліту	Розподілення густини струму по довжині зразка, мА/см <sup>2</sup>										
	48,2	31,6	24,2	22,4	19,4	16,0	13,4	11,2	8,6	4,4	
20°C											
50°C											

## Додаток Д

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи  
ДВНЗ «Криворізький  
національний університет»

В.С. Моркун

24 лютого 2016р.

А К Т

впровадження в навчальний процес  
ДВНЗ «Криворізький національний університет»  
результатів дисертаційної роботи Демчишиної Оксани Вікторівни  
«Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю»  
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

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

1. Характеристика результатів дослідження: отримані наукові дані, дозволили деталізувати механізм електровідновлення однорідних та монозаміщених аквакомплексів нікелю; встановити, що заміщення в гексааквакомплексах нікелю молекули води на типові для електролітів нікелювання ліганди принципово не змінює характер електрохімічного процесу відновлення нікелю; виявити, що для елімінування небажаної реакції електровідновлення внутрішньосферних молекул води в аквакомплексах нікелю у якості заміщуючого ліганда необхідно використовувати аніони органічних кислот, зокрема – аніони акрилової кислоти. Застосування вдосконаленого алгоритму обробки хроноамперограм дає можливість з високою точністю визначити константу швидкості хімічної реакції у ЕСЕ-процесах.

2. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи «Електрохімічні властивості монозаміщених аквакомплексів нікелю», що виконана асистентом кафедри збагачення корисних копалин і хімії Демчишиною Оксаною Вікторівною, впроваджені у навчальний процес факультету рудопідготовки та обробки металів

ДВНЗ «Криворізький національний університет» для студентів напряму підготовки 6.050303 «Переробка корисних копалин» при викладанні дисциплін:

- «Хімічна термодинаміка у процесах збагачення корисних копалин»;
- «Фізична та колоїдна хімія».

Впроваджені у навчальний процес кафедри при розробці методичних вказівок:

- методичні вказівки до виконання лабораторних робіт та самостійних робіт з розділу «Хімічна термодинаміка, кінетика та методи дослідження сировини та матеріалів» для студентів I та III курсів напряму «Металургія»;
- методичні вказівки до виконання лабораторних робіт та самостійних робіт з теми «Хімія d-елементів» для студентів I курсу всіх спеціальностей.
- методичні вказівки до виконання аудиторної та самостійної роботи «Хімія».

### 3. Відомості по дисертаційній роботі:

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

2) 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.

3) 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.

Використання у навчальному процесі факультету рудопідготовки та обробки металів ДВНЗ «Криворізький національний університет» матеріалів дисертаційної роботи Демчишиної Оксани Вікторівни дозволило підвищити якість підготовки студентів.

Завідувач навчально-  
методичного відділу



Г.Х. Отверченко

Декан факультету рудопідготовки  
та обробки металів, канд. техн. наук, доц.



В.В. Ткач

Завідувач кафедри  
збагачення корисних копалин і хімії,  
д-р. техн. наук, проф.



Т.А. Олійник