

Міністерство освіти і науки України
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

На правах рукопису

Середюк Володимир Олександрович

УДК 544.65

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ЛІГАНДІВ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
РЕАКЦІЇ З УЧАСТЮ КОМПЛЕКСІВ КАТІОНІВ ХРОМУ**

02.00.05 – електрохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник
Варгалюк Віктор Федорович,
доктор хімічних наук, професор

Дніпропетровськ – 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Осадження металевого хрому із водних електролітів на основі катіонів Cr(III) з органічними та неорганічними добавками	9
1.2 Механізм процесу відновлення Cr(III) з водних розчинів	13
1.3 Електроосадження хрому із неводних розчинів	16
1.4 Використання квантово-хімічних розрахунків для дослідження електрохімічних об'єктів	22
1.5 Постановка завдання дослідження	25
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ	27
2.1 Електроліти для осадження хрому	27
2.2 Устаткування для електрохімічних вимірів	28
2.3 Визначення швидкості парціальної електродної реакції електроосадження металевого хрому	29
2.4 Методи квантово-хімічних розрахунків	32
2.4.1 Метод Хартри-Фока	32
2.4.2 Елементи теорії функціонала густини	34
2.4.3 Моделювання діелектричного оточення частинки в розчині	35
РОЗДІЛ 3. КВАНТОВО ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КАТІОНІВ ХРОМУ	37
3.1 Оцінка надійності результатів квантово-хімічного моделювання	37
3.2 Квантово-хімічне моделювання процесу $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$ в присутності органічних лігандів	51
3.3 Квантово-хімічне моделювання процесу електровідновлення молекул води	64
РОЗДІЛ 4. КІНЕТИКА КАТОДНИХ ПРОЦЕСІВ ЗА УЧАСТЮ КАТІОНІВ ХРОМУ(III)	68
4.1 Кінетика реакції виділення водню з розчинів солей хрому(III)	68
4.2. Кінетика електроосадження хрому з водних електролітів на	

основі солей хрому (III) в присутності неорганічних лігандів	71
4.3 Електроосадження хрому з водних електролітів на основі солей хрому(III) в присутності карбонових кислот	84
4.4 Кінетика електроосадження хрому з диметилсульфоксидних розчинів солей хрому(III)	91
4.5 Технологічні аспекти електроосадження безкарбідного хрому	96
ВИСНОВКИ	102
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	104
ДОДАТОК	122

ВСТУП

Актуальність теми

Тверде хромування металевих деталей, що піддаються інтенсивному тертю у різноманітних механізмах, зберігає провідні позиції у гальванотехніці завдяки унікальності фізико-механічних властивостей цих покриттів та відсутності адекватної заміни.

У той же час, хромовокислі розчини, з яких осаджують твердий зносостійкий хром, є надзвичайно шкідливими, тому проблемі переходу на екологічно сприйнятливі електроліти хромування на основі солей хрому (III) закономірно приділялося багато уваги. Певного прогресу вдалося досягти при використанні електролітів, що містять значну кількість органічних кислот (мурашина, оксалатна тощо), однак з таких розчинів за рахунок активного електровідновлення добавок електролітично виділяється лише карбідний хром, що не завжди відповідає технологічним вимогам.

Для створення сучасних технологій, які б у повній мірі задовольняли потреби промисловості з врахуванням екологічного аспекту, необхідно мати чіткі уявлення про механізм процесу електроосадження хрому з розчинів його солей та природу чинників ефективного впливу на перебіг цього процесу у необхідному напрямку.

Незважаючи на значну кількість накопиченого експериментального матеріалу, поки не вдалося розробити детальну картину механізму реакції $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}^0$, що обумовлено високою ступеню його складності. Це визначає актуальність встановлення всіх особливостей хімічних та електрохімічних стадій електровідновлення аквакомплексів хрому (III) та їх змішанолігандних форм.

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 електронно-донорних поверхнево-активних речовин» (2006 – 2008 рр., номер держреєстрації 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009 – 2011 рр., номер держреєстрації 01009U000125), «Полядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012 – 2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

Мета і завдання роботи

Метою роботи було встановлення можливих реакційних шляхів процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}^0$ та супутніх хімічних та електрохімічних перетворень, що з ним пов'язані, а також виявлення чинників керованого впливу на кінетику швидкість визначальної стадії. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. За допомогою кореляційного аналізу визначити параметри квантово-хімічних розрахунків енергетики електрохімічних реакцій комплексів перехідних металів IV періоду (модель, базиси, поле розчинника тощо), які б надійно забезпечували високу точність отриманих результатів.

2. Розрахувати параметри усіх форм комплексів хрому, які можуть існувати в електролітах хромування на основі солей Cr(III) та утворюватись в процесі їх електрохімічного відновлення.

3. На підставі результатів квантово-хімічних розрахунків визначити вірогідний механізм стадії трансформації стабільного інтермедіату (комплексів Cr^{2+}) в електрохімічно активну перехідну форму.

4. Встановити вплив природи лігандів на кінетичні можливості стадії, що лімітує швидкість процесу електровідновлення катіонів Хрому.

5. Перевірити результати теоретичного дослідження шляхом застосування відповідних методів електрохімічної кінетики.

Об'єкт дослідження – процес електровідновлення комплексів хрому(III) до металевого стану.

Предмет дослідження – механізм трансформації інтермедіату Cr^{2+} в електрохімічно активну перехідну форму.

Методи дослідження:

- неемпіричне квантово-хімічне моделювання з використанням DFT-методів (визначення структури та енергетики стабільних комплексів Хрому, інтермедіатів та перехідних форм);

- вольтамперометрія в потенціостатичному режимі та з лінійною розгорткою потенціалу, обертовий дисковий електрод, стріпінгова вольтамперометрія (дослідження динаміки реакцій електроосадження хрому та виділення водню в присутності катіонів хрому)

- рентгенофазовий аналіз (дослідження складу катодних осадів).

Наукова новизна одержаних результатів

Уперше визначена ступінь адекватності результатів квантово-хімічного моделювання електрохімічних реакцій з участю катіонів перехідних металів IV періоду реальним електрохімічним об'єктам. Показано, що при використанні методу поляризаційного континууму разом з поправками DFT та базисного набору CRENBL ECP та 6-311G коефіцієнт кореляції для реакції $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + e^- = \text{Me}^{2+}_{\text{aq}}$ становить 0,994, для реакції $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + 3e^- = \text{Me}^0_{\text{s}}$ – 0,993, для реакції $\text{Me}^{2+}_{\text{aq}} + 2e^- = \text{Me}^0_{\text{s}}$ 0,992.

На основі аналізу результатів квантово-хімічного моделювання реакції $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}^0$ та експериментальних кінетичних досліджень уперше встановлено, що:

- стадією, що лімітує швидкість процесу електровідновлення катіонів хрому як у водних, так і в неводних електролітах хромування на основі солей хрому (III) є трансформація інтермедіатів (пенталігандних комплексів хрому (II)) у перехідну форму – білігандний комплекс $\text{Cr}^{2+}(\text{L}_1)(\text{L}_2)$;

- кінетичні можливості стадії дисоціації інтермедіатів, а значить і величина граничного струму сумарного процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}^0$, визначаються електронодонорними властивостями лігандів L_1 і L_2 ;

- у водних розчинах супутня електроосадженню хрому реакція електровідновлення молекул води локалізується у внутрішній координаційній сфері аквакомплексів хрому, що призводить до прямого синтезу небажаного продукту – гідроксидів хрому. Усунення цього процесу досягається використанням лігандів L_1 і L_2 , здатних суттєво зменшити ефективний заряд на центральному атомі Cr^{3+} у вихідних комплексних структурах.

Практичне значення одержаних результатів

Відомості щодо природи стадії, що лімітує швидкість процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}^0$ та чинників ефективного впливу на її перебіг відкривають перспективи науково-обґрунтованого розробити оптимального складу електролітів хромування на основі солей хрому(III). Так, для отримання безкарбідного твердого хрому запропоновано використовувати сульфатно-флуоридний електроліт зі спеціальною неелектроактивною буферною добавкою.

На основі результатів температурно-кінетичних вимірів визначено режим електролізу, який забезпечує виділення товстих шарів безкарбідного хрому.

Особистий внесок здобувача

Постановка завдань, вибір об'єкта та предмета досліджень здійснено спільно з науковим керівником проф. В.Ф. Варгалюком. Побудова моделей об'єктів дослідження, виконання квантово-хімічних розрахунків, розробка методу перевірки адекватності їх результатів, та виконання електрохімічних досліджень здійснено безпосередньо автором. Узагальнення даних і формулювання висновків проведено разом із науковим керівником.

Апробація результатів дисертації

Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на V та VI Українських з'їздах з електрохімії (Чернівці, 2008; Дніпропетровськ, 2011), IV Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2009); VII регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2010); VII, IX, X, XI Всеукраїнських конференціях молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ 2009, 2011, 2012, 2013).

Публікації

Результати дисертаційної роботи опубліковано у 16 наукових працях, з них 10 статей у наукових фахових виданнях – 1 стаття у журналі «Електрохімія», 1 стаття у журналі «Вопросы химии и химической технологии», 7 статей у «Віснику Дніпропетровського університету. Серія Хімія», 1 стаття у «Науковому віснику Чернівецького університету. Хімія», та 6 тез доповідей конференцій.

Структура та обсяг роботи

Робота викладена на 122 сторінках, містить 30 рисунків та 20 таблиць, складається із вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 174 найменувань, одного додатка на 1 сторінці.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Осадження металевого хрому із водних електролітів на основі катіонів Cr(III) з органічними та неорганічними добавками

Класичні дослідження електроосадження хрому з солей Cr(III) [1-3, 6-8, 10-12] показали, що його ефективність якісно визначається зміною кислотності прикатодного шару, станом поверхні електрода, ефективністю перенесення електрону через сольватну оболонку комплексу. Відповідно була визначена важлива роль органічних та неорганічних лігандів, буферної ємності розчину, поверхневоактивних добавок. В якості органічних добавок використовувались сполуки різних класів: гліцин, трилон Б [1-3], фенантролін [4,5], фталева, бурштинова, пропіонова, саліцилова, сульфосаліцилова кислоти, моноетаноламін, етаноламін, молочна, мурашина [6,7], оцтова [8], оксалатна, винна, гліколева, яблочна, нітрилоцтова, маленова, лимона, гліцинова [9-12] кислоти, новокаїн [13], карбамід [14-16]. Як було показано в [8-12], далеко не всі карбонові кислоти позитивно впливають на процес електроосадження хрому. Так, найбільші густини струму були досягнуті при використанні мурашиної кислоти [9], якісні осади також отримували при використанні оксалатної, маленової, лимонної та гліцинової кислоти. Присутність новокаїну [13] та карбаміду [14-16] дозволяє отримувати світлі осади у більш широкому інтервалі параметрів електролізу. За даними авторів [17] рішення проблеми оптимізації процесу хромування може бути досягнуте при одночасному оптимальному виборі складу комплексів хрому, буферних добавок і поверхнево-активних речовин, що забезпечують активність поверхні електрода в процесі росту осаду.

Згідно з літературними даними [17-19], головною причиною неможливості отримання хромових осадів достатньої товщини з електролітів, що містять «прості» солі тривалентного хрому, є швидке зниження з часом

швидкості осадження метала аж до повного припинення його утворення на катоді. Більшість авторів це пов'язує з виникненням в прикатодному шарі плівки з нерозчинних основних солей хрому. Так, утворення $\text{Cr}(\text{OH})_3$ на поверхні катоду при електролізі водних розчинів комплексів $\text{Cr}(\text{III})$ було підтверджено методом інверсійної вольтамперометрії в дослідженні [20]. В роботі [21] було проведено розрахунок концентрації гідроксокомплексів хрому (III) в водному розчині $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при різних значеннях рН та показано, що в прикатодному шарі під час електроосадження хрому переважають колоїдні частинки $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$.

В роботі [22] показано, що інертні аквакомплекси $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ відновлюються за зовнішньосферним механізмом, для якого характерна уповільненість реакції приєднання електрона. Прискорення процесу можна очікувати при заміні молекул води у внутрішній координаційній сфері на полідентатні ліганди, що забезпечують містковий внутрішньосферний механізм переносу заряду, швидкість якого на кілька порядків вище, ніж при зовнішньосферному механізмі.

Активно витісняють воду з внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів хрому такі полідентатні ліганди, як, наприклад, аніони оксалатної й маленової кислоти. Вони забезпечують електронний обмін на два порядки більш швидкий, ніж спостережуваний з іншими аніонами. У зв'язку з цим у роботі [17] в якості лігандів використані багатоосновні органічні кислоти – щавлева, маленова, а також лимонна, винна та бурштинова. Активний стан поверхні електрода забезпечували підбором ПАР та необхідної буферної ємності розчину, яку встановлювали введенням у розчин борної кислоти. Граничний струм реакції розряду іонів хрому, був визначений як $1,6 \text{ А/дм}^2$. По знайденим значенням коефіцієнтів переносу ($<0,5$) автори зробили припущення, що сповільненою стадією є переніс першого електрону.

На рис. 1.1 (а) представлені парціальні поляризаційні криві процесів виділення хрому (крива 1), водню (крива 2) і сумарна поляризаційна крива

(крива 3), отримані у розчині складу, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 25, Na_2SO_4 – 100, H_3BO_3 – 35, малонова кислота – 10, сульфурвмісні ПАР – 0,01; pH 3,5 і температура 40°C [12]. При потенціалах більших за -1,1 В струм витрачається також на побічний процес утворення іонів $\text{Cr}(\text{II})$ (рис. 1.1 (б), крива 4).

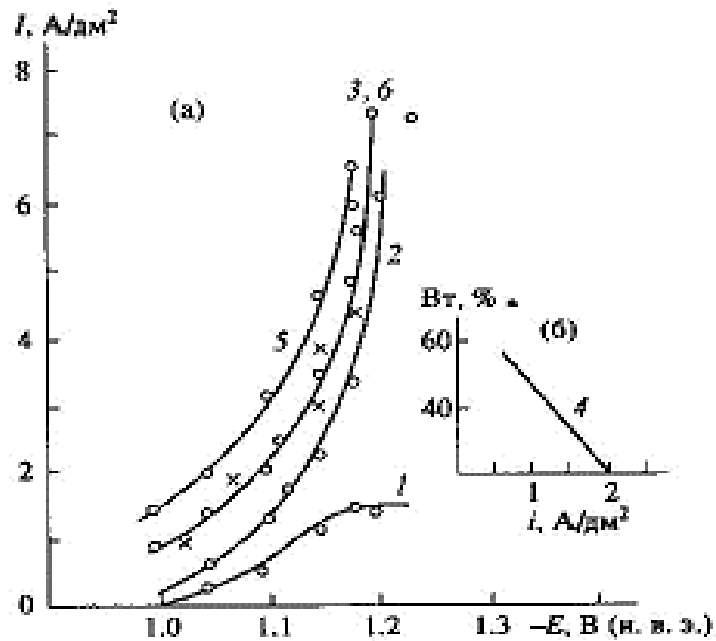


Рисунок – 1.1 Сумарна й парціальні поляризаційні криві процесу електрохімічного відновлення іонів $\text{Cr}(\text{III})$ з електроліту складу, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 25, Na_2SO_4 – 100, H_3BO_3 – 35, малонова кислота – 10, сульфурвмісне ПАР – 0,01; pH 3,5, температура 40°C

1 – парціальна крива виділення хрому; 2 – парціальна крива виділення водню; 3 сумарна крива спільного виділення хрому й водню; 4 – крива частки струму, що йде на відновлення іонів $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{II})$; 5 – крива виділення водню з основного розчину без іонів $\text{Cr}(\text{III})$; 6-те ж без введення $\text{Cr}(\text{III})$ і ПАР [12]

Нахил поляризаційної кривої, що характеризує виділення хрому, указує на розряд хрому за механізмом змішаної кінетики. Граничний струм реакції розряду іонів хрому, обумовлений конвекцією й дифузією в умовах перемішування розчину воднем, що виділяється, становить $1,6 \text{ A/dm}^2$. За

знайденими значеннями коефіцієнтів перенесення ($<0,5$) автори зробили припущення, що сповільненою стадією є переніс першого електрону.

З порівняння кривих 5 і 6 рис. 1.1 (а), автори констатували, що йони хрому уповільнюють виділення водню. Додавання ПАР не підвищує перенапругу виділення водню, а навіть трохи знижує його (криві 2 й 6 рисунок 1.1 (а)). Таким чином, осадження хрому при введенні в розчин ПАР не може бути пояснено уповільненням реакції відновлення іонів гідрогену. Хром починає виділятися з помітною швидкістю при потенціалі, небагато меншим рівноважного потенціалу реакції $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^{\circ}$ у даному розчині (стандартний потенціал цієї реакції $-0,91$ В). Отже, використані ПАР й ліганди не утворюють міцних комплексів з іонами Cr(II) . При потенціалах менших за $-1,1$ В всі іони Cr(II) відновлюються до металу (рис. 1.1 (б), крива 4), імовірно, за містковим механізмом.

З розчину без введення ПАР на катоді виділялися лише дуже тонкі шари хрому. Через кілька секунд осадження хрому припинялося й виділявся один водень. У щойно приготованих розчинах без ПАР окрім розряду іонів гідрогену на катоді проходило відновлення іонів Cr(III) до Cr(II) . Після пропущення 30 Кл/см², очевидно, необхідного для досягнення стаціонарного співвідношення $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$, струм іде тільки на відновлення іонів гідрогену. Як правило, всі дослідники проводили вимірювання після електрохімічної обробки розчину до досягнення стаціонарного відношення $\text{Cr(III)}/\text{Cr(II)}$. Із простих сульфатних розчинів виділяються чорні осади, що містять велику кількість неметалічних домішок. Введення сульфуровмісного ПАР в розчин Cr(III) різко зменшує кількість домішок в осаді, що дозволяє отримувати якісні світлі осади.

В якості ефективного неорганічного ліганду автори [23] вивчали дію аніону F^- . Було показано, що флуорид-аніон пригнічував паралельну реакцію виділення водню, зокрема при потенціалі $-0,93$ В змінюється тафелівський нахил з $0,12$ В до $0,06$ В. Автори відзначають, що початок активного виділення металевих хрому ймовірно змінює механізм виділення водню.

Автори [17] вивчали вплив водорозчинних полімерів, що різко змінюють колоїдно-хімічні властивості дисперсної системи у прикатодному шарі, на динаміку електроосадження хрому з сульфатно – форміатного електроліту. Автори дійшли висновку, що найбільш оптимальна концентрація добавки полівінілпірролідону, приблизно $0,01 \text{ г/дм}^3$. Саме за таких умов утворюються рівномірні і гладкі осади хрому з товщиною декілька десятків мікрон.

Вплив зміни стану адсорбційної плівки на поверхні катоду під час електролізу розглядався в роботах [24-26]. Автори зробили спробу покращити характеристики електроосадження металу із сульфатно-форміатного електроліту шляхом введення до його складу карбаміду ($0,5\text{-}1 \text{ моль/дм}^3$), що призводило до осаження сплаву Cr-C. Було показано, що в цьому випадку досягається більша стійкість процесу електроосадження, стає можливим отримання товстих шарів металу більше 100 мкм. Вміст карбону в осаді у вигляді карбіду хрому дорівнює приблизно 30%. Оптимальні умови для осаження товстих хромових покриттів: температура близько 35°C та катодна густина струму близько $30 - 35 \text{ А/дм}^2$.

1.2 Механізм процесу відновлення Cr(III) з водних розчинів

На сьогоднішній день ще немає остаточних даних щодо механізму електровідновлення іонів тривалентного хрому в водних розчинах. Літературні дані, що присвячені цій проблемі, в достатній мірі суперечливі. Так, в [28] указується на вирішальний вплив модифікації солей тривалентного хрому на процес їх електровідновлення, а в [29] зазначається, що цей процес визначається насамперед станом поверхні електрода і явищами адсорбції. Крім того, дослідники не дійшли єдиної думки щодо питань стадійності процесу електровідновлення іонів тривалентного хрому в водних розчинах: одні автори [30] допускають, що перенесення всіх трьох електронів здійснюється одночасно; інші [13,20] висловлюються на користь

стадійного перебігу реакції електроосадження металічного хрому. Не до кінця зрозуміла і роль іонів двовалентного хрому, які утворюються в якості продукту реакції неповного відновлення іонів тривалентного хрому в процесі осадження металічного хрому.

Встановлено [31], що в області потенціалів, які відповідають електроосадженню металічного хрому перебігають наступні основні катодні реакції:

1) неповне відновлення іонів тривалентного хрому:



2) електроосадження металічного хрому:



3) виділення водню:



В [32] показано, що реакція неповного відновлення іонів тривалентного хрому перебігає в режимі дифузійної кінетики. За результатами аналізу електроліту на вміст іонів Cr^{2+} [33] автори отримали парціальну криву утворення іонів двовалентного хрому, на якій спостерігається граничний струм.

Автори [33] вказали на важливий аспект: у розчині, що не містить органічних лігандів, при продувці електроліту повітрям окиснення іонів двовалентного хрому відбувається досить швидко. Органічні добавки (зокрема форміат-іони) стабілізують комплекси двовалентного хрому.

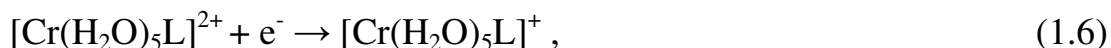
У випадку накопичення в об'ємі розчину значних кількостей іонів Cr^{2+} , здатних до подальшого розряду, і, при збільшенні тривалості електролізу

вихід за струмом хрому спочатку трохи зростає. Однак надалі він досить швидко виходить на постійне значення.

Накопичення в катоді іонів двовалентного хрому практично не впливає на швидкість електроосадження хрому. Якщо після припинення процесу електролізу й окиснення всіх іонів Cr^{2+} у катоді знову розпочати електроосадження, то високий вихід за струмом хрому зберігається. Автори [27] пов'язують це не з додатковим внеском розряду іонів Cr^{2+} , що накопичилися в об'ємі електроліту, а із прискоренням обмінних процесів в катоді, викликаними іонами двовалентного хрому, які каталізують реакції обміну лігандів у кінетично інертних комплексах тривалентного хрому.

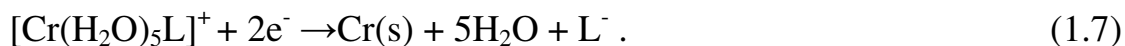
На думку авторів [34] зв'язування катіонів Cr(III) у комплекси призводить до зменшення швидкості гідролізу Cr(III) та, відповідно, до зменшення швидкості утворення малорозчинних гідроксидних сполук, які призводять до пасивації катоду. Однак стійкість комплексів можна підвищувати тільки до певної межі, так як при цьому підвищується потенціал відновлення катіонів хрому до металу. Відповідний аналіз можливого діапазону констант стійкості електрохімічно активних комплексів хрому проведений в роботі [35].

В роботі [36] вивчалися катодні процеси в хлоридному електроліті хромування. В якості органічних добавок використовувалися амонію форміат та натрію ацетат. Було показано, що процес електровідновлення відбувається у дві стадії. На першій стадії відбувається відновлення комплексу Cr(III) до Cr(II) :



де L- органічний ліганд (форміат чи ацетат).

На другій стадії відбувається відновлення комплексного іону Cr(II) до металу Cr(s) :

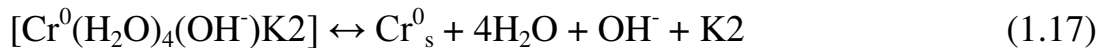
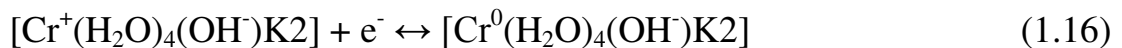
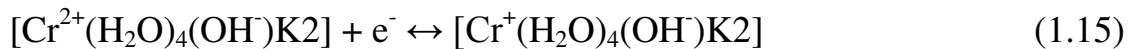
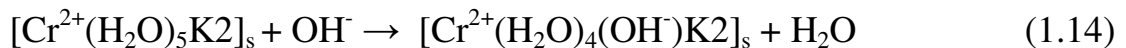
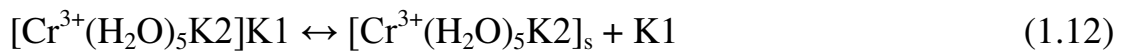


За відсутності органічного ліганду хром у вигляді металу не осаджувався.

В роботі [37] було зроблено припущення, що стадія відновлення до металу відбувається через гідросокомплекси, що утворюються в піддуженому прикатодному шарі:



Авторами [38] був запропонований механізм електроосадження хрому, де беруть участь і форміат-аніон, і гідроксид-аніон:



де K1 – карбамід, а K2 – форміат-аніон.

1.3 Електроосадження хрому із неводних розчинів

Зневоднене середовище деяких органічних розчинників розширяє можливості електрохімічного осадження металів [39].

Під час осадження металів надають перевагу органічним розчинникам з високою полярністю молекул, зокрема апротонним. Останні характеризуються великими значеннями донорного числа [40] і відповідно утворюють з йонами d-металів сольвати.

Багато органічних розчинників відзначаються вищою електрохімічною стабільністю, ніж вода [40-45]. Це дає змогу здійснювати електроліз за високих електродних потенціалів без проходження спряжених електрохімічних реакцій.

У роботі [46] була оцінена можливість осадження хрому з великого числа органічних розчинників. Йони Хрому в розчин вводили у вигляді $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ або $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{H}_2\text{O}$. Було встановлено, що хром може осаджуватися з розчинів цих солей в формаїді, N-метилформаїді, диметилацетаїді, диметилформаїді, ацетаїді, N-метилацетаї, етиленгліколі, гліцерині, гідразині, 2-етоксиетанолі, диметилсульфоксиді, 4-бутиролактоні, триетанолаїні. Осадження не відбувалося, якщо використовувалися такі розчинники: метанол, 1,4-диоксан, ацетонїтрил, бензол, диметилсульфат, диметилціаномід, одихлорбензол, кислий метилфосфат, пропіленкарбонат, вода, анілін, піридин, етилендіамін, оцтова кислота, ацетон, циклогексан, метилетилкетон.

Найкращі результати [47] були отримані при використанні аїдів. З розчинів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ в формаїді осаджувалися блискучі хромові покриття з дуже низьким виходом за струмом (5-10%). У розчинах аїкатно-роданїдних комплексів у формаїді вихід за струмом був вищим і складав для 0,28 М розчину 8, 25 і 24% при густині струму відповідно 25, 50 і 75 мА/см², температурі 23°C. Якість покриття і розсіюча здатність в аїкатно-роданїдних розчинах у формаїді були досить низькими.

Присутність вологи [48] в формаїдному розчині призводило до зниження виходу за струмом. Так, в 0,28 М аїкатно-роданїдних комплексів у формаїдному розчині при густині струму 5 А/дм² і температурі 23°C вихід за струмом у вихідному розчині з вмістом води до 1% становив 26%, а з підвищенням вмісту води до 4, 7, 12 і 20% знижувався відповідно до 20, 16, 14 і 12%. Можна припустити, що «у вологих» формаїдних розчинах сіль

поступово гідролізується з заміщенням тіоціанату на воду, а утворений при цьому аквакомплекс відновлюється важче, ніж амміакатно-роданідний.

Підвищення температури [49] формамідного електроліту приводило до істотного зниження виходу за струмом. При густині струму 5 А/дм^2 вихід за струмом в $0,28 \text{ М}$ аміакатно-роданідних комплексів у формамідному розчині знижувався з 26% до 13% і 3% при підвищенні температури від 25 до 50 і 75°C , відповідно. Таке зниження виходу за струмом пов'язано зі зростанням швидкості відновлення формаміду при підвищенні температури. При нагріванні електроліту вище 80°C його колір змінювався від червоного до пурпурового, і в такому електроліті навіть після охолодження вихід за струмом залишався надзвичайно низьким. Було показано, що при нагріванні іон $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ перетворюється в іон $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, катодне відновлення якого ускладнено. Вихід за струмом в N -метилформамідному і диметилформамідному розчинах був набагато менше, ніж у формаміді. Додавання ацетаміду до формаміду ускладнює катодне відновлення останнього, тому змішані ацетамід-формамідні електроліти дозволили підвищити вихід за струмом осадження хрому. При густині струму 5 А/дм^2 і температурі 23°C вихід за струмом в ацетамідформамідному електроліті із вмістом 30% формаміду складає 40%. Цей електроліт був визнаний оптимальним.

Додавання літій гідриду [50] дозволило ще більше підвищити вихід за струмом до 49,1%. Автори пояснюють це явище зневоднюючою дією літій гідриду і підвищенням рН.

Для дослідження природи комплексу, що розряджається, та встановлення ролі лігандів аміаку і тіоціанату вивчалось [51] осадження хрому з ацетамід-формамідного розчину $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$, з якого можна отримати найбільш якісні покриття хрому [56]. Добавки літій гідриду до цього електроліту приводили до зниження виходу за струмом. Вихід за струмом збільшувався зі зростанням концентрації $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$ і при

температурі 23°C і густині струму 2,5 А/дм² становив 30, 45 і 61% для 0,05; 0,10; 0,20 М розчинів відповідно.

При роботі електролітичної ванни, яка містить ацетамідформамідний розчин $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$, вихід за струмом падає з часом [52]. Додаткове зниження виходу за струмом пов'язано із наступним: в електроліті накопичується аміак, концентрація комплексу хрому знижується за рахунок утворення нерозчинної сполуки, комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]^{2+}$ каталітично розкладається під дією двовалентного хрому з утворенням $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

З ацетамід-формамідного електроліту були отримані [53] рівні осади хрому, з доброю адгезією до мідної підкладки. При збільшенні товщини до 15 мкм на їх поверхні з'являються горбки, розміри яких збільшуються зі збільшенням товщини. Електронографічним аналізом було встановлено, що в основному осади складаються з хрому. Вакуумно-газовим аналізом виявлені 0,5% - Н, 2,1% - N. 3,5% - О. Наявність цих домішок пов'язано з розкладанням електроліту.

В роботі [54] досліджено вихід за струмом металічного хрому і катодна поляризація при електроаналізі амідних розчинів, що містять хром у вигляді комплексу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{HCOO})_3$. Встановлено, що хром може відновлюватися з катодним виходом за струмом до 50% з безводного розчину, що містить 0,2 – 0,4 М комплексу в 30%-ому розчині ацетаміду в формаміді. Оптимальна температура 23°C, густина струму – 2,5 – 5,0 А/дм². Електроліт стійкий при вмісті води менше 0,04%. У присутності вологи хром осаджується з низьким виходом за струмом. При введенні в електроліт H_3BO_3 вихід за струмом хрому підвищується. Додатки знижують потенціал осадження хрому і збільшують перенапругу відновлення амідного розчинника. Задовільні за якістю осади хрому були отримані з електроліту, що містить 100 г/л CrCl_3 , 20 г/л демінералізованої H_2O в ацетоні при густині струму 0,1-1,0 А/дм² і температурі 15°C.

Катодна поляризація хрому в розчині CrCl_3 в диметилформаміді і його суміші з водою досліджена в роботі [55]. Виявлено, що поляризація в розчині

з диметилформамідом вища, ніж у водних розчинах. Максимальне значення поляризації було виявлено в суміші диметилформаміду з водою в співвідношення 1 до 2.

Групою авторів [56] було проведено дослідження електровідновлення хрому у розчині 0,15–0,25 М $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в DMSO у температурному діапазоні 20–60°C. Було показано, що у широкому діапазоні концентрацій солі і температур характер поляризаційних кривих не змінюється. Електроосадження металевого хрому відбувається за катодних потенціалів понад -1,8 В. При більш позитивних потенціалів має місце перебіг лише реакції неповного відновлення катіонів хрому до інтермедіату Cr^{2+} .

Температура є суттєвим фактором підвищення швидкості реакцій відновлення хрому. Так, в діапазоні потенціалів -1,3 ÷ -1,8 В, що відповідає реакції (1.1), з підвищенням температури на 10°C катодна густина струму в залежності від складу електроліту зростає в 1,1–1,4 рази. Аналогічний приріст цієї величини спостерігається в інтервалі $\phi = -1,8 \div -2,5$ В, що відповідає одночасному перебігу реакцій (1.1) і (1.2).

За катодних потенціалів, що перевищують $\phi = -1,8$ В, відновлення хрому до металу, залежно від концентрації солі, значень потенціалу й температури, може призводити до формування як гладких (при $\phi = -1,8 \div -2,2$ В, $t = 30 \div 40^\circ\text{C}$), так і шорстких покриттів (чорний хром), або ж дисперсного металу (понад -2,5 В). При цьому для усіх видів осадів мікроструктура є однотипною — агломеровані сфероподібні частинки розміром 100 – 300 нм. Таку геометрію можна пояснити блокуванням зародків хрому високодонорними молекулами диметилсульфоксиду, які під час катодної реакції (1.2) локалізуються на електрохімічно найбільш активних його ділянках. Для рівних покриттів характерні напруження, що проявляються у їх розтріскуванні.

Авторами [57] було проведено осадження хрому при різних концентраціях хромового ангідриду та густині струму. Вони виявили, що

оптимальною є густина струму 25–30 А/дм² при концентрації CrO₃ 150 г/л. За таких умов вихід металу за струмом складає 83...85%.

Відновлення хрому в середовищі диметилсульфооксиду, на думку авторів [57], відбувається за наступним механізмом: хромовий ангідрид взаємодіє з диметилсульфоксидом, окислюючи його до сульфона, а іон хрому(VI) відновлюється до хрому(III).

Молекула сульфона з іоном хрому Cr³⁺ утворює комплексний іон [Cr(C₂H₆SO₂)₆]³⁺. Диметилсульфоксид є спряженою основою. Спряжена основа дуже хороший нуклеофіл і може атакувати електрофільний центр, зокрема, [Cr(C₂H₆SO₂)₆]³⁺. При цьому утворюються комплексна сіль [Cr(C₂H₆SO₂)₆][CH₃SOCH₂], яка бере участь при електроосадженні хрому і зумовлює необхідну електропровідність розчину.

Таким чином, проведене дослідження електроосадження хрому авторами [57] із електролітів на основі органічного розчинника дозволило встановити умови, при яких можна отримати осади з високою мікротвердістю, зносостійкістю та задовільним зовнішнім виглядом. Розсіююча здатність неводного електроліту хромування дуже висока, але електропровідність в порівнянні з водними електролітами відносно низька. Розсіююча здатність залежить від того, як зміниться вихід металу за струмом із збільшенням густини струму. В електролітах на основі ДМСО залежність виходу за струмом від густини струму має складний характер: досягнув високого значення (85...87%), вихід за струмом по мірі подальшого росту густини струму не змінюється, що більш всього пов'язано, з тим, що при високих густинах струму виділяється тепло, яке є небажаним для процесу: в прикатодному просторі утворюються умови для укріплення зв'язування (ди-, тримерізація молекул ДМСО), починається пасивація поверхні катоду.

Автори [57] високу розсіюючу здатність в електролітах хромування на основі ДМСО пояснюють суттєвою зміною катодної поляризації

1.4 Використання квантово-хімічних розрахунків для дослідження електрохімічних об'єктів

На початку п'ятдесятих років минулого століття в роботах Лайонса [58,59] дається якісний аналіз впливу електронної структури комплексних іонів на механізм електроосадження металів. У 70-і роки зароджується кластерна модель поверхні електроду, уперше використана Лебаном і Хаббардом [60] для квантово-хімічного опису структури щільної частини подвійного електронного шару (ПЕШ), а Шапником та Галєєвим [61] – для дослідження механізму електрохімічного відновлення комплексів Cu(II) . Розвинена Маркусом теорія перенесення заряду в полярних середовищах [62-64] дозволила перейти від розрізнених квантово-хімічних моделей до квантової електрохімії. Так, у рамках цієї теорії в [65] було показано, що, незважаючи на превалювання в об'ємі електроліту висококоординованих гідросокомплексів цинку(II), їх розряду передують стадія відщеплення ліганду з утворенням нейтральної частки Zn(OH)_2 . У роботі [66] досліджений механізм електровідновлення ціанокмплесів Cu(I) з водних розчинів електролітів у рамках теорії функціонала густини (DFT). Показано, що електрохімічно активною формою, що безпосередньо бере участь в елементарному акті електровідновлення, є комплекс $[\text{Cu(CN)}_2]^-$.

В активі квантової електрохімії є моделювання іонних асоціатів, що утворюються в концентрованих розчинах, розрахунок структури сольватних оболонок, а також визначення основного спінового стану реагенту. Приміром, розрахунки напівемпіричним методом ZINDO/1 комплексів етилендіамінтетраацетата хрому(III) привели авторів роботи [67] до висновків, що введення молекули води у внутрішню координаційну сферу Cr(III) енергетично вигідно, а усі форми комплексів $[\text{Cr(EDTA)}]^-$ є високоспіновими. Змішані комплекси Pt(II) вивчалися в [68] методом DFT, а вплив водного розчину враховувався у рамках континуальної моделі сольватації. Зроблений висновок про перевагу транс-форми $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в

порівнянні з цис-ізомером був підтверджений даними ЯМР. У роботі [69] були оптимізовані структури кластерів гідратів $[\text{CN}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Показано, що найближча сфера гідрату ціанід-йона складається з чотирьох молекул H_2O , безпосередньо пов'язаних з іоном водневими зв'язками; отримано значення ентальпії гідратації ціанід-йона, що добре узгоджується з експериментом. Крім того, в [70] за допомогою цієї моделі розраховані стандартні редокс-потенціали напівреакцій за участю іонів Vi(I) , Vi(II) та Vi(III) ; у роботі [71] подібний розрахунок був проведений для фероцену, кобальтоцену та їх іонів. Попри те, що при використанні континуальної моделі неможливий облік просторової дисперсії розчинника, знайдені значення електродних потенціалів цілком узгоджуються з наявними експериментальними даними. У [72] методом пов'язаних кластерів розрахована енергія Гіббса гідратації протона, яка виявилася рівною, $-1089,9$ кДж/моль. Розрахунок проведений за допомогою молекулярно-континуальної моделі, яка припускає як безпосереднє включення найближчих до протону молекул води в розрахунковий процес, так і облік далекого діелектричного оточення методом самоузгодженого реактивного поля розчинника. Квантово-хімічне дослідження кластерів $(\text{O}^-)(\text{H}_2\text{O})_n$, проведене в [73], показало, що реакція перенесення протона від молекули води до аніона з утворенням структури $(\text{OH}^-)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$ енергетично не вигідна. У роботі [74] методом DFT досліджена структура гідрата оксалат-йона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і показано, що перша координаційна сфера включає 12 молекул води. Також встановлена структурна близькість оболонок гідратів іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і SO_4^{2-} .

Інформація про структуру іонних асоціатів дуже корисна для розуміння механізму процесів з їх участю, наприклад електрохімічного відновлення аніонів. Так, в [75] за допомогою методів квантової хімії показано, що взаємодія часток $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ з полем ПЕШ ртутного електроду еквівалентно відштовхуванню ефективних зарядів, розташованих поблизу центрів аніонів в дифузійному шарі. У [76] методом HF розрахована критична відстань Бьєррума для іонних пар у водних

розчинах NaCl та KCl. Було показано, що енергія розриву контактних іонних пар значно вища, ніж гідратно-розділених.

Квантова електрохімія оперує мікроскопічним описом реакційного шару, що включає реагент, розчинник і заряджену в загальному випадку поверхню електроду. Серйозним ускладненням є відмінність структури розчинника в реакційному шарі від об'ємної через вплив як електроду, так і реагенту. На даний момент існує безліч моделей реакційного шару, які відрізняються методологією, що лежить в їх основі: метод Монте-Карло [77-80], інтегральне рівняння [81,82], модифікований метод Пуассона-Больцмана [83-86], теорія функціонала густини [87,88], метод молекулярної динаміки [89-93], формалізм поверхні потенційної енергії реакції [94,95], метод Кара-Паринелло [96,97] та ін. Метод Кара-Паринелло, який є синтезом методів молекулярної динаміки і DFT, дає найбільш чіткий опис структури реакційного шару, проте його реалізація пов'язана з великими витратами комп'ютерних ресурсів. Нині більше поширення отримали менш чіткі, але гнучкіші підходи, що працюють на використанні кластерної моделі поверхні твердого тіла.

Важливим аспектом в моделюванні електрохімічних реакції є облік ефектів сольватації. Для опису сольватного оточення реагенту можна безпосередньо включити молекули розчинника в розрахунковий процес. Такий підхід називається молекулярним чи супермолекулярним. Як правило, обмежуються описом тільки найближчого сольватного оточення реагенту. У [98] ця модель використовувалася для оцінки енергії часткової дегідратації H_3O^+ на поверхні ртутного електроду, а в [99] — для визначення енергії гідратації електрона, яка, як виявилось, дорівнює 2,6 eV.

Більш простий підхід, що дозволяє побічно врахувати ефекти сольватації, який оснований на континуальних електростатичних моделях, розроблених Харкацем та ін. [100,101], дає можливість оцінити енергію реорганізації розчинника залежно від відстані до металу, а також енергію

адсорбції частки з розчину. У роботі [102] розглядається складніший випадок часткового проникнення реагенту в щільну частину ПЕШ.

Широке поширення отримали континуальні моделі у рамках теорії реактивного поля розчинника [103]. При практичній реалізації таких схем реагент оточується порожниною в найбільш складному варіанті електронної щільності молекули, що імітує контур. Одним з недоліків подібних моделей є не врахування просторової дисперсії розчинника на межі розділу електрод/розчин, що знижує їх ефективність при розгляді процесів на межі розділу фаз. Комбінована молекулярно-континуальна модель, що припускає безпосередню участь найближчих до реагенту молекул розчинника в розрахунковому процесі, і облік подальшого сольватного оточення у рамках теорії реактивного поля використовувалася для розрахунку ентальпії гідратації ціанід-йона [104], а також при дослідженні процесу його адсорбції на металах підгрупи міді [105].

Комбінацією методів DFT та моделі поляризаційного континууму розраховували енергію активації реакції перезарядки $\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$ для комплексів $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})]$ та $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]$ [106]. Було показано близькість отриманих результатів з експериментальними значеннями.

1.5 Постановка завдання дослідження

Приведений аналіз літератури показав, що механізм електровідновлення катіонів хрому до металу є дискусійним. Зокрема серед різних авторів є істотні розбіжності стосовно ролі органічних та неорганічних лігандів, характеру стадії, що лімітує швидкість багатостадійного процесу електроосадження хрому.

Перехід на апротонні електроліти хоч і усуває такі небажані явища, як паралельна реакція виділення водню та гідроліз катіонів хрому, однак кардинально не змінює ситуацію.

Результати, що отримують за допомогою відомих фізико-хімічних методів дослідження механізму складних електрохімічних реакцій, зокрема процесу електровідновлення йонів Cr^{3+} , можуть бути суттєво доповнені та розвинуті при використанні квантово-хімічного моделювання електрохімічних об'єктів, які дозволяють отримати важливу додаткову інформацію щодо деталей трансформації вихідних структур в кінцеві.

Виходячи з наведеного, були сформульовані наступні основні завдання дослідження:

1. Визначити за допомогою квантово-хімічного моделювання можливі шляхи електровідновлення катіонів хрому з електролітів хромування різного складу, виявити природу інтермедіатів та стадії, що можуть лімітувати швидкість процесу.

2. Зіставити експериментальним шляхом виявлені закономірності електрохімічних реакцій за участю комплексів Хрому.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1 Електроліти для осадження хрому

Для приготування робочих електролітів використовувалися реактиви кваліфікації х.ч. і ч.д.а.

Джерелом іонів Cr(III) у різних серіях водних електролітів слугували хромокалієві галуни $KCr(SO_4)_2$, хрому(III) хлорид $CrCl_3$ та хрому(III) перхлорат $Cr(ClO_4)_3$. В якості буферу використовувалися органічні кислоти $RCOOH$ та борна кислота H_3BO_3 . Електропровідними добавками слугували натрію сульфат Na_2SO_4 , калію хлорид KCl та натрію перхлорат $NaClO_4$.

В якості апротонного розчинника використовувався диметилсульфооксид (DMSO). Як електропровідну добавку в розчинах DMSO використовували літію хлорид $LiCl$.

Базовий концентрований розчин хром (III) перхлорату готували згідно при взаємодії хромового ангідриду гідриду пероксиду у середовищі $HClO_4$ згідно рівнянням реакції:



При цьому до 100 г хром(VI) оксиду в термостійкому стакані об'ємом 1 л додавали 340 мл хлорної кислоти, а потім невеликими порціями при постійному перемішуванні – гідроген пероксид до припинення реакції. Отриманий електроліт нагрівали до $80^\circ C$ для розкладання надлишку гідроген пероксиду. Концентрація хром(III) перхлорату визначалася титрометричним методом [107].

За рахунок вкрай низької швидкості лігандного обміну комплексів Cr^{3+} ми мали змогу цілеспрямовано впливати на склад їх внутрішньої координаційної сфери. Для цього електроліт готували у два етапи. На першому етапі до базового електроліту вводили ті компоненти, які необхідно було безпосередньо приєднати до іонів Cr^{3+} . Розчин прогрівали протягом 30

хвилин при $t=95^{\circ}\text{C}$ до повного завершення лігандного обміну, після чого його охолоджували до робочої температури 25°C .

На другому етапі безпосередньо перед електрохімічними вимірами до розчину додавали інші компоненти, які в подальшому перебували під час короткотривалих дослідів у зовнішньосферному просторі.

Необхідне значення рН отримували додаванням у розчин певної кількості концентрованих розчинів NaOH чи H_2SO_4 .

Для приготуванні апротонних електролітів спочатку брався заданий об'єм 2,3 М розчину $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, виготовленого за описаною вище методикою, та наважку LiCl. Солі змішували та випаровували до сухого стану при температурі 150°C . Потім отриману суміш розчиняли в органічному розчиннику диметилсульфоксиді при температурі 80°C , розчин доводили до заданого об'єму.

2.2 Устаткування для електрохімічних вимірів

Електрохімічні виміри проводили за допомогою потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8, потенціометра планшетного двохкоординатного ПДПУ-002 в термостатованих триелектродних комірках. В якості робочого електроду використовувався золотий дисковий електрод площею $0,60\text{ см}^2$, або пластина з платинової фольги площею $0,90\text{ см}^2$. Платиновий електрод перед дослідом покривався шаром міді в гальваностатичному режимі з густиною струму 10 мА/см^2 у сульфатному електроліті міднення до досягнення шару товщиною міді 10 мкм . В якості допоміжного електроду використовувалася платинова пластинка.

Електродні потенціали вимірювалися відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння.

В експериментах з золотим дисковим електродом робочий електрод приводився в обертання за допомогою приводу ДТ-73М. Швидкість обертання робочого електроду від 600 до 4000 об/хв. Значення рН

електроліту вимірювали за допомогою скляного електроду в комплекті з іономіром універсальним ЭВ-74. Температура електроліту підтримувалася за допомогою термостату UTU-2/77.

2.3 Визначення швидкості парціальної електродної реакції електроосадження металевого хрому

Під час електролізу розчинів, що містять катіони тривалентного хрому, на катоді перебігають наступні паралельні процеси:

- 1) відновлення катіонів хрому(III) до металу



- 2) неповне відновлення катіонів хрому та дифузія Cr^{2+} у глибину розчину



- 3) виділення водню, на який припадає більша частина електричного струму



Відповідно загальна густина струму визначається як сума парціальних густин струму усіх трьох процесів:

$$i = i_{\text{Cr}^0} + i_{\text{Cr}^{2+}} + i_{\text{H}_2} \quad (2.5)$$

де i_{Cr^0} - парціальна густина струму реакції (2.2),

$i_{\text{Cr}^{2+}}$ - парціальна густина струму реакції (2.3),

i_{H_2} - парціальна густина струму реакції (2.4).

Сумарна густина струму визначалася по формулі:

$$i = \frac{Q}{\tau} \quad (2.6)$$

де Q – кількість електрики, що пройшло через комірку, τ – час електролізу.

Тривалість електролізу підбирався так, щоб загальна кількість електрики приблизно дорівнювалася 1 кулону, якщо це не було вказано окремо.

Кількість осажденного хрому вимірювалась за допомогою стріпінгової вольтамперометрії (СВА). Сутність даного методу полягає в тому, що гальванічне покриття електрохімічно розчиняють в потенціодинамічному режимі з одночасною реєстрацією струму і потенціалу розчинення [108-110]. Електроліт підбирають таким чином, щоб розчинення покриття проходило зі 100% виходом за струмом. За кількістю електрики, витраченої на анодне розчинення, можна знайти масу покриття.

Метод СВА дозволяє знайти масу дуже тонких покриттів (1 мкм і менше), а також селективно виділити струм розчинення металічної фази і є достатньо експресним. Однак і цей метод має недоліки. При його використанні неможливо знайти парціальні густини струму всіх трьох катодних процесів, так як, при невеликій тривалості електролізу, важко знайти з достатньою точністю кількість виділеного водню. Тому в даній роботі реакції (2.3) і (2.4) не розділялися між собою.

При проведенні дослідів з використанням СВА-методу електроосадження хрому проводили на золотому електроді в потенціостатичному режимі з одночасною реєстрацією I, τ -кривої (для визначення загальної кількості електрики, яка пішла на електроліз). Потім золотий електрод з хромовим осадом переносили в 1,0 М розчин NaOH і анодно розчиняли покриття в потенціостатичному режимі з одночасним записом I, E -кривої. Приклад таких кривих наведений на рис. 2.1.

Необхідність перенесення електроду з хромовим покриттям в розчин натрію гідроксиду після його отримання визначається особливістю анодного розчинення хрому: в слабокисломому електроліті хромування ($pH \approx 2 \div 3$) анодне розчинення хрому перебігає в транспасивній області з утворенням сполук Cr (VI) і супроводжується виділенням кисню, внаслідок чого неможливо знайти вірно кількість електрики, витраченої на розчинення хрому.

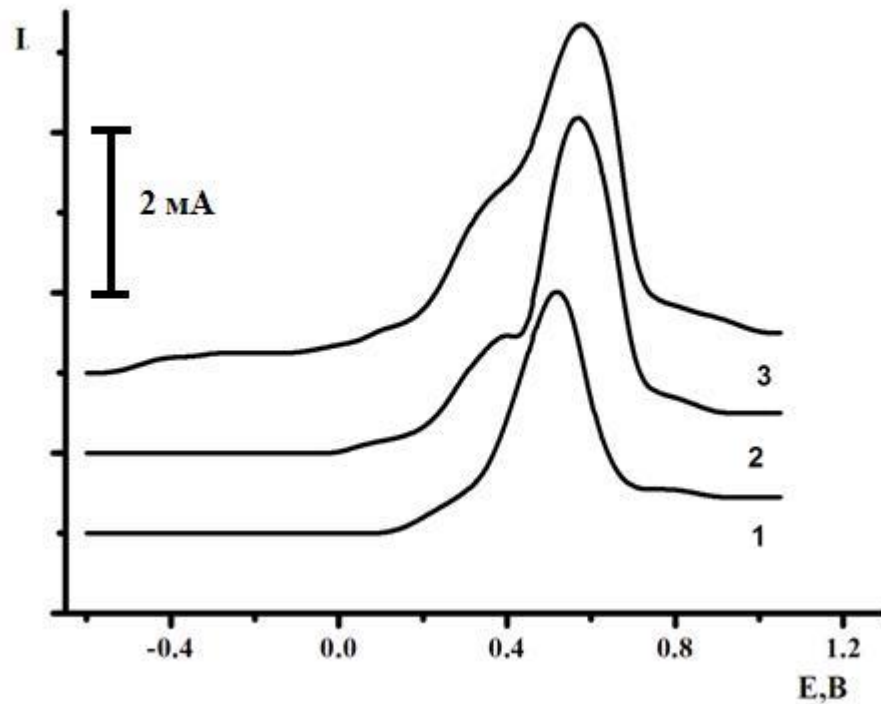


Рисунок 2.1 – Вольтамперограми розчинення хромового осаду, одержаного з електроліту складу 0,2 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 1,2 М LiCl , 0,2 М HCOONa при температурі 40°C із швидкістю обертання електроду 4000 об/хв при потенціалі (В): 1 – 1,4; 2 – 1,45; 3 – 1,5

Після оцифрування вольтамперограм, отриманих під час стріпінгової вольтамперометрії, знаходилась площа під піками, відповідальними за реакцію розчинення металевих хрому до хроматів, яка є прямо пропорційною до кількості витраченої електрики.

З отриманої величини знаходиться парціальна сила струму електроосадження металевих хрому:

$$I = \frac{Q(\text{Cr})}{2\tau} \quad (2.7)$$

де I – парціальна сила струму електроосадження хрому;

$Q(\text{Cr})$ – електричний заряд, витрачений на розчинення металевих хрому, кулон; τ – час, за який відбувається електроосадження хрому;

Отримані значення електрики ділили на площу робочого електроду і таким чином визначали парціальну густину струму електровідновлення металевих хрому.

2.4 Методи квантово-хімічних розрахунків

2.4.1. Метод Хартри-Фока

Одним з найперших методів розрахунку багатоелектронних систем є метод Гейтлера-Лондона-Полінга-Слетера (метод валентних зв'язків) [111-113], у рамках якого молекулярна хвильова функція будується з хвильових функцій окремих атомів. Метод Хунда-Малликена-Леннарда-Джонса (метод молекулярних орбіталей) [114-116] є розвитком теорії електронних конфігурацій Бору. Стан кожного електрона описується одноелектронною МО, яка описує поведінку окремого електрона в полі, що створюється іншими електронами і усіма атомними ядрами, які утворюють молекулярний остов. Основи теорії орбіталей для багатоелектронних систем були далі розвинені Хартри, Фоком і Слэтером [117-119].

Розкладання по базисному набору перетворило математичне завдання чисельного рішення системи пов'язаних диференціальних рівнянь на проблему обчислення багатоцентрових інтегралів і подальшого рішення системи рівнянь алгебри самоузгодженого поля (SCF- рівнянь) [120]. В якості базисних функцій можна узяти орбіталі слетеровського типу, STO [121], які мають експоненціальні радіальні частини, аналогічні як і у орбіталей атому Гідрогену. При цьому одно- і двохелектронні інтеграли в двохцентровому випадку можна вчислити аналітично. Проте, у разі трьох і більше центрів, математичне завдання істотно ускладнюється.

В якості альтернативи STO було запропоновано використати в якості базисних функції типу гауса GTO. Як було показано Бойсом [122], якщо радіальні частини мають вигляд $P\{x, y, z\} \exp(-r^2)$, де $P(x, y, z)$ - будь-який поліном декартових координат x, y і z , то усі інтеграли в теорії SCF можна узяти аналітично. Оскільки GTO є поганим наближенням до атомних орбіталей, запропоновано використати комбінації таких базисних функцій [123].

Так, базис STO-3G, запропонований Дж. Поплом зі співробітниками [124], складається з базисних функцій слетеровського типу, згрупованих з трьох гаусів. Проте, при проведенні обчислень за допомогою схеми HF/STO-3G в мінімальному базисі, незабаром виявилися істотні недоліки такого підходу, пов'язані з труднощами в описі анізотропних атомів. Для їх подолання було запропоновано узяти не одну, а дві базисні функції на кожен валентну атомну орбіталь. Отриманий базис — 6-31G включає одну базисну функцію для внутрішньої оболонки, згруповану з шести функцій гаусів, набір з внутрішньої функції, згрупований з трьох гаусів і зовнішній незгрупованій функції гауса для валентної оболонки кожного атома. Це приклад так званого валентно-розщепленого базису. Нині досить популярний і інший, схожий з ним, двохекспонентний базис (double — zeta basis), який містить по дві базисні функції на кожен атомну орбіталь для усіх атомних оболонок [123].

Метод HF може бути ефективніший при включенні у базис по одному набору незгрупованих d- функцій на кожен атом, окрім атомів H. Отриманий базис 6-31G(d) [125] можна далі розширити включенням набору незгрупованих (поляризаційних) p- функцій на кожен атом водню, а також поляризаційних функцій з ще більш високим кутовими моментами.

Відповідно при моделювання комплексів хрому для отримання початкових даних використовували базис STO-3G, для перевірки кінцевих результатів такі базиси як 6-31G та 6-311G.

При розрахунках молекул, що складаються з "важких" атомів спроба врахувати усі електрони безпосередньо, використовуючи базисні набори високої якості, призводить до різкого зростання необхідних комп'ютерних ресурсів. Тому велике поширення отримав метод ефективних ядерних потенціалів (ECP), у рамках якого складний потенціал електронів остову замінюється простішою конструкцією, а саме розділення електронів на внутрішні, які не беруть участь у валентних взаємодіях (остовних), і зовнішніх, валентних. При цьому виникає проблема відповідного врахування

впливу невалентних (остовних) електронів. ECP методи розглянуті в роботах [126-127]. Атоми Хрому при моделюванні комплексів описувалися такими базисами як CRENBL ECP та Stuttgart RSC 1997 ECP.

2.4.2. Елементи теорії функціонала густини

Метод DFT [128-130] ґрунтується на теоремі Хогенберга-Кона [128], згідно якої розрахунок електронної структури системи в основному стані базується тільки на інформації про тривимірну електронну густину ρ , знання багаточастинкової хвильової функції при цьому необов'язкове. Зокрема, для визначення мінімального значення електронної енергії необхідно знайти екстремум деякого енергетичного функціонала $F(\rho)$ який представляється у вигляді суми кінетичної ($F_{\text{kin}}[\rho]$), кулонівської ($F_{\text{coul}}[\rho]$) і обмінно-кореляційної ($F_{\text{ex,corr}}[\rho]$) частин. Використовуючи різні вирази для ($F_{\text{ex,corr}}[\rho]$) та вирішуючи варіаційну задачу, можна наблизитися до точного рішення значення енергії електрону в полі. Проте послідовний облік нелокальності взаємодії в схемах DFT призводить до появи градієнтних поправок, що ведуть до ускладнення структури функціонала електронної енергії, зокрема ($F_{\text{coul}}[\rho]$) компоненти.

До теперішнього часу розроблені багато різних обмінно-кореляційних функціоналів [131]. Безліч існуючих на даний момент функціоналів можна класифікувати по відношенню до обмінної і кореляційної компонентам:

Локальні обмінні і кореляційні функціонали включають тільки величини електронних спінових частот. Найбільш відомі з них: Slater, Ха [128,130] і функціонал Воско-Вилка-Насэра(VWN) [132].

Градiєнт-корельовані функціонали включають значення як електронних спінових частот, так і їх градієнтів. Такі функціонали часто називають нелокальними. Часто використовуваний градієнт-корельований обмінний функціонал був запропонований Бекке в 1988 році (функціонал

Веске) [133], а найширше використовуваним кореляційним функціоналом є функціонал Ли-Янга-Парра(LYP) [134].

У гібридних функціоналах обмінна частина, представлена у вигляді лінійної комбінації Хартри-Фоковской, локальної і градієнт-корельованою складових, комбінується з локальним та нелокальним кореляційним функціоналом. Найбільш відомими з гібридних функціоналів є V3LYP [135, 136] і V3PW91 [137], що виключають трипараметричний обмінний функціонал Бекке (Веске-3) [138]. В роботі приведені розрахунки з використанням гібридного функціоналу V3LYP

2.4.3. Моделювання діелектричного оточення частки в розчині

Характеристики окремих часток, поверхонь твердих тіл, а також адсорбційних комплексів і різних перехідних станів у вакуумі можуть істотно відрізнятися при переході до розчину. Наприклад, для часток, поміщених в розчинник з високою діелектричною проникністю ϵ , електростатичні ефекти частенько стають набагато менш істотними, чим в газовій фазі [139].

Оскільки дипольний і більш високі електростатичні моменти частки певною мірою залежні від реактивного поля розчинника, методи реактивного поля стали включати в квантовохімічні розрахункові програми і самоузгоджений враховувати поляризацію часток розчинником. Такий підхід відомий як теорія самоузгодженого реактивного поля (SCRF) [140,141].

У рамках теорії SCRF розроблений ряд моделей, що головним чином відрізняються формою порожнини усередині діелектричного середовища, в яке поміщається частка А. Розмір і форма порожнини є основними параметрами, що визначають адекватність моделі [142]. У ідеальному випадку порожнина повинна відтворювати форму розчиненої частки А з виключенням вільного простору, який може бути заповнений розчинником. Занадто велика порожнина призводить до недооцінки сольватационних

ефектів, а занадто маленька може призводити до серйозних помилок в розрахунку енергії взаємодії поблизу меж атомів.

Найбільш простою SCRF- моделлю є модель Онзагера [143-148]. У цій моделі частка оточується сферичною порожниною з радіусом r_0 . Ця модель може бути застосовна тільки для часток з ненульовим дипольним моментом. У моделі поляризаційного континууму (PCM), запропонованою Томаси [149-153], порожнина визначається як сукупність пересічних сфер, що центруються на атомах частки. Ефект поляризації розчинника в моделі PCM розраховується шляхом чисельної інтеграції, на відміну від моделі Онзагера, де використовується аналітичне представлення поля розчинника. У моделі ізогустини (IPCM) [154] порожнина обмежена ізоповерхнею електронної щільності частки. Отримана в кожному SCF- циклі хвилева функція використовується для корекції форми порожнини частки. Очевидно, що форма порожнини і електронна густина роблять взаємний вплив один на одного. Для повного обліку цього ефекту розроблена модель самоузгодженої ізогустини (SCIPCM) [154], у якій облік ефектів сольватації включається безпосередньо в SCF- процедуру.

Врахування діелектричного поля зовнішнього розчинника в роботі проводилося як методом Онзагера, так і по моделі поляризаційного континууму.

РОЗДІЛ 3

КВАНТОВО ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КАТІОНІВ ХРОМУ

3.1 Оцінка надійності результатів квантово-хімічного моделювання

Квантово-хімічне моделювання все ширше використовується для дослідження вірогідних механізмів хімічних реакцій, оскільки є одним з основних методів, що дають інформацію про короткотривалі процеси та проміжні структури. Але одночасно з тим є проблема в оцінці надійності отриманих даних, особливо при роботі з багатоелектронними важкими атомами, що знаходяться в оточенні молекул розчинника. Зокрема, деякими дослідниками висловлювалися сумніви стосовно коректності використання DFT теорії для систем, що містять катіони перехідних металів. У зв'язку з цим ми провели відповідне дослідження, яке дозволило кількісно оцінити реальну похибку при визначенні енергетичних ефектів електронних переходів у реакціях аквакомплексів d-металів IV періоду.

Дослідження виконувалися шляхом комп'ютерного моделювання з використанням програми GAMESS [155-156]. Система $Me^{+z}(H_2O)_n$ розраховувалась з використанням необмеженого за спином методу Хартрі-Фока. Центральний атом металу описувався базисом Stuttgart RSC 1997 ECP, CRENBL ECP або 6-31G, атоми лігандів – базисом 6-311G. У ряді розрахунків використовувалась DFT теорія з гібридним методом B3LYP, що включає у себе Becke, Slater і Хартрі-Фока обмінні функціонали, а також LYP + VWN5 кореляційні функціонали. Для катіонів Cr^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} і Co^{+2} розраховувались енергії для високоспінового та низькоспінового стану. В процесі моделювання розраховувалась енергія оптимізованих аквакомплексів металу в оточенні першої сольватної оболонки, з наступним її уточненням під дією впливу поля розчинника. Останнє

виконувалося або з використанням моделі Кірквуда-Онзагера, або моделі поляризаційного континууму. Кавітаційний радіус кластера, який було необхідно визначити при використанні першої моделі, отримувався як середня відстань Me – H плюс радіус атому гідрогену, який дорівнює 1,2 Å.

Виконана серія розрахунків складалася з наступних варіантів:

I - базисний набір CRENBL ECP/6-311G, модель поляризаційного континуума;

II - базисний набір CRENBL ECP/6-311G, модель поляризаційного континуума з врахуванням поправок DFT ;

III - базисний набір CRENBL ECP/6-311G, модель Кірквуда-Онзагера;

IV - базисний набір CRENBL ECP/6-311G, модель Кірквуда-Онзагера з врахуванням поправок DFT;

V - базисний набір Stuttgart RSC 1997 ECP/6-311G, модель Кірквуда-Онзагера;

VI - базисний набір Stuttgart RSC 1997 ECP/6-311G, модель Кірквуда-Онзагера з врахуванням поправок DFT;

VII - базисний набір 6-31G/6-311G, модель поляризаційного континуума;

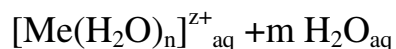
VIII - базисний набір 6-31G/6-311G, модель поляризаційного континуума з врахуванням поправок DFT;

IX - базисний набір 6-31G/6-311G, модель Кірквуда-Онзагера;

X - базисний набір 6-31G/6-311G, модель Кірквуда-Онзагера з врахуванням поправок DFT.

В ряду випадків, при проведенні розрахунків з врахуванням поправок DFT, програмний комплекс, що за замовчуванням використовував в якості початкових значень наближення Хюккелля, при першій же ітерації не міг завершити одноелектронні рівняння комплексу. Ця проблема усувалася використанням в якості початкових наближень валентних орбіталей, що були розраховані раніше для тієї ж системи і при тому ж базисному наборі, але без врахувань поправок DFT.

Так як порівнювати електронні енергії різних структур має смисл лише при однаковому вмісту усіх типів часток, то при розрахунку енергії комплексів з різною геометрією першої гідратної оболонки нами розглядалися кластерні системи наступного вигляду:



при умові, що $(n+m)=\text{const}$. В даній структурі n молекул води безпосередньо зв'язані з центральним атомом аквакомплексу, а інші m молекул води знаходяться на деякій відстані, що виключає їх хімічну взаємодію з іонами металу. Індекс "aq" показує врахування впливу поля розчинника на кластер.

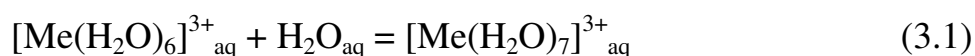
Найбільш енергетично вигідною вважалася структура кластера з найнижчою енергією аквакомплексу металу $[\text{Me}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{aq}}$ та енергії m молекул води, що знаходяться у зовнішній сфері.

В якості робочого варіанту була вибрана сума $(n+m)=7$, так як для катіонів перехідних металів IV періоду найбільш характерною є октаедрична структура з координаційним числом 6, але не виключено утворення й інших структур. Тому величину n змінювали в інтервалі $4\div 7$.

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 $E(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}})$. Для різних серій розрахунків значення $E(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}})$ виявилось рівним I – 76,0386; II – 76,4102; III – 76,0306; IV – 76,4186; V – 76,0306; VI – 76,4186; VII – 76,0386; VIII – 76,4102; IX – 76,0306; X – 76,4186 (хартрі).

Для розрахунків енергії електронних переходів, які завершуються утворенням металевої фази, використовували наступний термодинамічний цикл: перехід аквакомплексу з глибини розчину у вакуум, його розряд, розпад та входження вільних молекул води назад у розчин, а атомів металу – у тверду фазу. Енергетика останнього кроку бралася з термодинамічних величин пароутворення металів [157-159].

По літературним даним для усіх взятих катіонів характерно оточення в якості лігандів з шести молекул розчинника. Виконані нами розрахунки катіонів з різною геометрією першої гідратної оболонки в цілому підтвердили це, за виключенням катіонів V^{+3} и Ti^{3+} , для яких, як виявилось, можуть бути характерними і структури у вигляді пентагональної біпіраміди з координаційним числом 7. На відміну від інших катіонів, для яких приєднання сьомої молекули води дає негативний енергетичний ефект чи стабільна структура з сьома лігандами взагалі не була знайдена, у випадку цих іонів процес

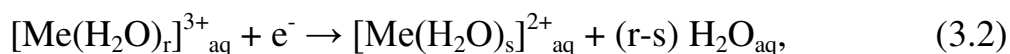


практично не приводив до зміни внутрішньої енергії системи. В літературі описані приклади таких сполук зі структурою пентагональної біпіраміди, як $[V(CN)_7]^{4-}$ та $Ti_2(ox)_3 \cdot 10H_2O$ [160].

Енергетичні характеристики комплексів з різною кількістю лігандів та систем на їх основі представлені в табл. 3.1 та табл. 3.2. Внесені в табл. 3.2 значення ΔE представляють собою різницю енергій відновленої та окисненої форм в енергетично вигідних станах.

Цікаво відмітити, що при використанні DFT теорії комплекс $[Co(H_2O)_6]^{3+}_{aq}$ виявився єдиною системою, де більш енергетично вигідним є низькоспіновий стан.

Так як усі розглянуті нами реакції загального виду



подібні, зміна ентропії в кожному окремому випадку вважалася однаковою. У рівнянні (3.2) індекси r і s – це значення, що відповідають найбільш енергетично вигідним структурам.

По отриманим значенням енергетичного ефекту (ΔE) процесу електровідновлення в гомогенних реакціях (3.2) та табличним даним стандартних потенціалів реакції перезарядки $Me^{3+}_{aq} + e^- \rightarrow Me^{2+}_{aq}$ визначали константи кореляційної прямої. Коефіцієнти кореляції та константи отриманих прямих для реакції (3.2) приведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.1

Енергії модельних систем $[\text{Me}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{aq}} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{m \text{ aq}}$, хартрі. Прочерк відповідає ситуації, коли стійка система не виявлена, напівжирним шрифтом позначенні найбільш стійки структури.

Централь- ний катион	Метод розрахунку	$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4]^{z+}_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$	$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5]^{z+}_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$	$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{z+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$	$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_7]^{z+}_{\text{aq}}$
1	2	3	4	5	6
Ti^{+3}	I	-589,4957	-589,5614	-589,6123	-589,6181
	II	-592,4828	-592,5469	-592,5928	-592,6006
	III	-589,3767	-589,4605	-589,5405	-589,5635
	IV	-592,4142	-592,4830	-592,5393	-592,5459
	V	-589,6191	-589,7079	-589,7877	-589,8092
	VI	-592,6743	-592,7421	-592,7995	-592,8050
	VII	-1380,3250	-1380,3910	-1380,4432	-1380,4490
	VIII	-1383,7745	-1383,8384	-1379,8850	-1383,8926
	IX	-1380,1999	-1380,2901	-1380,3713	-1380,3946
	X	-1383,7067	-1383,7741	-1383,8314	-1383,8378
Ti^{+2}	I	-589,7003	-589,7181	-589,7447	-589,7371
	II	-592,6852	-592,7105	-592,7309	-592,7281
	III	-589,6268	-589,6631	-589,7064	-589,7013
	IV	-592,6688	-592,6918	-592,7111	-592,7011
	V	-589,8745	-589,9107	-589,9552	-589,9504
	VI	-592,9279	-592,9516	-592,9724	-592,9624
	VII	-1380,5376	-1380,5611	-1380,5810	-1380,5734
	VIII	-1383,9774	-1384,0028	-1384,0229	-1384,0190
	IX	-1380,4658	-1380,5046	-1380,5426	-1380,5412
	X	-1383,9605	-1383,9826	-1384,0026	-1383,9920
V^{+3}	I	-602,6952	-602,7501	-602,8166	-602,8170

Продовження таблиці. 3.1

1	2	3	4	5	6
	II	-605,7497	-605,8161	-605,8667	-605,8703
	III	-602,5733	-602,6539	-602,7467	-602,7647
	IV	-605,6841	-605,7538	-605,8136	-605,8180
	V	-602,8649	-602,9450	-603,0386	-603,0552
	VI	-605,9895	-606,0593	-606,1194	-606,1233
	VII	-1474,7371	-1474,8012	-1474,8536	-1474,8616
	VIII	-1478,2548	-1478,3216	-1478,3698	-1478,3773
	IX	-1474,6151	-1474,7025	-1474,7843	-1474,8092
	X	-1478,1892	-1478,2592	-1478,3188	-1478,3247
	V ⁺²	I	-602,9259	-602,9688	-602,9942
II		-605,9808	-606,0144	-606,0413	-
III		-602,8535	-602,9161	-602,9552	-
IV		-605,9644	-605,9985	-606,0245	-
V		-603,1482	-603,2129	-603,2562	-
VI		-606,2728	-606,3086	-606,3358	-
VII		-1474,9846	-1475,0185	-1475,0443	-
VIII		-1478,4862	-1478,5200	-1478,5481	-
IX		-1474,9138	-1474,9655	-1475,0083	-
X		-1478,4701	-1478,5038	-1478,5306	-
Cr ⁺³	I	-617,8336	-617,9153	-617,9825	-
	II	-620,9551	-621,0346	-621,1008	-
	III	-617,7111	-617,8212	-617,9152	-
	IV	-620,8876	-620,9775	-621,0521	-
	V	-618,0590	-618,1702	-618,2649	-
	VI	-621,2454	-621,3363	-621,4115	-
	VII	-1575,0862	-1575,1683	-1575,2361	-

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6
Cr ⁺³	VIII	-1578,6685	-1578,7482	-1578,8153	-
	IX	-1574,9633	-1575,074	-1575,1688	-
	X	-1578,6010	-1578,6909	-1578,7664	-
Cr ⁺²	I	-618,1320	-618,1459	-618,1524	-
	II	-621,2395	-621,2511	-621,2544	-
	III	-618,0604	-618,0928	-618,1157	-
	IV	-621,2234	-621,2349	-621,2364	-
	V	-618,4132	-618,4471	-618,4705	-
	VI	-621,5870	-621,6022	-621,6032	-
	VII	-1575,3915	-1575,407	-1575,4138	-
	VIII	-1578,9546	-1578,9692	-1578,9731	-
	IX	-1575,3196	-1575,2837	-1575,3768	-
	X	-1578,9382	-1578,9526	-1578,9542	-
Mn ⁺³	I	-635,0664	-635,1257	-635,1680	-635,1587
	II	-638,2459	-638,3041	-638,3404	-
	III	-633,9429	-635,0317	-635,0992	-635,0513
	IV	-638,1772	-638,2471	-638,2899	-
	V	-635,3456	-635,4342	-635,5021	-
	VI	-638,5912	-638,6606	-638,7039	-
	VII	-1681,5352	-1681,5953	-1681,6385	-
	VIII	-1685,1740	-1685,2327	-1685,2700	-
	IX	-1681,3857	-1681,5009	-1681,5696	-
	X	-1685,1048	-1685,1752	-1685,2190	-
Mn ⁺²	I	-635,3956	-635,4173	-635,4315	-635,4194
	II	-638,5405	-638,5619	-638,5743	-638,5654
	III	-635,3257	-635,3634	-635,3953	-635,3938
	IV	-638,5261	-638,5454	-638,5568	-638,5397

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6
Mn ⁺²	V	-635,7413	-635,7792	-635,8113	-635,8093
	VI	-638,9528	-638,9724	-638,9844	-638,9670
	VII	-1681,8737	-1681,8947	-1681,9093	-1681,8977
	VIII	-1685,4702	-1685,4918	-1685,5056	-1685,4965
	IX	-1681,8029	-1681,8406	-1681,8728	-1681,8712
	X	-1685,4547	-1685,4747	-1685,4873	-
Fe ⁺³	I	-654,5096	-654,5721	-654,6246	-654,6162
	II	-657,7247	-657,7822	-657,8293	-657,8240
	III	-654,3877	-654,4768	-654,5562	-654,5535
	IV	-657,6604	-657,7244	-657,7792	-657,7713
	V	-654,8630	-654,9513	-655,0315	-655,0291
	VI	-658,1443	-658,2092	-658,2642	-658,2565
	VII	-1794,1762	-1794,239	-1794,2922	-1794,2856
	VIII	-1797,8480	-1797,9059	-1797,9542	-1797,9501
	IX	-1794,0559	-1794,1432	-1794,2236	-1794,2228
	X	-1797,7830	-1797,8476	-1797,9037	-1797,8972
Fe ⁺²	I	-656,7489	-654,7707	-654,7838	-
	II	-658,0052	-658,0264	-658,0349	-
	III	-654,6794	-654,7174	-654,7482	-
	IV	-657,9915	-658,0090	-658,0189	-
	V	-655,1661	-655,2041	-655,2353	-
	VI	-658,4859	-658,5047	-658,5144	-
	VII	-1794,4235	-1794,4066	-1794,4584	-
	VIII	-1798,1274	-1798,1508	-1798,1598	-
	IX	-1794,3534	-1794,3906	-1794,4222	-
	X	-1798,1128	-1798,1311	-1798,1416	-

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6	
Co ⁺³	I	mult=1	-675,9725	-676,1125	-676,1860	-
		mult=5	-676,1648	-676,2258	-676,2755	-
	II	mult=1	-	-	-679,6129	-
		mult=5	-	-	-679,6069	-
	III	mult=1	-675,8542	-676,0229	-676,1226	-
		mult=5	-676,0462	-676,1315	-676,2080	-
	IV	mult=1	-	-	-679,5711	-
		mult=5	-	-	-679,5572	-
	V	mult=1	-676,4096	-676,5485	-676,6819	-
		mult=5	-676,6021	-676,6891	-676,7668	-
	VI	mult=1	-	-	-680,1334	-
		mult=5	-680,0116	-680,0701	-680,1211	-
	VI	mult=1	-1912,8365	-1912,9771	-1913,0516	
	I	mult=5	-1913,0259	-1913,0889	-1913,1396	
	VI	mult=1	-	-	-1916,9310	
		mult=5	-	-1916,8831	-1916,9237	
	IX	mult=1	-1912,7174	-1912,8874	-1912,9881	
		mult=5	-1912,9067	-1912,9934	-1913,0719	
	X	mult=1	-	-	-1916,8857	
		mult=5	-	-1917,8219	-1916,8734	
Co ⁺²	I		-676.4763	-676,4839	-676,5001	
	II		-679.8339	-679,8516	-679,8629	
	III		-676.4085	-676,4317	-676,4655	-
	IV		-679.8216	-679,8372	-679,8447	-
	V		-676.9784	-677,0003	-677,0341	-
	VI		-680.3946	-680,40381	-680,4174	-

Закінчення таблиці 3.1

1	2	3	4	5	6
Co ⁺²	VII	-1913.3498	-1913,369	-1913,3721	-
	VIII	-1917.1461	-1917,1675	-1917,1728	-
	IX	-1913.2815	-1913,3039	-1913,3373	-
	X	-1917.1333	-1917,1491	-1917,1565	-

Таблиця 3.2

Енергетичні характеристики електронних переходів, отримані по даним табл.

3.1

Окисно- відновлена система	Розрахункові значення енергетичного ефекту реакції $Me^{3+}_{aq} + e^{-} \rightarrow Me^{2+}_{aq}$, ΔE , кДж/моль										E°, В [78]
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
Ti ³⁺ _{aq} /Ti ²⁺ _{aq}	332,4	342,1	375,2	433,7	383,3	439,5	346,6	342,1	388,6	432,7	-0,900
V ³⁺ _{aq} /V ²⁺ _{aq}	465,2	449,0	500,2	542,2	527,7	557,9	479,7	448,4	522,7	540,6	-0,255
Cr ³⁺ _{aq} /Cr ²⁺ _{aq}	446,1	403,3	526,4	483,9	539,8	503,3	466,6	414,3	546,1	493,1	-0,407
Mn ³⁺ _{aq} /Mn ²⁺ _{aq}	691,8	614,1	777,4	700,7	811,8	736,5	711,0	618,6	796,1	704,4	1,560
Fe ³⁺ _{aq} /Fe ²⁺ _{aq}	418,0	539,8	504,1	629,3	535,1	656,9	436,4	539,8	521,4	624,6	0,771
Co ³⁺ _{aq} /Co ²⁺ _{aq}	824,7	656,4	900,3	718,3	924,7	745,6	610,4	634,8	916,8	711,0	1,810

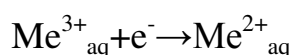
З табл. 3.3 видно, що використання DFT теорії, зокрема гібридного потенціалу B3LYP, суттєво покращує збіжність результатів. Використання ж більш важкого повноелектронного базису 6-31G для центрального атому, у порівнянні з базисами на основі ECP, помітно погіршує кореляційну збіжність результатів. При порівнянні останніх між собою, більш точні результати отримувалися при використанні для центрального атому базису CRENBL ECP.

Виявлені закономірності відповідають не тільки означеній вище серії катіонів, а й іншим подібним структурам. Так, розрахунок по методу II для таких екзотичних ред-окс систем, як Sc³⁺/Sc²⁺, Ni³⁺/Ni²⁺ і Cu³⁺/Cu²⁺ дав

наступні значення енергій електронних переходів: 225,4, 701,3 і 719,5 кДж/моль відповідно, що при використанні отриманої вище кореляційної прямої відповідає стандартним потенціалам $-2,256$, $2,312$ і $2,487$ В. Співставлення знайдених величин з табличними значеннями, рівними відповідно $-2,3$, $2,3$ і $2,4$ В [79], вказують на високу збіжність результатів.

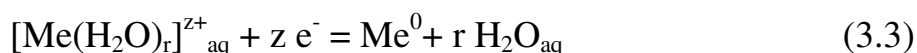
Таблиця 3.3

Константи кореляційної прямої для гомогенних реакцій електровідновлення



Метод	k	a	b
I	0,8869	-2,368±0,766	0,0054±0,0014
II	0,9942	-4,082±0,250	0,0090±0,0005
III	0,9129	-2,640±0,717	0,0051±0,0012
IV	0,9900	-5,111±0,402	0,0095±0,0007
V	0,9254	-2,715±0,673	0,0051±0,0010
VI	0,9899	-4,882±0,388	0,0088±0,0006
VII	0,8428	-3,232±1,201	0,0072±0,0023
VIII	0,9937	-4,299±0,273	0,0095±0,0005
IX	0,9119	-2,726±0,740	0,0051±0,0012
X	0,9906	-5,227±0,397	0,0097±0,0007

Таким же чином аналізувалась кореляція розрахованих енергій електронних переходів з табличними стандартними потенціалами і для гетерогенних реакцій:



Як і слід було очікувати, у зв'язку зі значно більш складним характером реакції (3.3), що зокрема пов'язано зі зміною агрегатного стану продуктів реакції, збіжність з табличними даними, в особливості для методів

розрахунків без використання поправок DFT, суттєво понизилася. Кореляційні константи приведені в табл. 3.4 і табл. 3.5

Таблиця 3.4

Константи кореляційних прямих для гетерогенних реакцій
електровідновлення $\text{Me}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$

Метод	k	a	b
I	0,3652	-1,753±0,8	0,0051±0,004
II	0,9922	-4,705±0,15	0,0108±0,0005
III	0,3756	-1,928±0,8	0,0028±0,003
IV	0,9822	-6,265±0,29	0,0110±0,0007
V	0,1115	-1,542±0,9	0,0076±0,002
VI	0,9874	-5,805±0,25	0,0105±0,001
VII	0,2152	-1,654±0,6	0,0047±0,0030
VIII	0,9318	-4,625±0,42	0,0118±0,0017
IX	0,1258	-1,892±0,6	0,0024±0,003
X	0,9388	-6,495±0,64	0,0120±0,0018

Звертає на себе увагу значна різниця збіжності результатів для катіонів Me^{3+} та Me^{2+} у випадку використання моделі реакційного поля Кірквуда-Онзагера. Оскільки в рамках цього методу кластер розглядається як повністю сферична структура, для більш деформованих октаедричних аквакомплексів Me^{2+} відхилення помітно зростають. Слід очікувати, що при аналізі структур далеких від сферичної форми, наприклад для комплексів з об'ємними лігандами, подібна похибка буде вельми істотною і тому для таких кластерів точні результати можна отримати тільки за допомогою методу поляризаційного континууму.

Таким чином, отримані результати свідчать, що метод поляризаційного континууму разом з поправками DFT, при використанні базисного набору CRENBL ECP/6-311G, дозволяє отримати надійну кількісну інформацію про

енергетичні ефекти електрохімічних реакцій комплексів перехідних металів IV періоду. Усі приведені нижче числові значення квантово-хімічних розрахунків були отримані саме цим методом розрахунків.

Таблиця 3.5

Константи кореляційних прямих для гетерогенних реакцій електровідновлення $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Me}^0$.

Метод	k	a	b
I	0,4364	-1,864±0,763	0,0041±0,0027
II	0,9932	-4,710±0,149	0,0102±0,0004
III	0,4701	-1,727±0,619	0,0037±0,0022
IV	0,9865	-6,177±0,288	0,0108±0,0006
V	0,1346	-1,087±0,859	0,0070±0,0017
VI	0,9893	-5,794±0,238	0,0101±0,0005
VII	0,2612	-1,117±0,495	0,0017±0,0020
VIII	0,9347	-4,679±0,480	0,0111±0,0013
IX	0,2088	-1,009±0,462	0,0013±0,0019
X	0,9402	-6,472±0,662	0,0123±0,0014

Окрім аналізу кореляційної залежності $\Delta E - \varphi^0$ ми провели також оцінку симбатності зміни розрахованої величини енергії активації E_a та експериментальних значень кінетичних параметрів відповідних електрохімічних реакцій.

Як відомо [161], в параболічному наближенні енергія активація дорівнюється:

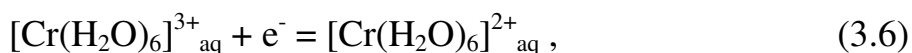
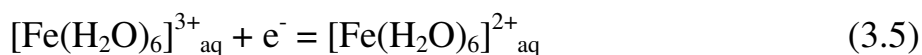
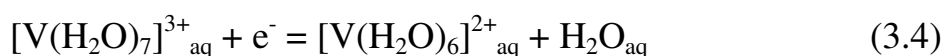
$$E_a = \frac{(E_R + \Delta H)^2}{4E_R}$$

де E_R – загальна енергія реорганізації розчинника, ΔH – тепловий ефект процесу.

В загальному випадку для систем, що знаходяться поруч з рівновагою, повинні бути справедливими співвідношення $E_R \gg \Delta H$, так що величиною ΔH можна знехтувати.

Необхідні значення енергії реорганізації розчинника E_R нами визначалися як різниця між повної енергією початкового комплексу $E(\text{Me}^{3+}_{\text{aq}})$ та енергією того ж комплексу в оптимізованій геометрії відновленої форми $E(\text{Me}^{3+\ddagger}_{\text{aq}})$.

Отримані енергетичні характеристики реакцій:



представлені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Розраховані значення енергії активації реакції $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + e^- \rightarrow \text{Me}^{2+}_{\text{aq}}$ та її експериментальні кінетичні характеристики

Система	$\text{Me}^{3+}_{\text{aq}}$, хартрі	$\text{Me}^{3+\ddagger}_{\text{aq}}$, хартрі	$\text{Me}^{2+}_{\text{aq}}$, хартрі	E_R , хартрі	E_a , кДж/моль	k_s , см/с
$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} / \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$	-657,8292	-657,8035	-658,0348	0,0257	16,8	$7,6 \cdot 10^{-3}$ [162]
$\text{V}^{3+}_{\text{aq}} / \text{V}^{2+}_{\text{aq}}$	-605,8703	-605,8444	-606,0412	0,0259	17,0	$4,4 \cdot 10^{-3}$ [163]
$\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}} / \text{Cr}^{2+}_{\text{aq}}$	-621,1007	-621,0438	-621,2543	0,0569	37,3	$7,1 \cdot 10^{-6}$ [164]

Вибрані об'єкти відносяться до систем з однаковим складом фонового електроліту (NaClO_4 , HClO_4), що виключає можливість входження аніонів у внутрішню координаційну сферу аквакомплексів.

Як видно з табл. 3.6, при незначному збільшенні E_a з 16,8 для перезарядки аквакомплексів Fe^{3+} до 17,0 кДж/моль для перезарядки аквакомплексів V^{3+} спостерігається симбатне зменшення k_s : від $7,6 \cdot 10^{-3}$ см/с до $4,4 \cdot 10^{-3}$ см/с. Значно більша величина $E_a=37,3$ кДж/моль для аквакомплексів Cr^{3+} відповідає суттєво меншій величині константи швидкості перезарядки $k_s=7,1 \cdot 10^{-6}$ см/с.

Таким чином, виходячи з усього вищенаведеного, можна стверджувати, що квантово-хімічні розрахунки у використаному нами форматі дають достовірну інформацію щодо енергетики усіх стадій процесу електровідновлення комплексів перехідних металів, зокрема йонів Cr^{3+} , і можуть бути використаними для вибору вірогідного маршруту реакції $[Cr^{3+}L_x] \rightarrow Cr^0 + xL$

3.2 Квантово-хімічне моделювання процесу $Cr^{3+} \rightarrow Cr^0$ в присутності органічних лігандів

Оскільки в відомих сульфатних електролітах хромування на основі солей хрому (III) [7-14], що містять органічні добавки, можуть знаходитись три типи комплексів хрому: $[Cr^{3+}(H_2O)_6]$, $[Cr^{3+}(H_2O)_5L]$ і $[Cr^{3+}(H_2O)_5SO_4^{2-}]$, ми їх і розглядали як початкові форми, що можуть безпосередньо приймати участь в електрохімічній реакції. Органічними лігандами L в нашому моделюванні слугували формиат-іони, оксалат-іони та молекули гліцину.

Нами враховувалось також і те, що оксалат іони можуть виступати як в ролі монодентатного ліганду $HC_2O_4^-$, так і бідентатного $C_2O_4^{2-}$. А гліцин у слабкокислом розчині взаємодіє з катіоном Cr^{3+} тільки в монодентатній формі $H_3N^+CH_2COO^-$.

В табл. 3.7 приведені енергетичні характеристики одноелектронних реакцій $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$ (блок I) та $Cr^{2+} + e^- \rightarrow Cr^+$ (блок II - IV). Як і очікувалося, для усіх комплексів $Cr(III)$ найбільш стійкою виявилася октаедрічна структура (рис. 3.1.)

Таблиця 3.7

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE), ентальпії електронного переходу (ΔH), енергії реорганізації внутрішньої координаційної сфери реагуючих комплексів (E_R) та енергії активації одноелектронних реакцій (E_a),

кДж/моль

Блок реакцій	Реагуюча частинка	ΔE	ΔH	E_R	E_a
1	2	3	4	5	6
I	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	-404	-50	149	16
	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HCOO}^-]$	-371	-17	186	38
	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HC}_2\text{O}_4^-]$	-367	-14	151	31
	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	-322	32	177	61
	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$	-352	2	167	43
	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2-}]$	-353	3	218	56
II	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	-131	223	13	1057
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HCOO}^-]$	-117	236	50	407
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HC}_2\text{O}_4^-]$	-125	229	50	390
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	-107	250	39	535
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$	-135	219	53	347
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2-}]$	-101	252	39	543
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]$	-104	253	34	598
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}]$	-109	246	32	505
III	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}]$	-163	190	30	186
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}]$	-228	125	26	125
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2]$	-458	-104	28	4,8
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{HCOO}^-]$	-425	-71	31	1,5
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{HC}_2\text{O}_4^-]$	-432	-78	34	1,2
	$[\text{Cr}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$	-246	107	23	108
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$	-442	-88	42	2.1

1	2	3	4	5	6
III	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}]$	-411	-58	46	1.1
IV	$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH})(\text{HCOO}^-)]$	-411	-57	23	12.4
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH})(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	-416	-62	25	13.8
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH})(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	-430	-76	31	17.0

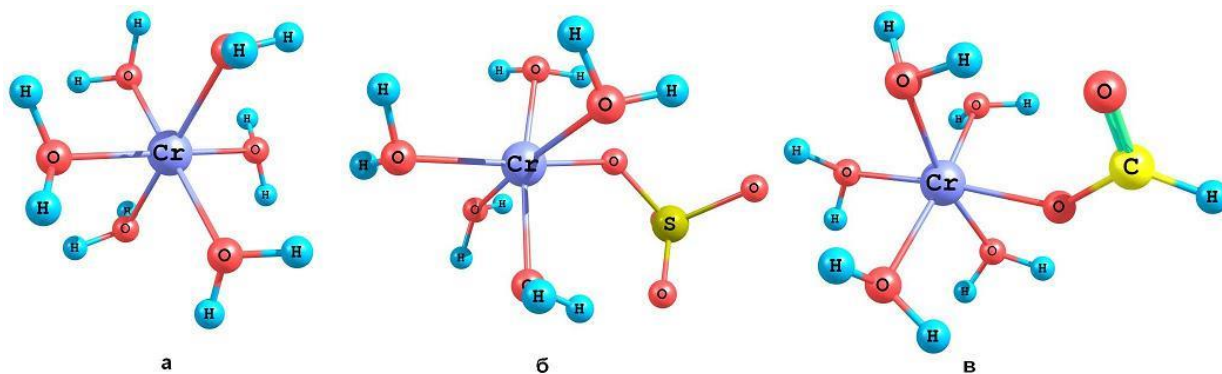


Рис. 3.1. Найбільш стійкі форми гетеролігандних комплексів хрому(III): (а) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$; (б) $[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4)^{2-}(\text{H}_2\text{O})_5]$; (в) $[\text{Cr}^{3+}(\text{HCOO})(\text{H}_2\text{O})_5]$

Як видно з табл. 3.7, заміна молекули води у внутрішній координаційній сфері на органічний ліганд призводить до росту ентальпії електронного переходу, незначному збільшенню енергії реорганізації внутрішньої координаційної сфери та значному росту (на 15 – 45 кДж/моль) енергії активації. Величина зміни ΔH та E_a залежить від природи ліганду та характеру його координації. Для однакових по заряду формиат-іонів та монодентатної форми оксалат-іонів, координованих з центральним атомом карбоксильним киснем, реакція $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ має дуже близькі енергетичні характеристики. При переході до нейтральної молекули гліцину спостерігається суттєва зміна ΔH , в той же час збереження координації через карбоксильний кисень забезпечує приблизно однакову енергію активації одноелектронного переходу. Входження у внутрішню координаційну сферу аніонів сульфату призводить до значної зміни енергії реорганізації. Поява у внутрішній сфері бідентатного двозарядного оксалат-іону сильно змінює ΔH :

з $-50,3$ кДж/моль до $31,6$ кДж/моль, що також сильно впливає на E_a . Цей параметр збільшується з $16,3$ кДж/моль до $61,4$ кДж/моль.

Результати виконаних розрахунків також показують, що при переносі першого електрону не відбувається суттєвої реорганізації внутрішньої координаційної сфери у продуктів реакції – комплексів хрому (II). У аквакомплексів хрому спостерігається тільки відносно невелике збільшення відстаней між центральним атомом та молекулами води, що пов'язано зі гібридизації валентних орбіталей катіону хрому з d^2sp^3 на sp^3d^2 . Комплекси хрому (II) з монодентатними карбоновими кислотами мають схильність переходити в структуру чотирьохгональної піраміди з dsp^3 гібридизацією валентних орбіталей катіону хрому і зменшенню координаційного числа центрального атому хрому до 5.

Принципово по іншому проходить перехід другого електрону. Як видно з табл. 3.7, блок II, для усіх октаедричних і пірамідальних структур енергія активації процесу $Cr^{2+} + e^- \rightarrow Cr^+$ виявляється надзвичайно великою, що практично забороняє подібний перехід.

Крім того, під час електронного переходу, що розглядається, енергія оптимізованих комплексів Cr^+ виявляється суттєво вищою, ніж у комплексів Cr^{2+} при тієї ж геометрії, тому зворотний перехід $Cr^+ - e^- \rightarrow Cr^{2+}$ в таких випадках повинен проходити з великою швидкістю (рис. 3.2, а).

Звідси витікає, що для практичної реалізації реакції $Cr^{2+} + e^- \rightarrow Cr^+$ необхідна суттєва перебудова внутрішньої координаційної сфери електронеактивних комплексів хрому (II), щоб забезпечити його перехід в реакційно здатну форму.

Враховуючи дані обставини, ми послідовно перебрали інші можливі варіанти координації лігандів в комплексах хрому (II), розраховуючи енергетику перенесення електрону. Виявилось, що енергетично прийнятним процес $Cr^{2+} + e^- \rightarrow Cr^+$ стає тільки тоді, коли реагуюча частка представляє собою білігандний комплекс з лінійною структурою. В такій системі перехід

електрону проходить з виділенням енергії (табл. 3.7, блок III) і протилежний перехід має звичайний, а не безактиваційний характер (рис. 3.2, б).

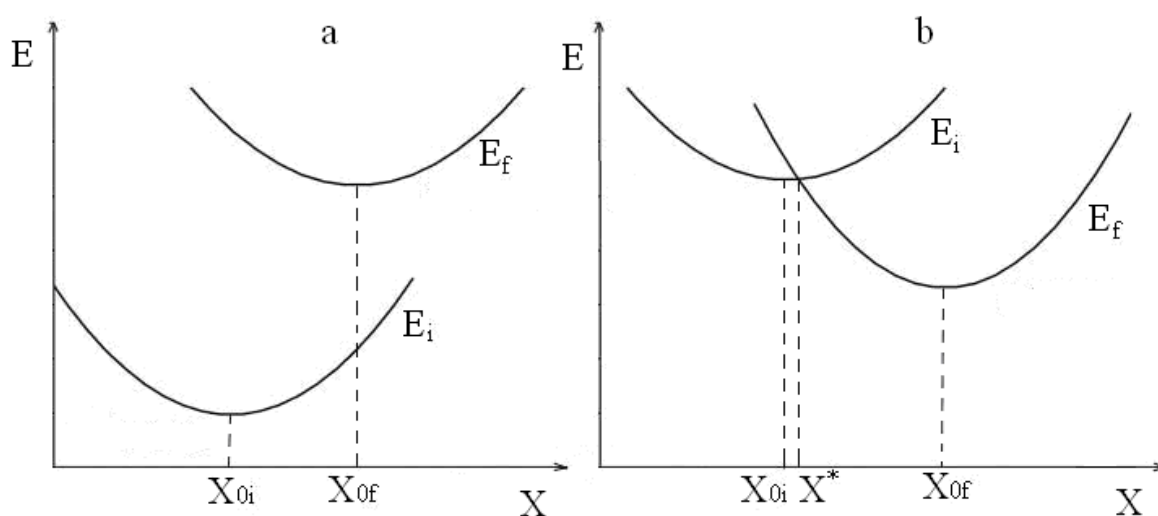


Рис. 3.2 – Схема потенціальних кривих початкового E_i та кінцевого E_f стану реакції розряду часток $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (а) та $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б)

X – координата узагальненого стану системи; X_{0i} та X_{0f} – потенціальні мінімуми реагенту та продукту реакції відповідно; X^* – положення перехідної форми.

Така поведінка катіонів хрому пов'язана зі специфікою розподілу валентних електронів на d-орбіталах. В октаедричних комплексах хрому (II), так само, як і в квадратних, єдина незайнята $d(x^2-y^2)$ -орбіталь має дуже високу енергію (у порівнянні з іншими чотирма d-орбіталами) через взаємодію з електронними оболонками лігандів (рис. 3.3, а).

Так, розрахована енергія молекулярної орбіталі на базі dx^2-y^2 -орбіталі центрального атому у квадратному комплексі $[\text{Cr}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HCOO})^-]$ дорівнює -0.0122 хартрі. В октаедричному комплексі $[\text{Cr}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO})^-]$ енергія такої ж молекулярної орбіталі ще вища і дорівнює 0.0014 хартрі. Так що для приєднання п'ятого d-електрону до іону хрому в таких структурах необхідно суттєво зменшити відштовхування dx^2-y^2 -орбіталі, що можна досягти зменшенням координаційного числа центрального атому до двох з

утворенням лінійного комплексу типу $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ (рис. 3.3, б). В результаті такої трансформації енергія молекулярної орбіталі на базі dx^2-y^2 -орбіталі катіону хрому суттєво зменшується, зокрема в комплексі $[\text{Cr}^{2+}(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})]$ до $E = -0,1878$ хартрі. Структура та енергетика усіх d-орбіталей комплексів Cr(II) показані на рис 3.4 та рис 3.5 на прикладі аквакомплексів.

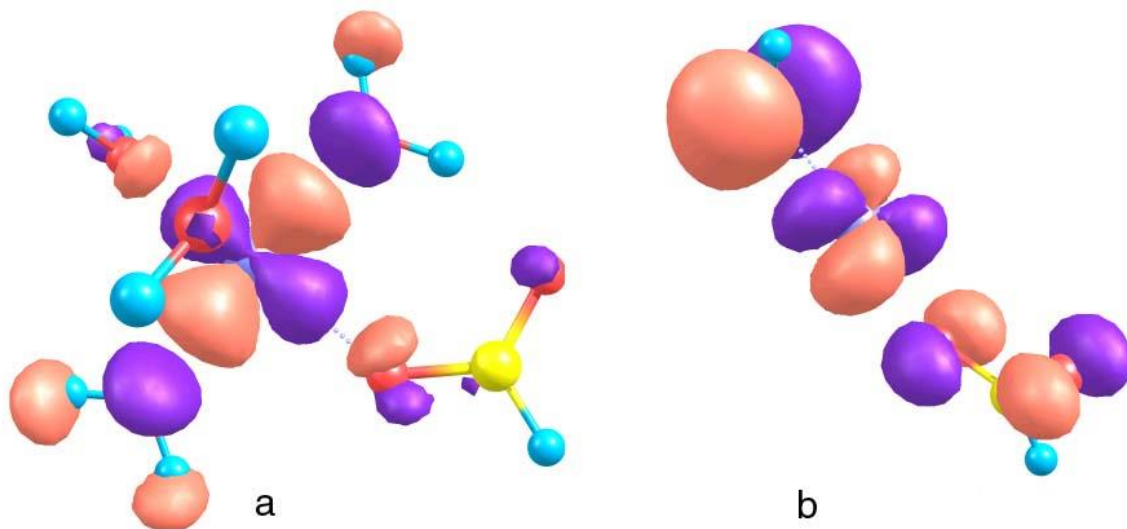


Рис. 3.3 – Найнижчі незайняті орбіталі комплексів хрому (II).

a – комплекси $[\text{Cr}^{2+}(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]_{\text{aq}}$;

b – комплекси $[\text{Cr}^{2+}(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})]_{\text{aq}}$

Необхідно відзначити, що у присутності бідентатних лігандів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, які координуються з центральним атомом обома карбоксильними групами та утворюють два зв'язки під кутом 83° , електронний перехід $\text{Cr}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^+$ практично заборонений через різке зростання енергії $d(x^2-y^2)$ -орбіталі. Але, як видно з табл. 3.7, блок III, таке перенесення електрона ідеально проходить в лінійних комплексах з монодентатними лігандами HC_2O_4^- (рис. 3.6).

Проведені розрахунки показали, що необхідна для розряду Cr^{2+} трансформація реагенту по схемі $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}] \rightarrow [\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{L}] + 4\text{H}_2\text{O}$, вимагає дуже високої енергії, набагато більшої, ніж виділяється при наступному електронному переході.

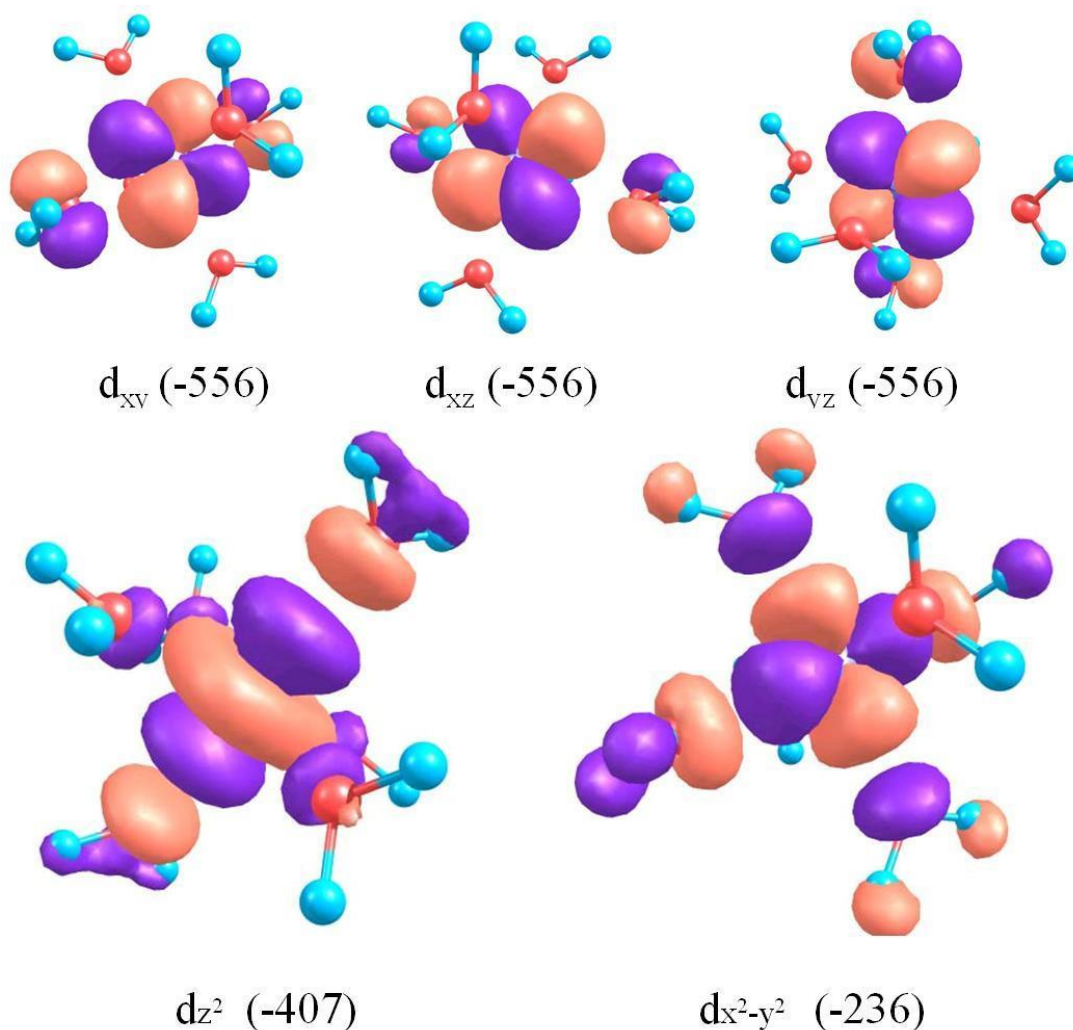


Рис 3.4 – Структури та енергетика (кДж/моль) d-орбіталів комплексу $[\text{Cr}^+(\text{H}_2\text{O})_6]$.

В табл. 3.8 приведені дані по енергетиці розпаду октаедричних комплексів хрому (II) до лінійних, а також сумарна ентальпія їх відновлення до комплексів хрому (I) по реакції:



Як видно з табл. 3.8, поява у розчинні білігандних часток, утворених в результаті дисоціації октаедричних комплексів, при звичайній температурі маловірогідна, а участь в електродній реакції – не вигідна. Отже в системі, що розглядається, реалізується інший механізм формування електроактивних інтермедіатів. Серед можливих варіантів такого механізму найбільш

продуктивними виявилися схеми, що передбачають участь в електродних процесах комплексів хрому, у яких дві молекули води заміщені на активні електродонорні ліганди.

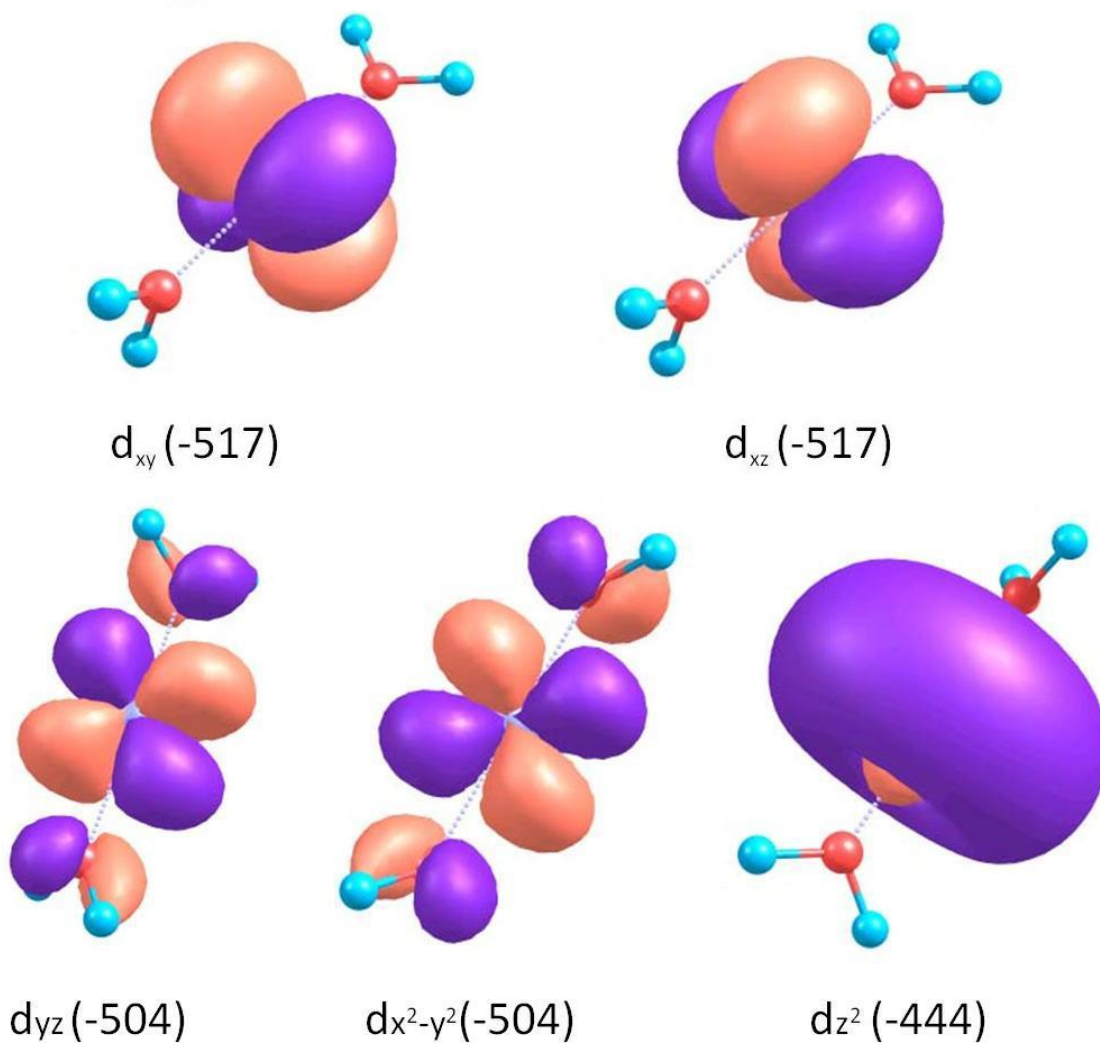


Рис 3.5 – Структури та енергетика (кДж/моль) d-орбіталів комплексу $[\text{Cr}^+(\text{H}_2\text{O})_2]$.

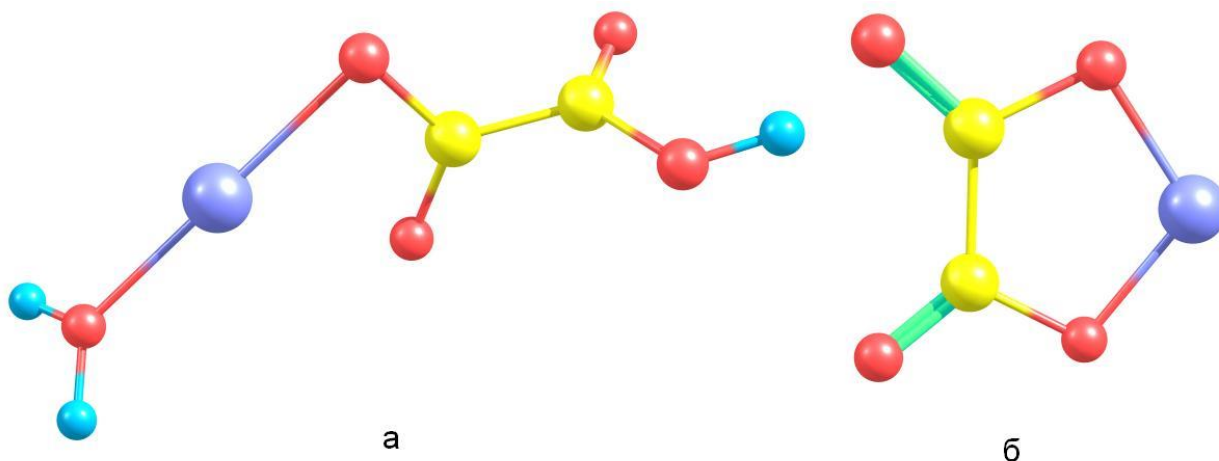


Рис. 3.6. Перехідні структури комплексів хрому: (а) $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{HC}_2\text{O}_4^-]$;
(б) $[\text{Cr}^{2+}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

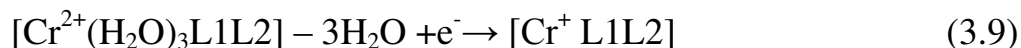
Таблиця 3.8

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE) при дисоціації октаедричних комплексів до лінійних білігандних та сумарна ентальпія реакції (3.7),

кДж/моль

Вихідна частинка	ΔE	ΔH
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2]$	228	123
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{HCOO}^-]$	184	113
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{HC}_2\text{O}_4^-]$	187	109
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$	196	107
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^{2-}]$	172	114
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})\text{F}^-]$	196	118

Як видно з табл. 3.9, введення до складу інтермедіату ще одного аніону суттєво полегшує появу білігандних часток через дисоціацію октаедричних комплексів, але при цьому ентальпія утворення електроактивної частки залишається високою. Серед можливих варіантів дещо більш продуктивними виявилися схеми, що передбачають участь в електродних процесах інтермедіатів з двома аніонами.



Таблиця 3.9

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE) у реакції (3.8) та ентальпія (ΔH) реакції (3.9), кДж/моль

Реагуюча частинка	ΔE	ΔH
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	120	71
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	130	82
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	137	85
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_3]$	141	91
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	128	75
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	137	88
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	142	93
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	125	83
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	138	88
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	148	95
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{F}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	121	87
$[\text{Cr}^{2+}\text{F}_2^-(\text{H}_2\text{O})_3]$	115	81

Така послідовність реакцій попереднього хімічного перетворення, вірогідно, лімітує загальний процес і обмежує швидкість електровідновлення катіонів Cr^{3+} . На кінетичний характер струму електроосадження хрому з електролітів тривалентного хрому вказують дані роботи [11]: значення граничного струму $i_{\text{гр}}$ приблизно у 5 разів нижче за граничний дифузійний струм $i_{\text{дифуз}}$.

Згідно з даними, представленим у табл. 3.9, аніоном, що сприяє найбільшій лабільності катіонів хрому, є аніон OH^- . Але через високу можливість утворення місткових зв'язків, гідроксокомплекси хрому під час

електролізу агрегуються в золь, що ускладнює подальше відновлення хрому до металу.

Заключним етапом процесу утворення катіонів хрому повинна бути реакція



Сумарна енергетика переходу електрона з утворенням нейтрального атому хрому металевої фази, що наведена в табл. 3.10, вказує на великі кінетичні можливості стадії (3.10). Відповідно вона повинна проходити практично одночасно з реакцією (3.9) і їх можна об'єднати в рівняння:



Таблиця 3.10

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE) та ентальпії електронного переходу (ΔH) під час одноелектронних реакцій $\text{Cr}^+ + e^- \rightarrow \text{Cr}^0$, кДж/моль

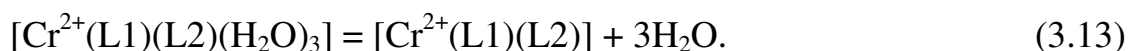
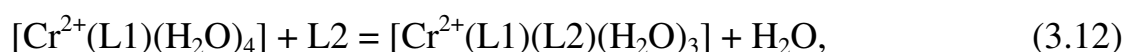
Реагуюча частинка	ΔE	ΔH
$[\text{Cr}^+(\text{OH}^-)(\text{HCOO}^-)]$	-437.8	-84.3
$[\text{Cr}^+(\text{OH}^-)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	-429.1	-75.6
$[\text{Cr}^+(\text{OH}^-)(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	-443.3	-89.8
$[\text{Cr}^+(\text{SO}_4^{2-})(\text{HCOO}^-)]$	-437.8	-84.3
$[\text{Cr}^+(\text{SO}_4^{2-})(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	-429.1	-75.6
$[\text{Cr}^+(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	-443.3	-89.8

Отримані результати дозволили побудувати найбільш вірогідну послідовну схему процесу електроосадження хрому з розчинів солей сульфату хрому (III) в сульфатних електролітах в присутності карбонових кислот:

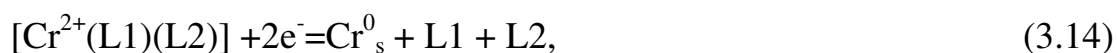
На першому етапі відносно швидко перебігає одноелектронне відновлення комплексів трьохвалентного хрому з утворенням електрохімічно інертного інтермедіату:



Далі відбуваються певні хімічні перетворення, що завершуються формування електроактивної форми реагенту



Завершує процес швидка реакція електровідновлення реагенту до металевого стану:



де в якості лігандів L1 та L2 можуть брати участь SO_4^{2-} , OH^- , F^- , BF_4^- , RCOO^- .

Запропонований механізм відповідає відомим експериментальним даним, зокрема – зміні механізму відновлення водню в присутності катіонів хрому [23]; встановленій каталітичній дії гідроксид-аніонів на реакцію $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}^0$ [11]; зростанню активності оксалатних добавок при підвищенні кислотності [12] за рахунок збільшення долі протонованих монодентатних лігандів HC_2O_4^- та зменшенню вмісту іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що стримує перехід другого електрону.

Гідроксид-аніони OH^- хоч і можуть виступають як активні агенти підвищення лабільності комплексів хрому, приносять і ряд негативних моментів. У найпершу чергу це пов'язано з можливістю утворення в прикатодному шару нерозчинного золю з гідроксидів та основних солей хрому (III) [21]. Тому виглядає перспективним напрям використання

подібних до OH^- аніонів з великою поляризаційною дією, які б при цьому не утворювали структури з містковим зв'язком. Найбільш близьким до OH^- йонів є флуорид-аніон F^- .

Як і в попередніх випадках, найбільш повільною стадією електроосадження металевого хрому тут може виступати хімічна стадія дисоціації рівноважних комплексів двохвалентного хрому до електроактивного двохлігандного лінійного комплексу $\text{Cr}^{2+}\text{L}_n \rightarrow \text{Cr}^{2+}\text{L}_2$. Енергетика дисоціації флуоридних комплексів, у порівнянні з аква- та замішаними акваформіатними-комплексами, приведена в табл. 3.11.

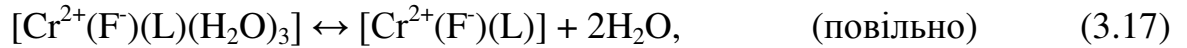
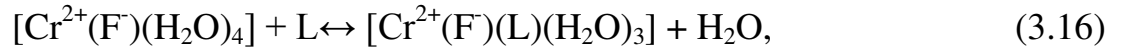
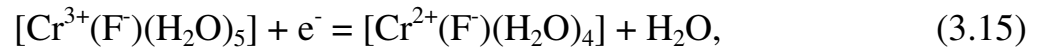
Як видно з табл. 3.11, збільшення кількості аніонів зі значною поляризаційною дією сильно підвищує лабільність комплексів хрому. При цьому, енергетика приєднання електрона до фторидних комплексів Cr(II) дуже близька до подібних гідроксоакваструктур, але через значно більше значення $\text{ДР}(\text{CrF}_3)$ по відношенню до $\text{ДР}(\text{Cr(OH)}_3)$ ($\log \text{ДР} -5.6$ проти -30.2) ми можемо досягти в прикатодному шарі більшої концентрації електроактивних часток $[\text{Cr}^{2+}(\text{L}1)(\text{L}2)]$.

Таблиця 3.11

Енергія дисоціації комплексів хрому кДж/моль.

Координацій не число центрального атому в утвореному продукті, n	Тип початкового комплексу			
	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}^-]$	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^-)(\text{SO}_4)^{2-}]$	$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{F}^-)_2]$
5	12	0	0	0
4	15	13	10	8
3	84	75	62	48
2	228	196	156	124

Це дає змогу припустити наступний механізм електросадження металевого хрому в присутності флюорид-аніону:



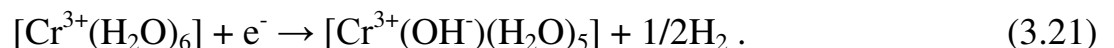
де в якості L може бути SO_4^{2-} , F^- , BF_4^- , RCOO^- .

3.3 Квантово-хімічне моделювання процесу електровідновлення молекул води

Спеціальної уваги заслуговує аналіз механізму утворення гідроксокомплексів $[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$. Разом з традиційним варіантом:

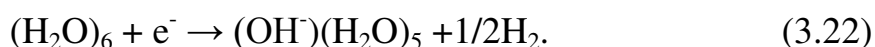


ми розглядали і менш вивчений процес, пов'язаний з локалізацією заряду на молекулах води внутрішньої координаційної сфери електронеактивного комплексу



В табл. 3.12 наведені дані по енергетиці відновлення внутрішньосферної води в комплексах хрому (II), і для порівняння – величина енергії приєднання електрону молекулою води, що знаходиться у кластері $(\text{H}_2\text{O})_6$.

Як видно з табл. 3.12, відновлення води у всіх випадках енергетично більш вигідно, ніж відновлення катіонів Cr^{2+} по реакції (3.7) (табл. 3.8). Причому, в результаті сильної поляризації внутрішньосферних молекул води в однорідних аквакомплексах хрому (II) реакція (3.17) стає найбільш вигідною. Поява ж у внутрішньої координаційній сфері негативно заряджених лігандів зменшує ефективний заряд центрального атому і робить відновлення внутрішньосферної води менш вигідним по відношенню до реакції у простому аквакластері:



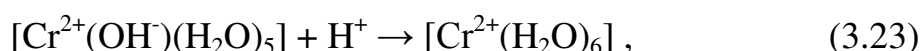
Таблиця 3.12

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE) та ентальпії електронного переходу (ΔH) реакції відновлення молекул води, кДж/моль

Реагуюча частка	ΔE	ΔH
$(\text{H}_2\text{O})_6$	-222	-28
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	-288	-93
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO}^-)]$	-237	-45
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	-234	-42
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]$	-230	-38
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	-245	-53
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	-231	-39
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$	-235	-43
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	-248	-53
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HCOO}^-)]$	-212	-18
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	-205	-12
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]$	-202	-8
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	-224	-31
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4^{2-})]$	-219	-35

Враховуючи вищесказане ми прийшли до висновку, що в концентрованих по катіонам хрому розчинах в області потенціалу розряду Cr^{2+} -іонів домінує реакція (3.21), а розбавлених електролітах – паралельно з реакцією (3.21) інтенсивно протікає і реакція (3.22).

Так як робочі електроліти буферовані і мають слабокислу реакцію, частина іонів $[\text{Cr}^{2+}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$ в присутності іонів H^+ повертаються в аквакомплекс



чим закінчують каталітичну схему відновлення молекул води в присутності катіонів хрому.

Наведене свідчить про те, що у випадку присутності в електроліті значної кількості аквакомплексів хрому $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ катодна реакція буде йти по шляху утворення золю $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Осади металевого хрому без гідроксидних включень можна отримати при умові, коли принаймні одна, а краще декілька молекул води у вихідних комплексних структурах будуть заміщені на ліганди аніонного типу.

Таким чином, на основі аналізу кореляційних залежностей розрахованих теоретичних величин енергетичних ефектів широкого кола реакцій $\text{Me}^{z+} + n\bar{e} = \text{Me}^{(z-n)+}$ з участю катіонів перехідних металів IV періоду та відповідних їм табличних значень стандартних потенціалів визначена ступінь адекватності результатів квантово-хімічного моделювання електрохімічних процесів реальним об'єктам. Показано, що при використанні методу поляризаційного континууму разом з поправками DFT та базисного набору CRENBL ECP та 6-311G коефіцієнт кореляції становить для реакції $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + \bar{e} = \text{Me}^{2+}_{\text{aq}}$ 0,994, для реакції $\text{Me}^{3+}_{\text{aq}} + 3\bar{e} = \text{Me}^0_{\text{s}}$ 0,993 та для реакції $\text{Me}^{2+}_{\text{aq}} + 2\bar{e} = \text{Me}^0_{\text{s}}$ 0,992.

Квантово-хімічним моделюванням процесу встановлено, що електровідновлення комплексів хрому(III) перебігає по ECE-механізму, в

рамках якого після перенесення першого електрону відбувається трансформація утворених стабільних інтермедіатів у електрохімічно активну перехідну форму – білігандні комплекси хрому(II) з подальшим їх двоелектронним відновленням до атомарного хрому.

Конкретизована природа стадії процесу, що лімітує швидкість електроосадження хрому. Показано, що незалежно від складу вихідних комплексних структур, найбільш енергоємним є відщиплення трьох молекул води від інтермедіатів $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L1})(\text{L2})]$ або $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})]$ на етапі формування перехідної електрохімічно активної форми. Експериментально підтверджено, що найбільш продуктивним є процес електровідновлення двозаміщених аквакомплексів хрому.

Основні наукові результати розділу опубліковані в роботах [165 – 168].

РОЗДІЛ 4

КІНЕТИКА КАТОДНИХ ПРОЦЕСІВ ЗА УЧАСТЮ КАТІОНІВ ХРОМУ(III)

4.1 Кінетика реакції виділення водню з розчинів солей хрому(III)

Найбільш важливою симбатною реакцією під час електровідновлення катіонів хрому є реакція електровідновлення молекул води. На рис. 4.1 представлені вольтамперні криві, виміряні на мідному електроді у 1 М фонових розчинах NaClO_4 , NaCl , Na_2SO_4 , 1 М NaClO_4 + 0,1 М NaF та після додавання 0,1 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ і їх термічної стабілізації.

Як видно з рис.4.1, у порівнянні з фоновим електролітом, де відбувається тільки реакція

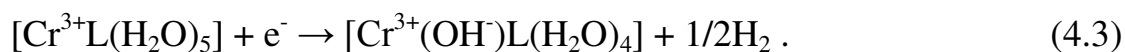


введення у розчин солі хрому(III) приводить до появи на i, φ – кривій хвилі в інтервалі потенціалів $-0,7 \text{ В} \div -1,8 \text{ В}$, висота якої залежить від складу електроліту.

Ми припустили, що ця хвиля обумовлена реакцією



або подібною до неї реакцією



Якщо це так, то величина каталітичного струму виділення водню повинна залежати від величини заряду, локалізованому на атомах гідрогену внутрішньосферної води $q(\text{H})$ в комплексах хрому. У той же час, на $q(\text{H})$ впливає заряд центрального атома $q(\text{Cr})$, який у свою чергу залежить від електронодонорності лігандів. Електронодонорність лігандів можна оцінити по величині зміни заряду центрального атома ($\Delta q(\text{Cr})$) при заміщенні на них молекул внутрішньосферної води в аквакомплексах. За цим показником

згідно з результатами виконаних нами розрахунків (табл. 4.1.) вони розташовуються у ряд:

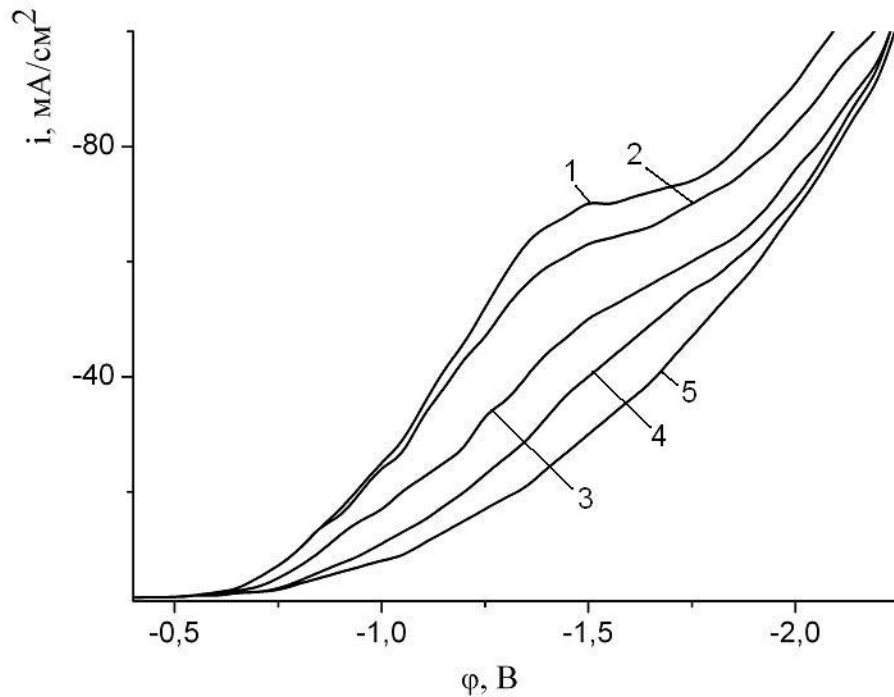


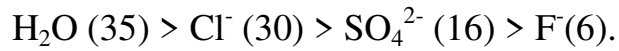
Рис.4.1 Вольтамперні криві 1М розчинів NaClO_4 (1), NaCl (2), Na_2SO_4 (3), $\text{NaClO}_4 + 0,1 \text{ M NaF}$ (4), після додавання і стабілізації $0,1 \text{ M Cr}(\text{ClO}_4)_3$, (5) – фон, $\text{pH} = 3,0$.

Таблиця 4.1

Результати розрахунку зарядів на атомах гідрогену у молекулах води $q(\text{H})$ та центрального атому $q(\text{Cr})$ в аквакомплексах хрому

Реагент	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Cl}^-)]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$
$q(\text{H})$	0.520	0.514	0.487	0.475
$\Delta q(\text{H})$	0	-0.006	-0.033	-0.045
$q(\text{Cr})$	2.060	2.006	1.924	1.897
$\Delta q(\text{Cr})$	0	-0.054	-0.136	-0.163

Саме у такій послідовності вказані ліганди розташовуються і за величиною парціального струму електровідновлення внутрішньосферної води ($i(\text{H}_2)$, mA/cm^2 , $\varphi = -1,25\text{В}$):



Величину $i(\text{H}_2)$ визначали з врахуванням того, що каталітичний струм, виміряний в розчинах $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ у присутності надлишку фонових солей $i(\text{H}_2)_{\text{Cr}}$, є арифметичною сумою парціальних струмів реакцій (4.2) та (4.3), позначених як $i(\text{H}_2)_{\text{Cr1}}$ та $i(\text{H}_2)_{\text{Cr2}}$.

$$i(\text{H}_2)_{\text{Cr}\Sigma} = i(\text{H}_2)_{\text{Cr1}} + i(\text{H}_2)_{\text{Cr2}} = k_1 C_{\text{Cr1}} + k_2 C_{\text{Cr2}}$$

де C_{Cr1} і C_{Cr2} – концентрації аквакомплексів хрому $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ і $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$.

Оскільки у перхлоратному розчині присутні лише однорідні аквакомплекси $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, то за виміряною там величиною каталітичного струму була найдена константа k_1 , що дало змогу розрахувати $i(\text{H}_2)_1$ для усіх інших розчинів та, відповідно – знаходити $i(\text{H}_2)_2$.

Екстраполяцією залежності каталітичного струму виділення водню від $\Delta q(\text{Cr})$ на $i(\text{H}_2)_{\text{Cr}} = 0$ (рис. 4.2) можна визначити рівень граничного зменшення заряду центрального атома в аквакомплексах хрому, необхідного для усунення каталітичного ефекту.

Як видно з рис. 4.2, що для елімінування небажаної реакції (4.3) до розчину солей хрому (III) необхідно вводити речовини, здатні забезпечити зменшення $q(\text{Cr}^{3+})$ приблизно на 0,18 одиниці заряду.

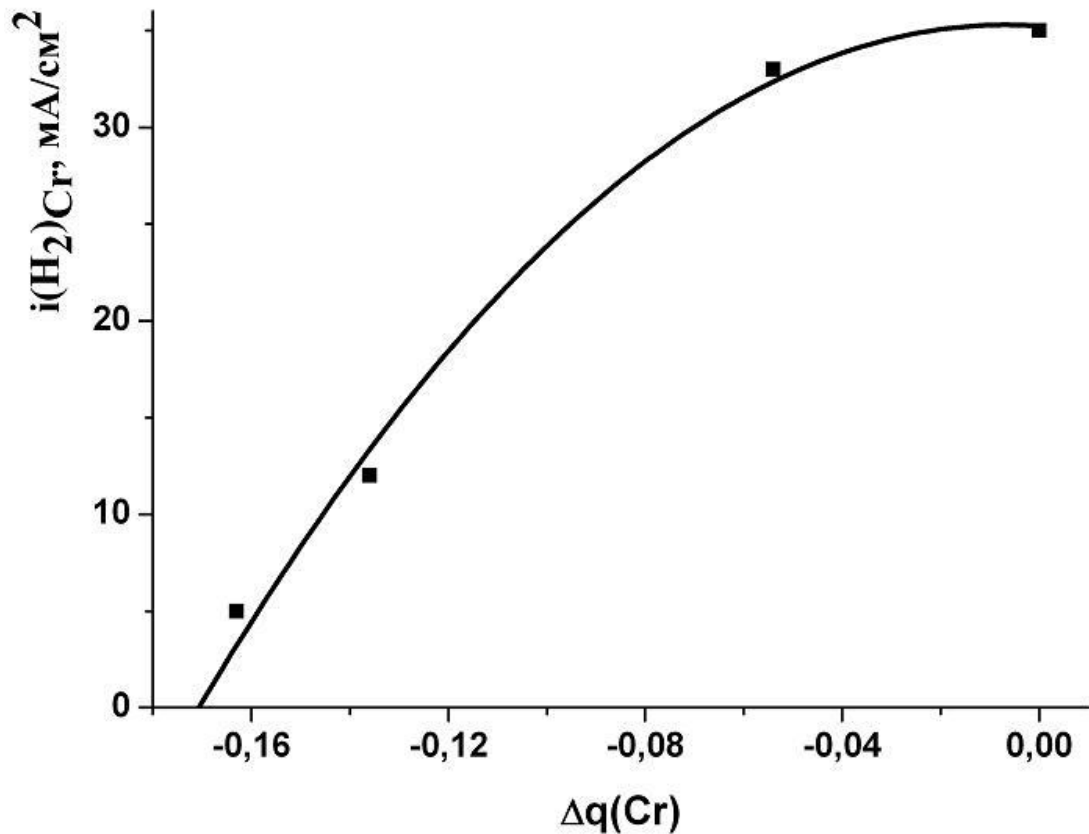


Рис. 4.2 Кореляційна залежність величини каталітичного струму електровідновлення внутрішньосферної води, виміряного в електроліті що містить 0,1 М Cr^{3+} , від зміни заряду центрального атому в комплексах хрому.

4.2. Кінетика електроосадження хрому з водних електролітів на основі солей хрому (III) в присутності неорганічних лігандів

У водному розчині катіони Cr^{3+} мають дуже низьку швидкість обміну лігандів, яка є однією з найменших з усіх відомих. З одного боку це ускладнює роботу з такими системами, але з другого – відкриває можливість цілеспрямовано змінювати якісний склад внутрішньої координаційної сфери комплексів Cr^{3+} в залежності від способу приготування електроліту.

Так, при дослідженні впливу на процес $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^0$ декількох аніонів, які можуть грати роль лігандів L1 та L2, ми можемо отримати комплекси Cr^{3+} різного складу за рахунок різної послідовності додавання їх в електроліт. Наприклад, при додаванні в електроліт першого ліганду L1 та

прогріву розчину до температури 90-100°C протягом 20 хвилин утворюються комплекси $[\text{Cr}^{3+}\text{L1}(\text{H}_2\text{O})_5]$. Після додавання другого ліганду L2 в уже охолоджений розчин в електроліті залишаються незмінними комплекси хрому $[\text{Cr}^{3+}\text{L1}(\text{H}_2\text{O})_5]$ і можна досліджувати вплив на електродний процес незв'язаних у комплекс лігандів L2. При зворотній послідовності додавання лігандів в електроліті відповідно будуть знаходитись тільки комплекси $[\text{Cr}^{3+}\text{L2}(\text{H}_2\text{O})_5]$ і можна досліджувати вплив незв'язаних лігандів L1. Якщо проводити стабілізацію розчину вже після додавання обох типів лігандів, то в електроліті буде знаходитись рівноважна суміш комплексів $[\text{Cr}^{3+}\text{L1}(\text{H}_2\text{O})_5]$, $[\text{Cr}^{3+}\text{L2}(\text{H}_2\text{O})_5]$ та $[\text{Cr}^{3+}\text{L1L2}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Залежність кінетики електроосадження металевого хрому від входження флуорид та сульфат-аніонів (типових неорганічних лігандів електролітів хромування) у внутрішню координаційну сферу катіонів хрому вивчалась в наступних дослідках.

Електроосадження хрому проводили із розчинів, приготовлених за наведеною вище процедурою. Склад цих розчинів наведений в таблиці 4.2. Необхідну буферну ємність створювали шляхом додавання 0,5 М H_3BO_3 і необхідної кількості NaOH. В усіх електролітах $\text{pH} = 2,5$.

В досліджуваних розчинах катіони хрому(III) можуть знаходитись переважно у вигляді комплексів, наведених в таблиці 4.3. Представлені в табл. 4.3 концентрації комплексних іонів були отримані шляхом розв'язання числовим методом системи рівнянь з використанням відповідних констант стійкості і матеріального балансу.

Перші три розчини складають серію перхлоратних електролітів з додаванням флуорид аніонів або без них. Дані табл. 4.3 свідчать про те, що в перхлоратних розчинах в реакціях комплексоутворення з катіонами хрому(III) беруть участь флуорид-іони, які входять до внутрішньої координаційної сфери. Як відомо з літературних джерел [86], перхлорат-іони не входять до внутрішньої координаційної сфери комплексів хрому.

Вольтамперні характеристики процесу електроосадження хрому із розчинів №1.1 - 1.3 наведені на рис. 4.3.

Таблиця 4.2

Склад досліджуваних перхлоратних, сульфатних та флуоридних електролітів (моль/л)

Серія №1	№	Cr ³⁺	NaF зі стабілізацією	NaF без стабілізації	ClO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
	1	0.1	-	0.1	1.0	
	2	0.1	0.1	-	1.0	-
	3	0.1	0.1	0.1 М	1.0	-
	4	0.2	-	-	-	1.0
	5	0.2	0.2	-	-	1.0

Таблиця 4.3

Концентрації комплексних іонів (моль/л) у розчинах електролітів на основі солей хрому(III) (концентрація компонентів менша за 1·10⁻³ М не наводиться)

№ електроліту	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
[Cr ³⁺ (H ₂ O) ₆]	0.100	0.019	0.019	0.017	0.002
[Cr ³⁺ (F ⁻)(H ₂ O) ₅]	-	0.062	0.062	-	0.151
[Cr ³⁺ (F ⁻) ₂ (H ₂ O) ₄]	-	0.019	0.019	-	0.023
[Cr ³⁺ (F ⁻) ₃ (H ₂ O) ₃]	-	-	-	-	-
[Cr ³⁺ (SO ₄ ²⁻)(H ₂ O) ₅]	-	-	-	0.183	0.024

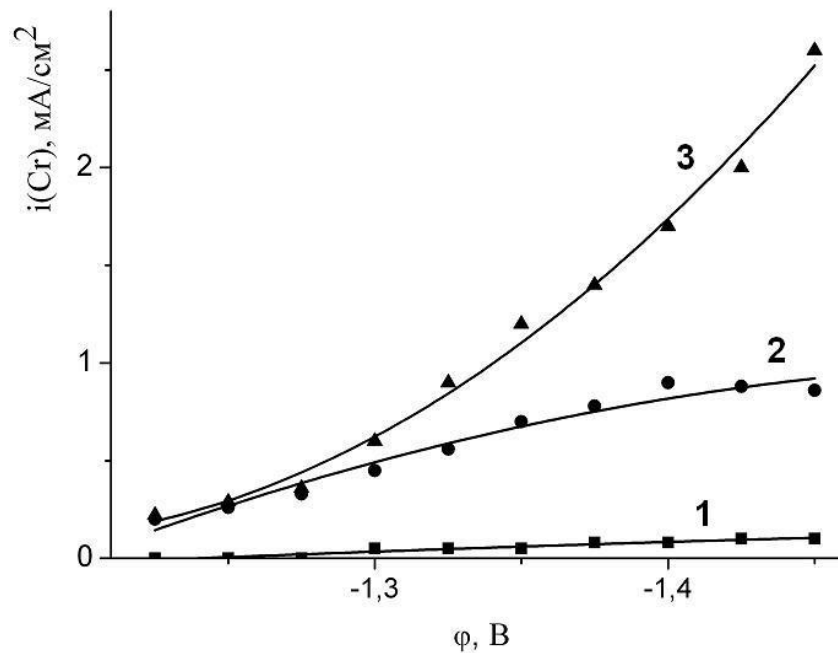


Рис. 4.3. Парціальні поляризаційні криві процесу електроосадження хрому із перхлоратних розчинів: 1–№1.1, 2–№2.2, 3–№3.3

З рис 4.3 видно, що в електроліті №1.1, де знаходяться тільки аквакомплекси хрому, електроосадження металу практично не відбувається. У той же час після стабілізації електроліту, тобто входження флуорид-аніонів у внутрішню сольватну оболонку катіонів хрому(III) (рис. 4.3, крива 2), електроосадження металевого хрому стає можливим. Збільшення концентрації флуорид-іонів в розчині приводить до суттєвого зростання парціального струму електросадження хрому (рис. 4.3, крива 3).

На рис. 4.4 наведені залежності парціальної густини струму електроосадження хрому від загальної густини струму.

Як видно, збільшення концентрації флуорид-аніонів у розчині (рис. 4.4, крива 2) викликає зміщення виміряних залежностей ліворуч, що вказує на гальмування реакції виділення водню після додавання флуорид-аніонів.

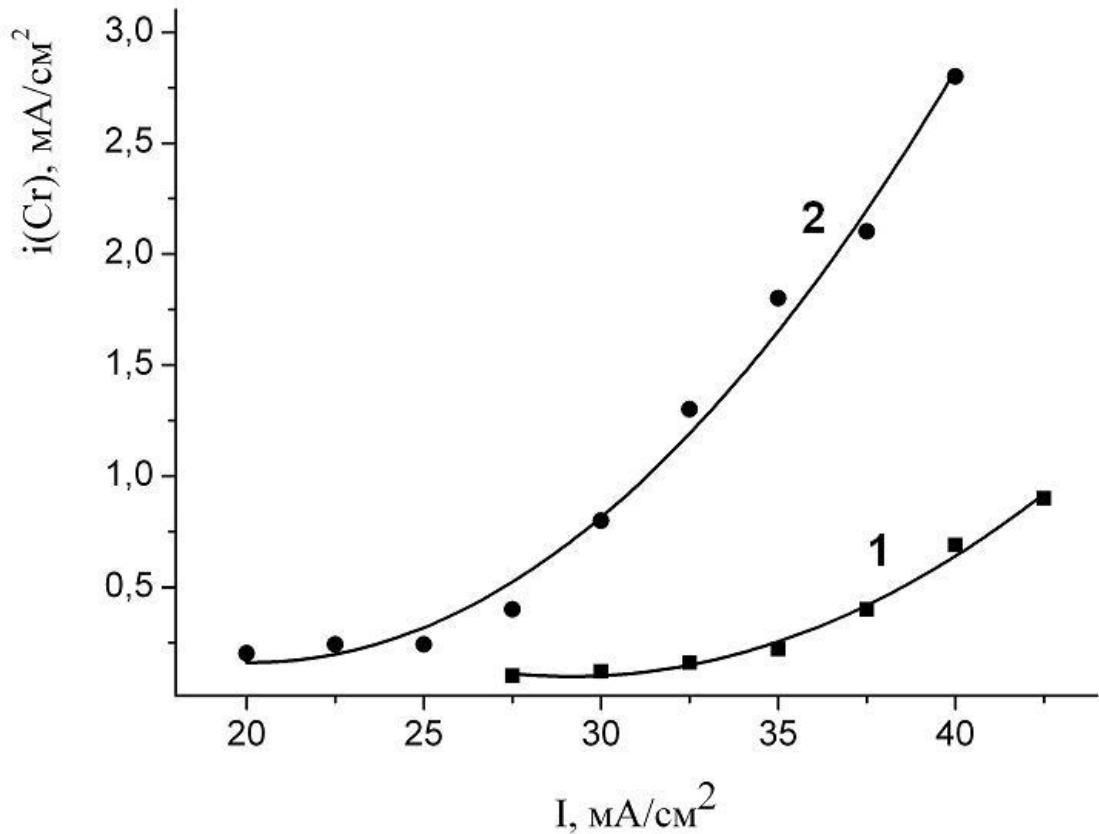


Рис. 4.4. Залежності густини струму електроосадження хрому від загальної густини струму, виміряних у перхлоратних розчинах з додаванням флуорид-іонів: 1–№1.2, 2–№1.3

Порівняння дії різних аніонів ілюструється розчинами №1.4-1.5. – електролітах на основі хром(III) сульфату. Як видно з табл. 4.3, в таких розчинах можуть утворюватися комплексні іони з конкуруючими лігандами – флуориду і сульфату. В електроліті №1.4 катіони хрому знаходяться переважно у вигляді сульфатного комплексу $[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$. В електроліті №1.5 присутні одночасно обидва аніони, але через більшу стійкість комплексних частинок $[\text{Cr}^{3+}(\text{F}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$ в розчині переважно присутні саме комплекси з флуорид-аніоном. Отримані вольтамперні криві представлені на рис. 4.5.

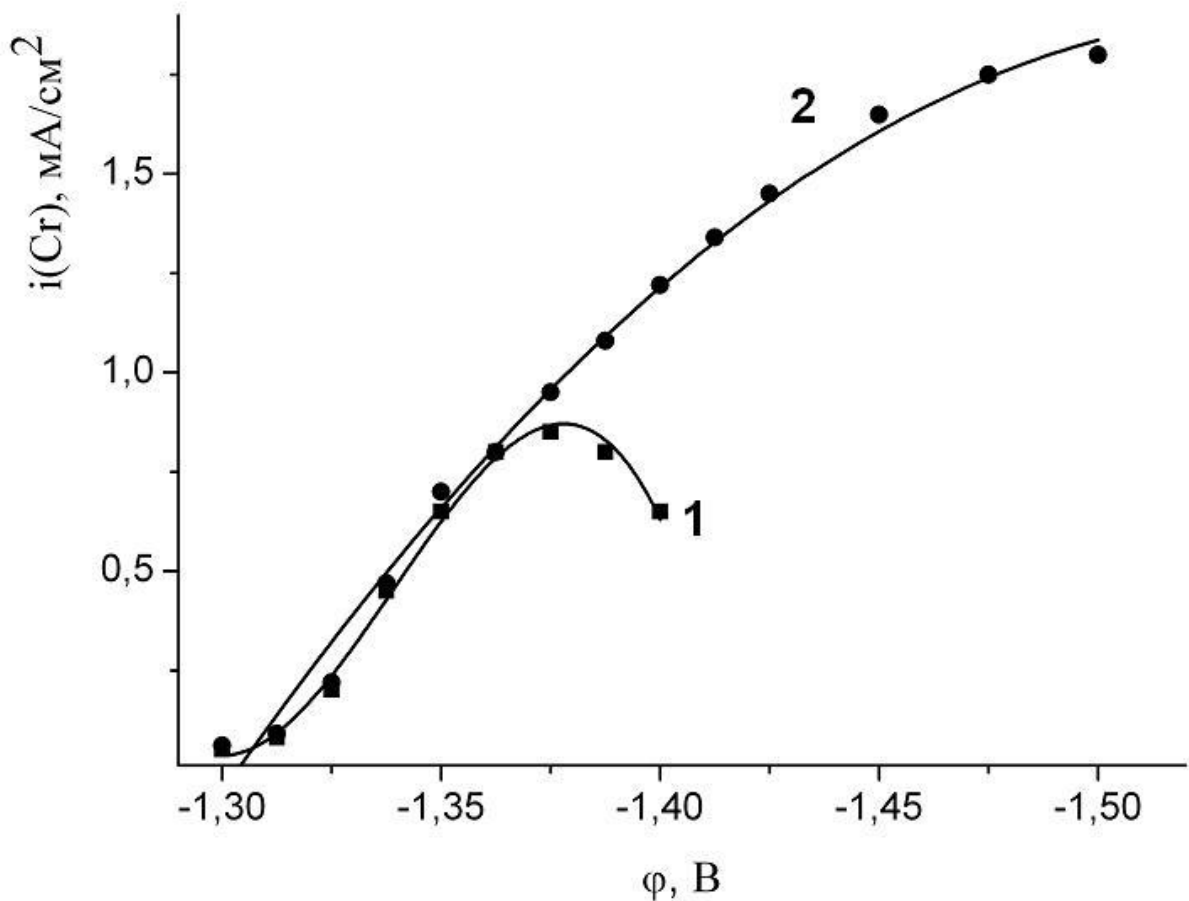


Рис.4.5 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому в сульфатних розчинах: 1–№1.4, 2–№1.5.

Як видно з рис.4.5, крива 1, у випадку присутності тільки сульфатних аніонів при підвищенні потенціалів швидкість осадження хрому дуже швидко досягає максимуму і падає. В усьому діапазоні використаних потенціалів утворюється чорний осад, ймовірно, через велику кількість домішок гідроксидів хрому. При додаванні в розчин відносно сильного ліганду, такого як F^- (рис. 4.5, крива 2), кількість аквакомплексів зменшується практично до нуля (табл. 4.3) і діапазон потенціалів осадження металевого хрому значно збільшується.

На підставі проведених експериментальних досліджень та квантово-хімічного моделювання було встановлено, що комплексоутворення та різний аніонний склад в розчинах електролітів на основі солей хрому(III) суттєвим чином впливає на кінетику електроосадження хрому. Відновлення

катіонів хрому(III) до металічного можливого тільки тоді, коли в аквакомплексах останнього одна чи більше молекул води замінені на аніони.

Для визначення ймовірного шляху реакції $\text{Cr}^{2+}\text{L}_6 \rightarrow \text{Cr}^{2+}\text{L}_2$ була проведена серія дослідів №2 з електролітами, в яких забезпечувалось різне співвідношення іонів Cr^{3+} та F^- . При цьому загальна концентрація іонів Cr^{3+} була зменшена до 0.1 моль/л щоб запобігти випаденню малорозчинної солі CrF_3 у розчинах з великим вмістом F^- . На першому етапі готувався розчин з вмістом по 0,1 моль/л іонів Cr^{3+} і F^- та стабілізувався для повного утворення комплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{F}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$. Потім, безпосередньо перед початком дослідів, до електроліту при кімнатній температурі вводилась певна кількість додаткових аніонів F^- . Розрахований склад комплексних катіонів в отриманих розчинах представлений в табл. 4.4. Необхідна буферна ємність у таких розчинах підтримувалась спеціальною електрохімічно інертною буферною добавкою $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{NaOH}$.

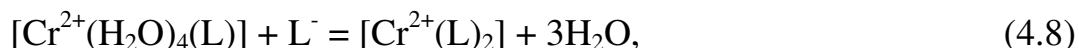
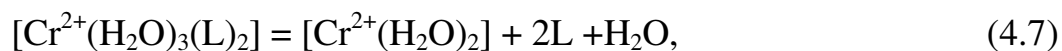
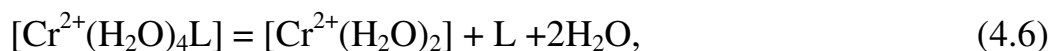
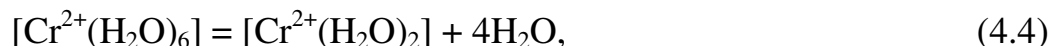
Як показало електрохімічне дослідження, з електролітів №2.1-2.2, де катіони хрому представлені тільки аквакомплексами, металевий осад не осаджувався за жодних умов електродолу. Це є свідченням того, що компактні осади металу можуть бути утворені тільки при заміні принаймні частки молекул води у внутрішній координаційній сфері катіонів хрому на аніони.

Відповідно до приведених у розділі 3 квантово-хімічних розрахунків, гальмування електровідновлення катіонів хрому до металу може бути обумовленим вкрай уповільненою хімічною стадією дисоціації інтермедіатів комплексів двоховалентного хрому, до електроактивного двохлагандного лінійного комплексу.

Розподіл лігандів у досліджених розчинах *in statu nascendi*

Серія №2	№ електроліту	Склад внутрішньої координаційної сфери комплексу хрому (III). У дужках – концентрація відповідної форми, моль/л	Ліганди (крім H ₂ O), що присутні у розчині. У дужках – їх концентрація за межами комплексів хрому (III), моль/л.
	1	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (0.10)	-
	2	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (0.10)	F ⁻ (0.10)
	3	[Cr(H ₂ O) ₅ F] ²⁺ (0.10)	-
	4	[Cr(H ₂ O) ₅ F] ²⁺ (0.10)	F ⁻ (0.05)
	5	[Cr(H ₂ O) ₅ F] ²⁺ (0.10)	F ⁻ (0.10)
	6	[Cr(H ₂ O) ₅ F] ²⁺ (0.10)	F ⁻ (0.15)
	7	[Cr(H ₂ O) ₅ F] ²⁺ (0.10)	F ⁻ (0.20)

Як видно з табл. 3.8, енергія наведених нижче можливих реакцій $\text{Cr}^{2+}\text{L}_6 \rightarrow \text{Cr}^{2+}\text{L}_2$:



є дуже високою величиною (від 228 до 115 кДж/моль) і тому відповідні двохлігандні частки в розчині практично не зустрічаються.

Як відзначалося, в розчинах, де домінують аквакомплекси хрому, металевий хром не осаджується, отже реакція (4.4) нам уявляється край маловірогідною. Очевидно, що реакції (4.5) та (4.6) в присутності надлишку лігандів L повинні гальмуватися, а реакція (4.7), навпаки – прискорюватись. Для визначення ймовірного шляху електродного процесу з урахуванням наведених вище міркувань було проведено серію дослідів з електролітами №2.3-2.7, де забезпечувалося різне співвідношення іонів Cr^{3+} та F^- . Отримані результати кінетичних вимірювань представлені на рис. 4.6.

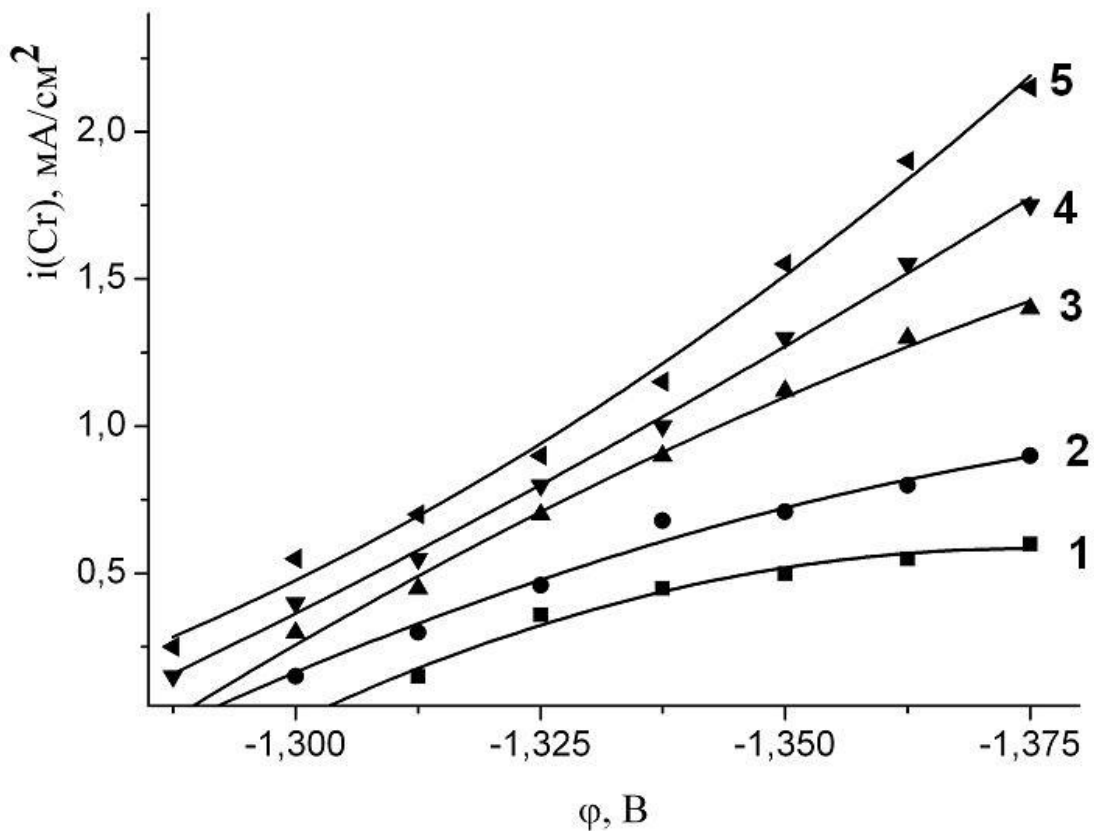


Рис 4.6. Парціальні поляризаційні криві осадження хрому з стабілізованого розчину $0,1 \text{ M Cr}(\text{ClO}_4)_3$, $1,0 \text{ M NaClO}_4$, $0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $0,1 \text{ NaF}$, $0,08 \text{ M BS}$, при $\text{pH} = 2,5$ та при додатковому внесенні F^- (моль/л): 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15. 5 – 0,20

Як видно з приведенного графіку, надлишок вільних аніонів F^- у розчині не тільки не гальмує осадження хрому, а явно сприяє цьому. Це узгоджується з

результатами квантово-хімічних розрахунків (табл. 3.12), згідно з якими входження аніонів F^- до внутрішньої координаційної сфери полегшує дисоціацію аквакомплексів Cr^{2+} .

Залежності парціальних струмів електроосадження металевого хрому від концентрації вільних флуорид-аніонів при сталій концентрації катіонів $[Cr(H_2O)_5F]^{2+}$ представлені на рис.4.7.

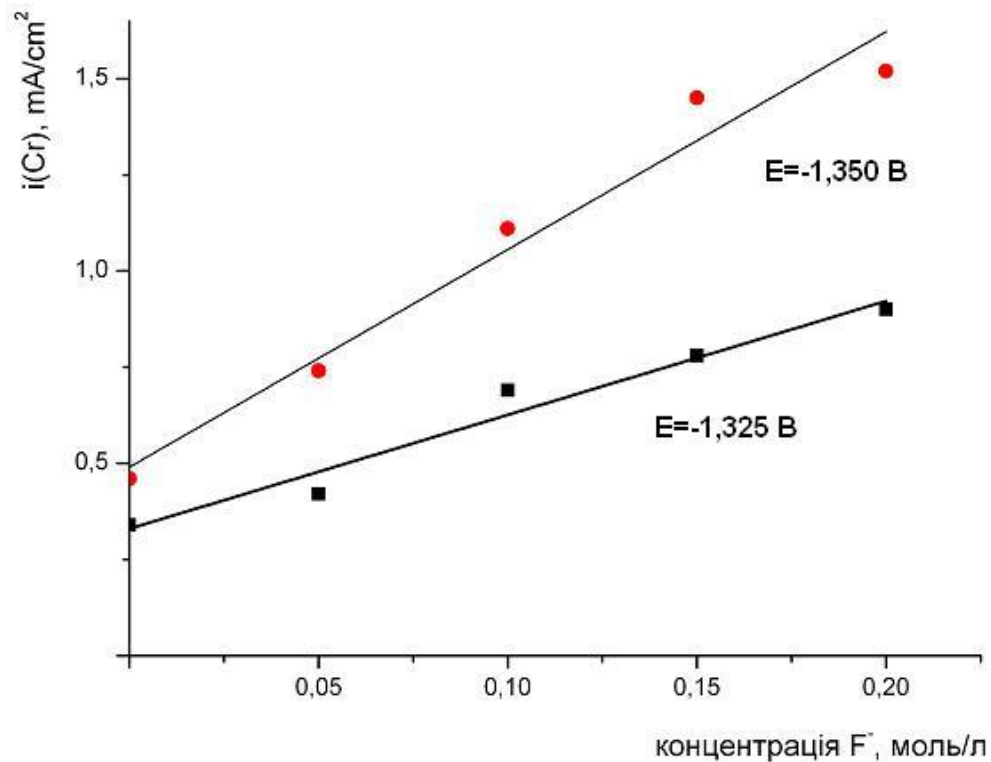


Рис. 4.7. Залежність парціального струму електроосадження хрому від концентрації «вільних» флуорид-іонів

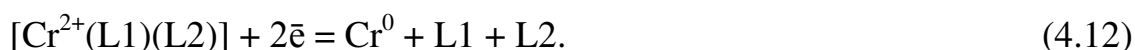
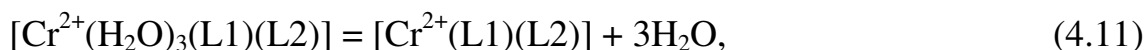
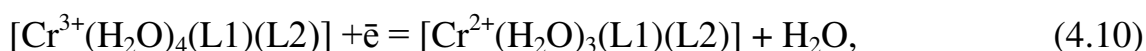
Як видно з рис.4.7, надлишок «вільних» аніонів F^- у розчині практично приводить до зростання на швидкості електроосадження хрому. Ненульова швидкість процесу за відсутності «вільних» флуорид-аніонів вказує на електровідновлення і монозаміщених аквакомплексів $[Cr^{2+}(F^-)(H_2O)_4]$

Для визначення ймовірного порядку реакції формування електроактивного інтермедіату проводилась лінеаризація залежності густини

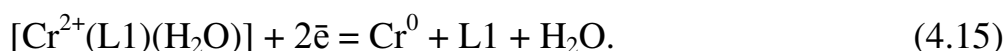
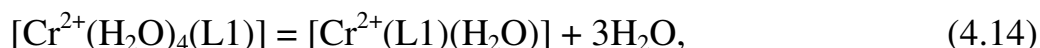
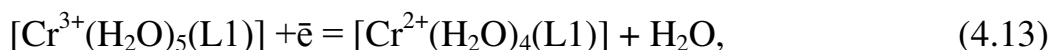
струму електроосадження хрому від концентрації F. Найкраща кореляція (>0,95) спостерігалась в лінійних координатах, що відповідає реакції першого порядку.

Отримані результати однозначно вказують на те, що при електролізі розчинів солей хрому(III) реалізуються реакції (4.5), (4.8) та (4.9). Ступінь їх внеску у сумарний парціальний струм електроосадження хрому визначається складом електроліту, тобто співвідношенням концентрацій моно- та двозаміщених комплексів хрому, і кількістю додаткових незв'язаних у комплекс лігандів та їх природою.

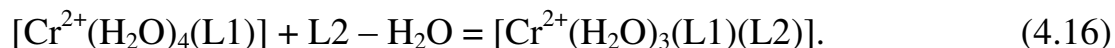
Тобто, за наявності у робочому розчині достатньої кількості лігандів, здатних заміщувати у аквакомплексах молекули води, при досягненні рівноважного стану електроосадження хрому перебігає за наступним превалюючим маршрутом:



Оскільки в помітній кількості в електроліті можуть бути присутні і йони $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L1})]$, паралельно з відносно невеликою швидкістю проходитиме і їх електровідновлення за тією ж схемою:



В розчинах з превалюючою монозаміщеною формою вихідних комплексів при наявності надлишку додаткових лігандів активна форма інтермедіату буде утворюватись за рахунок реакції



Результати визначення величини граничного струму електроосадження хрому з розчинів, у яких варіювався якісний склад внутрішньої координаційної сфери вихідних комплексів хрому(III). З табл. 4.5 видно, що швидкість електроосадження хрому змінюється синхронно зі зміною енергетики проміжної хімічної стадії перетворення неактивного інтермедіату в електрохімічно активну перехідну форму (реакція 4.11 або 4.14). Оскільки на здатність інтермедіату до дисоціації повинен впливати заряд його центрального атома, ми проаналізували кореляцію $i(\text{Cr})$ з цим параметром. Представлені у табл. 4.5 дані вказують на те, що подібно до реакції виділення водню, швидкість електроосадження хрому теж прямо пропорційно залежить від ступеня зміни лігандом заряду центрального атома. В цілому зв'язок $i(\text{Cr})$ з $\Delta q(\text{Cr})$ повинен мати складний характер, однак, у відносно вузькому інтервалі величин $\Delta q(\text{Cr})$ він може бути апроксимований простою функцією. З рис. 4.8 видно, що в області $\Delta q(\text{Cr})$ $0,13 \div 0,19$ $i(\text{Cr}), \Delta q(\text{Cr})$ –залежність лінеаризується з коефіцієнтом кореляції 0,978.

За наявності такого високого коефіцієнту кореляції (0.978) відкривається можливість надійного прогнозування ефективності дії лігандів на процес електроосадження хрому. Зокрема, екстраполяція лінійної $i(\text{Cr}), \Delta q(\text{Cr})$ -залежності на $i(\text{Cr})=0$ вказує на те, що коли $\Delta q(\text{Cr})$ під впливом одного або декількох замішуючих молекули води лігандів не перевищуватиме 0,12 одиниць заряду, хром виділятися взагалі не буде.

Таблиця 4.5

Густина граничного струму електроосадження хрому, виміряного в електроліті що містить 0.02 М Cr^{3+} , ентальпія дисоціації вихідного комплексу до білігандної перехідної частки та зміна заряду центрального атому в комплексах хрому під впливом додаткових лігандів.

Склад вихідного комплексу	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4^{2-})(\text{F}^-)]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)_2]$
$\Delta q(\text{Cr})$	0.136	0.163	0.171	0.185
ΔH , кДж/моль	124	196	205	217
$i(\text{Cr})$, mA/cm^2	0.3	0.7	0.9	1.2

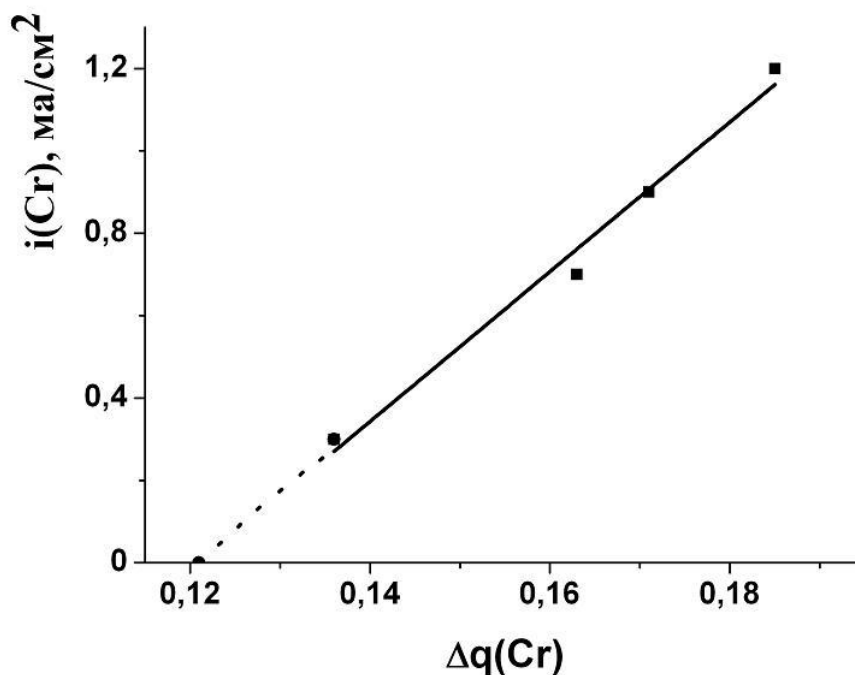


Рис. 4.8 Кореляційна залежність величини граничного струму електроосадження хрому, виміряного в електроліті що містить 0.02 М Cr^{3+} , від зміни заряду центрального атому в комплексах хрому.

4.3 Електроосадження хрому з водних електролітів на основі солей хрому(III) в присутності карбонових кислот.

У якості базового електроліту в дослідженнях впливу карбонових кислот на процес електроосадження хрому використовувався розчин перхлоратних солей (0,2 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 1,0 М NaClO_4 , 0,5 М H_3BO_3), що дозволяє еліминувати реакції комплексоутворення за участю сульфат-іонів. Аналогічно, як у і випадку неорганічних аніонів, в залежності від методики приготування аніони карбонових кислоти можуть знаходитись в розчині (при додаванні їх при кімнатній температурі безпосередньо перед дослідом), так і входити у внутрішню координаційну сферу комплексів хрому(III) (після відповідного довготривалого прогріву розчину).

Були досліджені електродні процеси у наступних електролітах (табл. 4.6). Безпосередньо з розчинів №3.1 та №3.2, тобто коли увесь хром знаходиться у вигляді аквакомплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$, металевий осад, як і в попередніх подібних електролітах, на катоді не виділяється. Металевий хром з'являється тільки у тих випадках, коли практично усі катіони хрому зв'язані в змішані комплекси типу $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]$.

Отримані парціальні криві осадження хрому з електролітів №3.3 – 3.5 представлені на рис. 4.9-4.11. Як видно з рис. 4.9, криві (1) та (2) практично збігаються до потенціалу -1.55В, але при подальшому збільшенні катодної поляризації крива 2 продовжує активний ріст, тоді як у розчині без введення флуорид-аніонів у внутрішню координаційну сферу починає утворюватися чорні осад. Це можна пояснити як більш активною дією флуорид-аніонів, так і більшою буферною ємністю розчину, коли значна кількість мурашиної кислоти знаходиться у вільному стані.

Розподіл лігандів у досліджених розчинах *in statu nascendi*

Серія №3	№ електроліту	Склад внутрішньої координаційної сфери комплексу хрому (III). У дужках – концентрація відповідної форми, моль/л	Ліганди (крім H ₂ O), що присутні у розчині. У дужках – їх концентрація за межами комплексів хрому (III), моль/л.
	1	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (0.2)	-
	2	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (0.2)	HCOOH (0.2)
	3	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (0.01) [Cr(H ₂ O) ₅ (HCOO)] ²⁺ (0.19)	HCOOH (0.01)
	4	[Cr(H ₂ O) ₅ F] ²⁺ (0.2)	HCOOH (0.2) F ⁻ (0.05)
	5	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ (0.01) [Cr(H ₂ O) ₅ (HCOO)] ²⁺ (0.19)	HCOOH (0.01) F ⁻ (0.25)

Збільшення рН електроліту не змінює загальну тенденцію впливу мурашиної кислоти та флуорид-аніонів на процес електроосадження хрому (рис.4.10), але явище пасивування поверхні починає спостерігатися раніше. В електроліті №3.4 при потенціалах $-1,55 \div -1,70$ В спостерігається незмінність густин струму електроосадження хрому від потенціалу. Це підтверджує висновок про наявність стадії попередніх хімічних перетворень комплексів хрому, яка лімітує швидкість усього процесу.

Порівняння електролітів №3.4 та 3.5 наочноно показує, що при однаковому брутто-складі електролітів, але при різних умовах їх приготування, динаміка електроосадження хрому може сильно змінюватися. Так, співставлення кривих 2 та 3 на рис. 4.11, показує, що при входженні до внутрішньої координаційної сфери сильного ліганду (у нашому випадку F⁻), більш слабкий ліганд (HCOO⁻) не може ефективно впливати на кінетику

процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$, оскільки не встигає приєднатися до інтермедіату $[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{H}_2\text{O})_4]$.

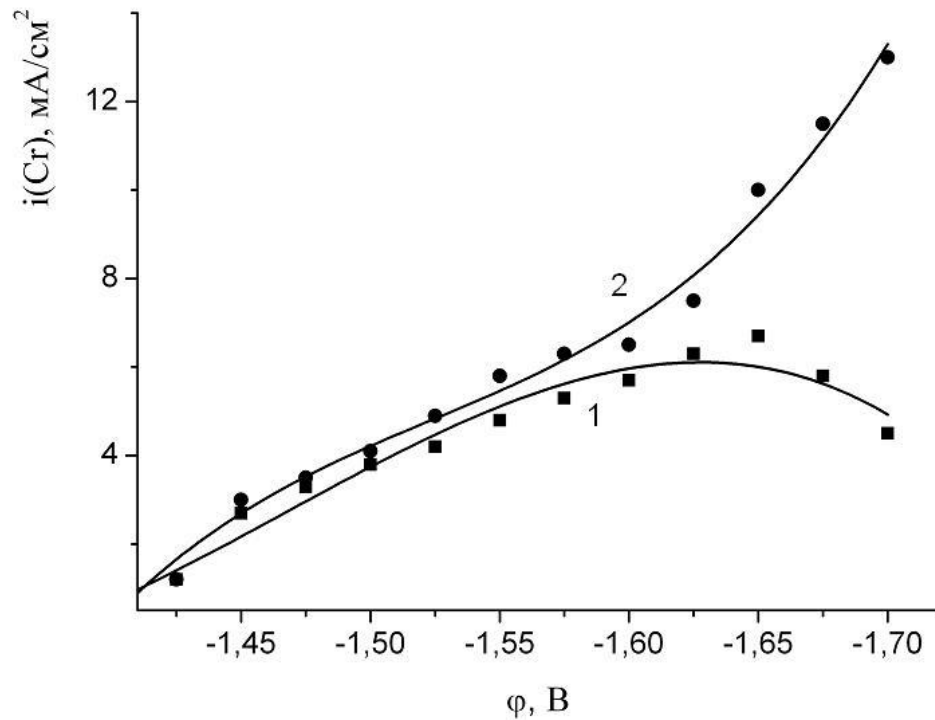


Рис. 4.9 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому, виміряні в електролітах №3.3(1) та №3.4(2), рН=2

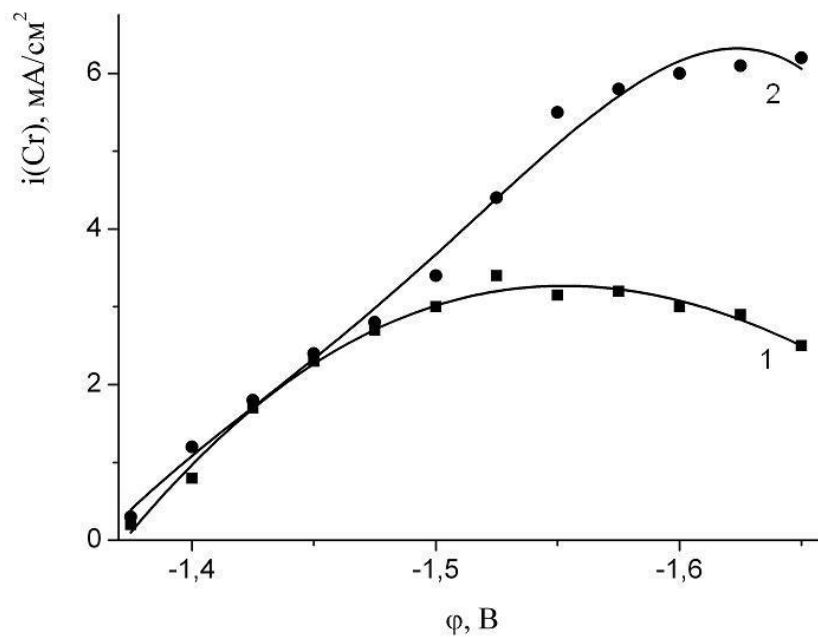


Рис. 4.10 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому, виміряні в електролітах №3.4(1) та №3.3(2), рН=3

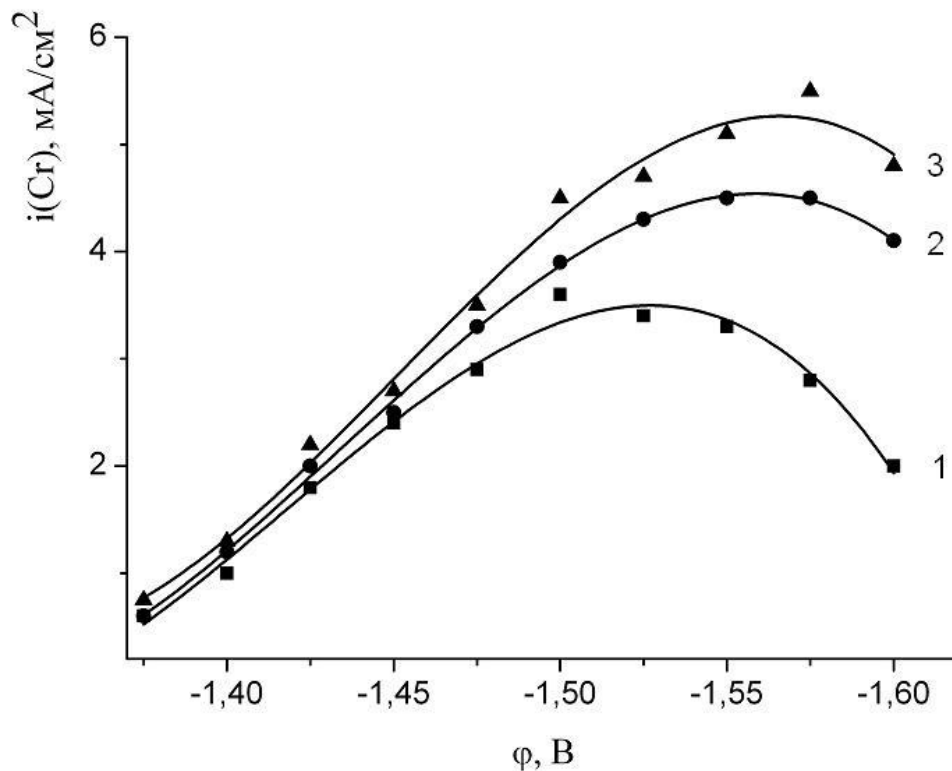


Рис. 4.11 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому, виміряні в електролітах №3.3 (1), №3.4 (2), та №3.5 (3), при pH=2.5

І навпаки, якщо до внутрішньої координаційної сфери попередньо введений слабкий ліганд (HCOO^-), то більш сильний ліганд (F^-) здатний утворити інтермедіат з двома аніонами і це проявляється у суттєвому збільшенні швидкості електроосадження хрому

Другою серією, яка досліджувалась, були сульфатні електроліти. Присутність значного надлишку сульфат-аніонів після стабілізації розчинів солі хрому призводить до сильного зменшення концентрації аквакомплексів в усіх випадках. В якості базового використовувався електроліт 0,2 М $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0,6 М Na_2SO_4 , 0,5 М H_3BO_3 . До базового електроліту додавалися 0,2 М органічних сполук, таких як HCOOH , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Відповідно до методу приготування розчинів, аніони органічних кислот знаходилися або тільки у розчині, або частково входили у внутрішню координаційну сферу катіонів хрому. Отримані розрахунковим шляхом концентрації основних компонентів у використаних електролітах представлені в табл. 4.7. Виміряні стаціонарні парціальні криві електроосадження хрому представлені у вигляді графіків 4.12 - 4.14

В стабілізованому розчині, де мурашина кислота частково потрапила у внутрішню координаційну сферу, спостерігається зменшення кількості аквакомплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$. Це призводить до закономірного зменшення інтенсивності виділення водню та утворення гідроксидів.

Таблиця 4.7.

Розподіл лігандів у досліджених розчинах *in statu nascendi*

Серія №4	№ електроліту	Склад внутрішньої координаційної сфери комплексу хрому (III). У дужках – концентрація відповідної форми, моль/л	Ліганди (крім H_2O), що присутні у розчині. У дужках – їх концентрація за межами комплексів хрому (III), моль/л.
	1	$[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.19) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.01)	HCOOH (0.20)
	2	$[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.12) $[\text{Cr}^{3+}(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.08)	HCOOH (0.12)
	3	$[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.19) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.01)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (0.20)
	4	$[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.07) $[\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.13)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (0.07)
	5	$[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.19) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0.01)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.20)
	6	$[\text{Cr}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.06) $[\text{Cr}^{3+}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.11) $[\text{Cr}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (0.03)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.06)

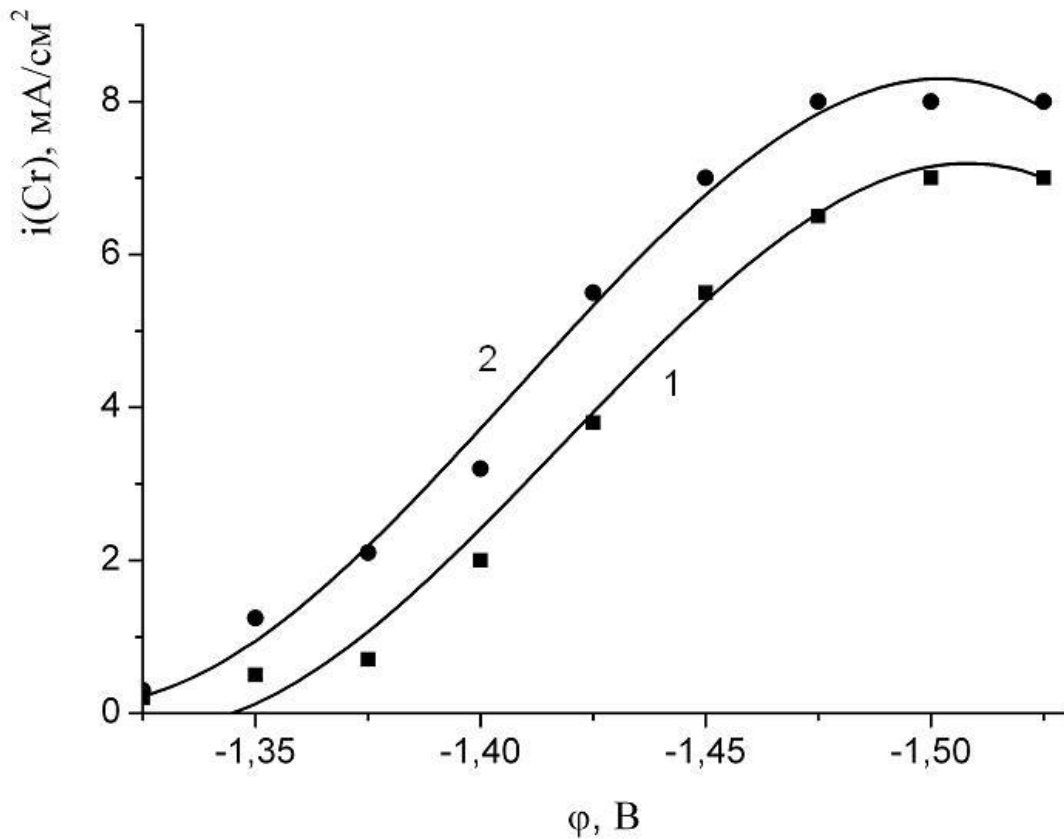


Рис.4.12 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому з електроліту №4.2 (1) та №4.1 (2), pH=2.5

Відповідно, в електроліті після стабілізації, на стадії зростання поляризаційна крива зміщується вліво на 20-40 мВ, при максимальній густині струму 8-9 mA/cm^2 . При цьому в усьому діапазоні потенціалів до досягнення максимальної густини струму електроосадження хрому виділяється світлий осад металу. В розчині ж без стабілізації, при цієї ж густині струму з'являється чорний осад, що свідчить про значну кількість гідроксидів.

Слід відзначити, що після стабілізації електроліту загальна сила струму значно зменшувалася, що пояснюється зменшенням кількості виділеного водню через зменшення кількості як і вільних аквакомплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ так і молекулярної форми мурашиної кислоти HCOOH . Аналогічна картина спостерігається і в сульфатних електролітах до яких відповідним чином вводили амінооцтову кислоту (рис. 4.13) і оксалатну кислоту (рис.4. 14)

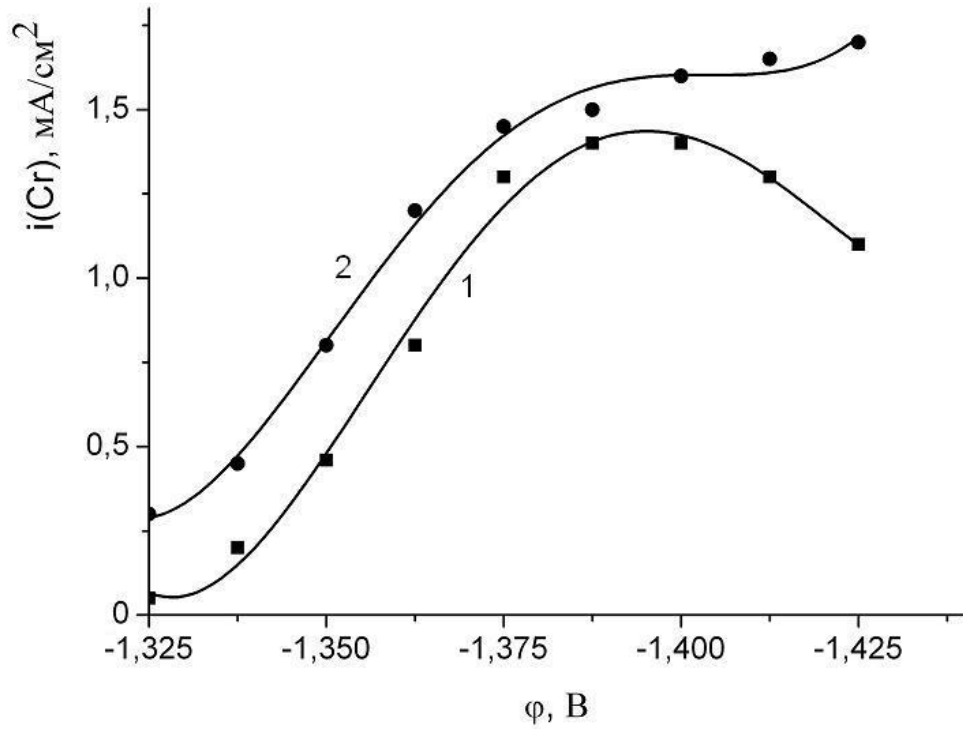


Рис. 4.13 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому із електролітів №4.3 (1) та №4.4 (2), рН=2.5

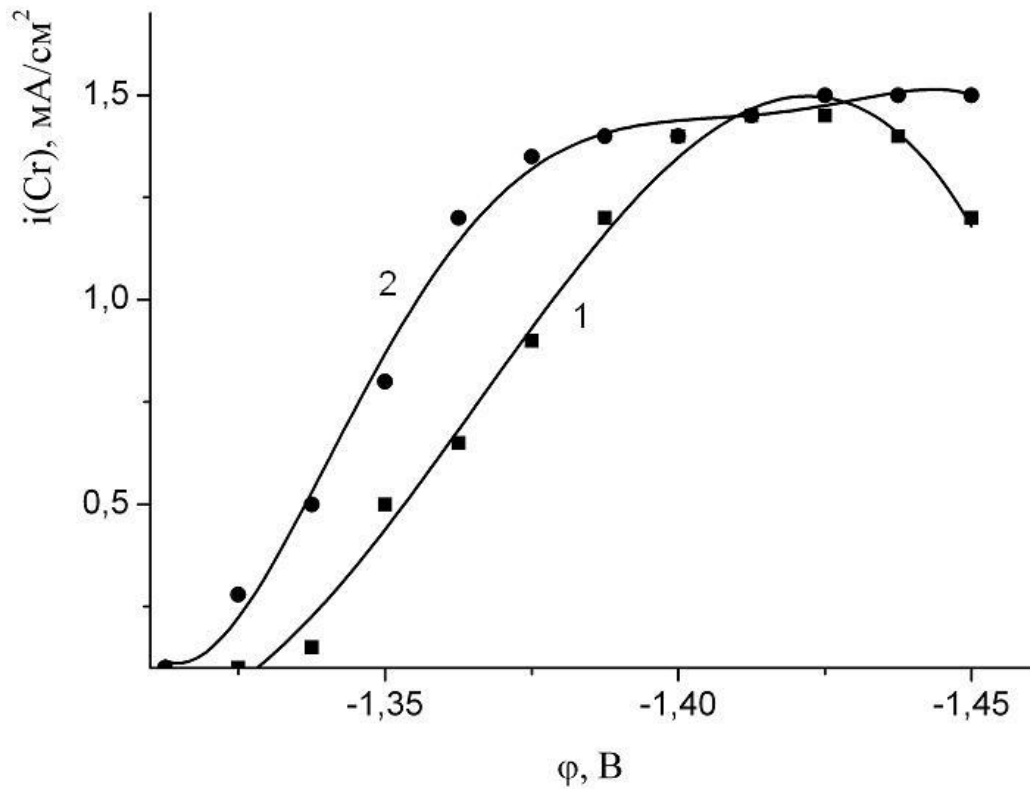


Рис.4.14 Парціальні поляризаційні криві осадження хрому із електролітів №4.5 (1) та №4.6 (2), рН=2.5

В усіх трьох випадках, не дивлячись на те, що кількість комплексів хрому з аніонами карбонових кислот $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{RCOO}^-)]$ відносно незначна у порівнянні з концентрацією комплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$, їх поява збільшує швидкість електроосадження хрому. Так, $i(\text{Cr})$, виміряний при $\varphi = -1,35 \text{ В}$, порівняно з не стабілізованим розчином, у якому превалюючою формою є однозаміщений сульфатний аквакомплекс $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$, зростає при частковому введенні до внутрішньої координаційної сфери ще одного ліганда: у випадку HCOO^- в 2,5 разів, у випадку HC_2O_4^- - в 1,6 разів, у випадку $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ - в 1,7 разів (див. рис. 4.12 – 4.14). Відповідні криві зміщуються у бік менш негативних потенціалів та розширюється область потенціалів отримання світлих осадів. Суттєво підвищується вихід за струмом при усіх потенціалах. Все це можна пов'язати з появою двозаміщених високоефективних інтермедіатів $[\text{Cr}^{3+}(\text{RCOO}^-)(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

4.4 Кінетика електроосадження хрому з диметилсульфооксидних розчинів солей хрому(III)

Представлені в попередніх параграфах результати свідчать про те, що у водних розчинах солей хрому(III) мала продуктивність реакції $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$ обумовлена низькою швидкістю відщеплення трьох молекул води від пенталігандного інтермедіату $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L1})(\text{L2})]$. Логічно було припустити, що при переході до неводних розчинів можна очікувати суттєвого поліпшення кінетики електросадження хрому. Окрім того, це б могло дозволити:

- усунути небажану паралельну реакцію відновлення води (4.1 - 4.3);
- усунути можливість гідролізу солей та процесів, що призводять до утворення гідроксидів;
- забезпечити в широкому інтервалі потенціалів хімічну та електрохімічну індиферентність електроліту.

У якості такого розчинника нами було використано диметилсульфоксид (DMSO). Це зручний розчинник для електролітів, так як він має високу діелектричну постійну і досить стійкий до процесів окислення та відновлення [69], через що область робочих потенціалів у таких електролітів доволі широка. В ньому добре розчиняються солі з катіонами невеликого радіусу, зокрема перехідних металів IV періоду, та з аніонами великого радіусу, такими як ClO_4^- , Cl^- , RCOO^- . Тому для приготування електролітів використовували сіль $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з додаванням LiCl або HCOOLi . Склад досліджуваних електролітів представлено в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Склад досліджуваних електролітів на основі DMSO (моль/л)

Серія №5	№	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	HCOOLi	LiCl	H_2O
	1	-	-	0.6	-
	2	-	-	0.6	1.2
	3	0.2	-	-	-
	4	0.2	-	0.6	-
	5	0.2	0.2	0.6	-

Через велику складність синтезу безводного хрому(III) перхлорату використовувався кристалогідрат $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тому при приготуванні та дослідження фонового електроліту додавали і відповідну кількість води. Як показали електрохімічні вимірювання (рис. 4.15 а, крива 2), додавання 1,2 М H_2O в розчин 0,6 М LiCl , практично не впливає на катодні реакції в DMSO.

Результати електрохімічних досліджень в розчині 0,2 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ показали, що катіони хрому $[\text{Cr}^{3+}(\text{DMSO})_6]$ залишаються інертними до потенціалів розкладення розчинника (рис. 4.15,а, крива 3) і металевий хром

не осаджується: $i(\text{Cr}) = 0$. Це вказує на те, що аналогічно водним розчинам, катіони Cr^{3+} каталізують електровідновлення молекул розчинника.

Було виявлено, що заміщення у комплексах $[\text{Cr}^{3+}(\text{DMSO})_6]$ молекул розчинника на аніони Cl^- суттєво активує комплекси хрому. У таких розчинах на вольтамперній кривій з'являється характерне плато при потенціалах $-1.00 \text{ В} \div -1.60 \text{ В}$, що відповідає реакції $\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$ (рис.4.15 б), оскільки при цьому діапазоні потенціалів також $i(\text{Cr}) = 0$. Збільшення швидкості обертання дискового електроду піднімає рівень цього «плато», що вказує на його дифузійну природу. Подібну поведінку можна пояснити зміною механізму перенесення першого електрону з зовнішньосферного до внутрішньосферного через зовнішні електрони хлорид-аніонів (рис. 4.16).

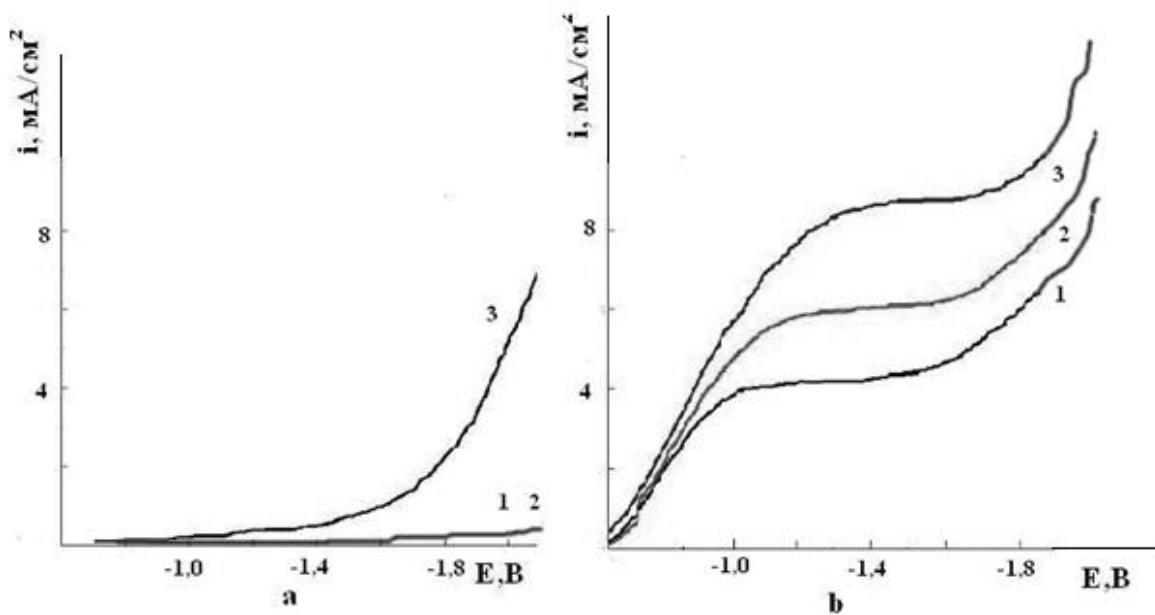


Рис. 4.15 Потенціодинамічні криві електровідновлення катіонів хрому у розчинах DMSO: (а) 1 - №5.1, 2 - №5.2, 3 - №5.3, (б) електроліт №5.4; швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с; швидкість обертання електроду, об/хв.: (1) – 600, (2)- 1900, (3) – 4000.

При катодній поляризації від -1.60 В і вище на i, ϕ -залежності реєструється ще одна хвиля, яка по своїм характеристикам близька до хвилі електровідновлення молекул розчинника для електроліту №5.3. В той же час

на катоді в цій області потенціалів можливо осадження металевого хрому. Як показали проведені дослідження, металевий хром у означеній області потенціалів дійсно виділяється. Було встановлено, що швидкість процес електроосадження хрому мало залежить від швидкості обертання дискового електроду, але дуже сильно залежить від температури електроліту.

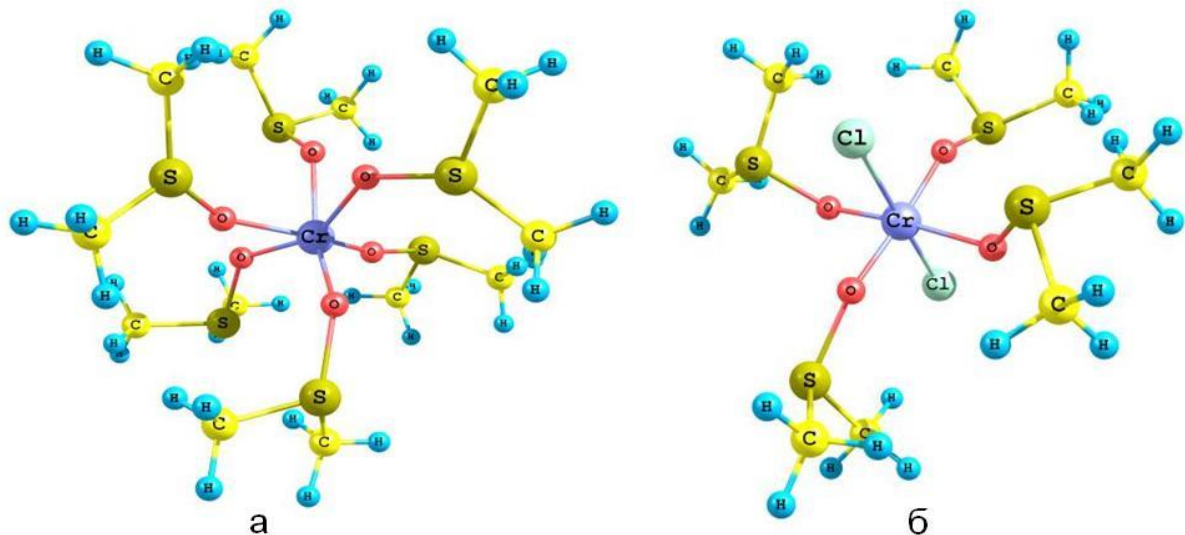


Рис. 4.16. Найбільш стійкі форми комплексів хрому(III) в розчинах DMSO: (а) $[\text{Cr}^{3+}(\text{DMSO})_6]$; (б) $[\text{Cr}^{3+}(\text{Cl}^-)_2(\text{DMSO})_4]$

На рис. 4.17 – 4.18 представлені поляризаційні криві електроосадження металевого хрому з електролітів №5.4 – 5.5 при різних температурах. Як видно з цих рисунків, осадження металічного хрому в основному починається в діапазоні потенціалів $-1,60 \text{ В} \div 1,70 \text{ В}$. Парціальна густина струму $i(\text{Cr})$ зростає до потенціалу $-1,85 \text{ В}$, а потім починає зменшуватися. Причиною цього може бути початок відновлення молекул розчинника та утворення щільної плівки напівпродуктів відновлення розчинника на робочому електроді. Інтенсивність процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$ у значній мірі залежить від температури. Так максимальна густина струму $i(\text{Cr})$ при підвищенні температури з 20 до 60°C зростає з $0,08$ до $0,51 \text{ mA/cm}^2$, тобто – у $6,375$ разів.

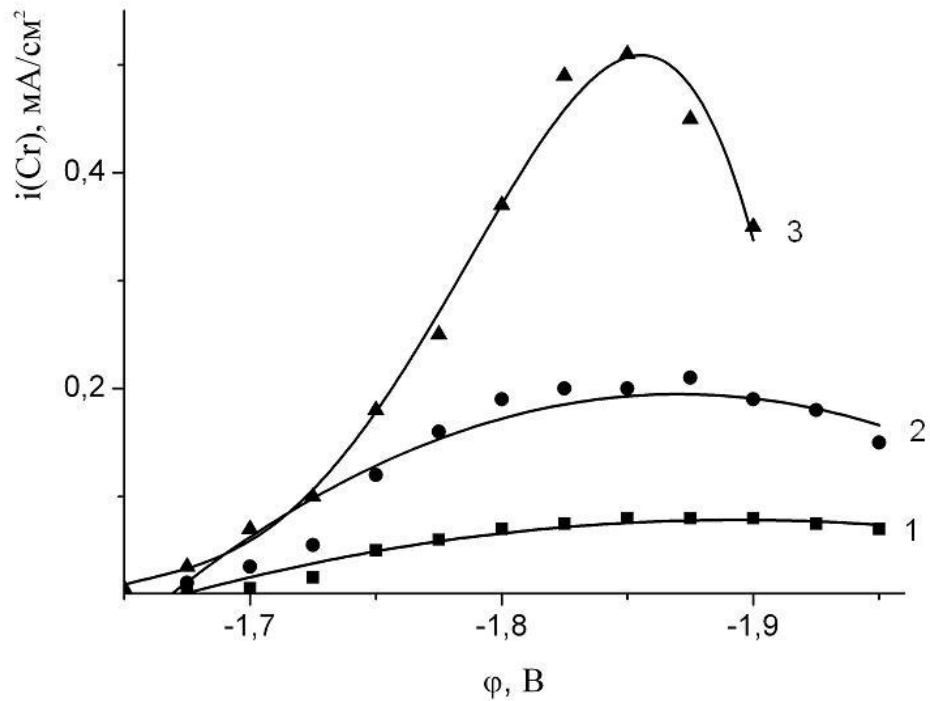


Рисунок 4.17 – Парціальні поляризаційні криві електроосадження хрому, виміряні при різних $t(^{\circ}\text{C})$: (1) 20; (2) 40; (3) 60; електроліт №5.4

При додаванні до електроліту формиат-аніону спостерігається значне зростання парціальної густини струму електровідновлення металічного хрому. Так при потенціалі -1,75 В при 20°C густина струму для хлоридних електролітів становить 0,05 mA/cm^2 , а для змішаних формиат-хлоридних електролітів вона сягає приблизно 0,11 mA/cm^2 .

Підвищення температури також сильно активує процес $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$ і в змішаному електроліті №5.5. Так максимальна густина струму при підвищенні температури з 20 до 60°C зростає з 0,13 до 1,20 mA/cm^2 . Це вказує на високу енергію активації процесу, пов'язаного з перетворенням інтермедіату по схемі $\text{Cr}^{2+}\text{L}_6 \rightarrow \text{Cr}^{2+}\text{L}_2$.

З отриманих даних можна зробити висновок, що в апротонних електролітах на основі DMSO електроосадження металевого хрому є також спряженою реакцією з електровідновленням молекул розчинника та органічних молекул, як і у водних розчинах. Катіони хрому є каталізаторами електровідновлення молекул у своїй внутрішньої координаційної сфері,

сильно поляризуючи їх електрону будову, що негативно впливає як на кінетику реакції $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$, так і на склад отриманого осаду. Це вказує на неперспективність заміни водних електролітів хромування на апротонні.

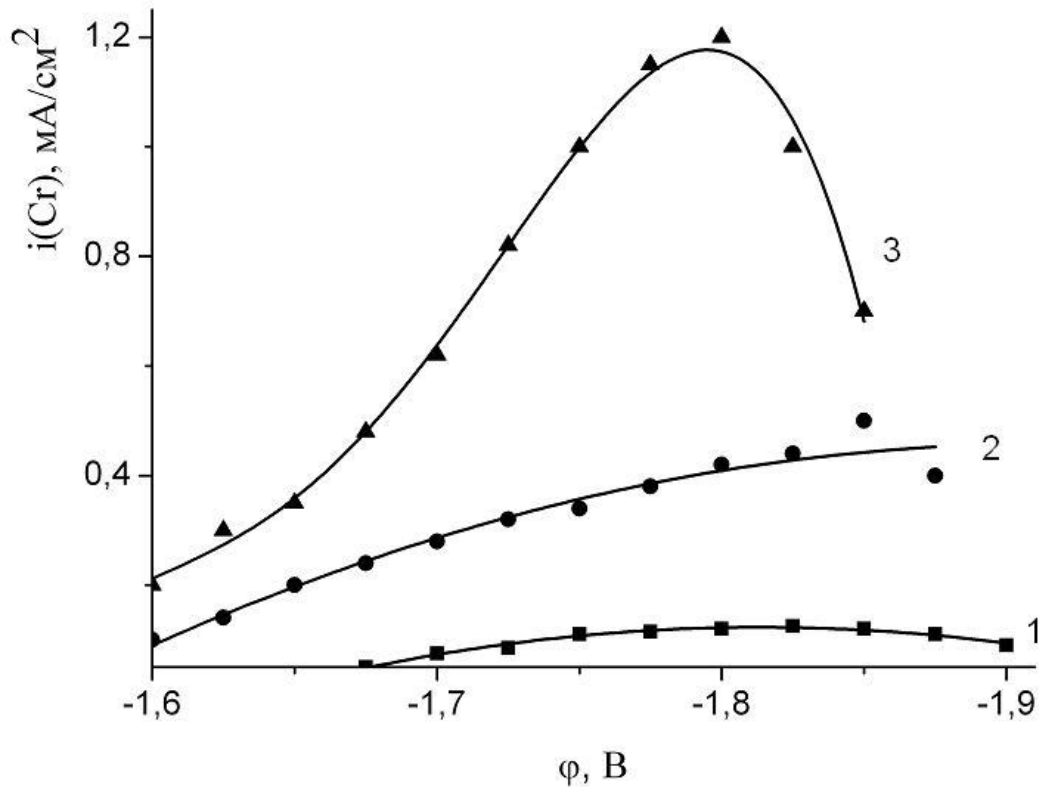


Рисунок 4.18 – Парціальні поляризаційні криві електроосадження хрому, виміряні при різних $t(^{\circ}\text{C})$: (1) 20; (2) 40; (3) 60; електроліт №5.5

4.5 Технологічні аспекти електроосадження безкарбідного хрому

В електролітах хромування на основі солей хрому(III) використовуються у великих кількостях слабкі органічні кислоти і це дозволяє підтримувати буферну ємність розчину на необхідному рівні. Однак, як відмічалось, з таких електролітів за рахунок каталітичного відновлення органічних компонентів виділяється лише карбідний хром. Для отримання безкарбідного хрому, згідно з представленими у розділі 4.2 результатами, доцільно проводити електроліз у флуоридно-сульфатних електролітах. Проведені досліди в розчинах складу $0,1 \text{ M KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $1,0 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,1 \text{ M NaF}$, $0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, показали, що їх буферної ємності

недостатньо для забезпечення стійкого функціонування електроліту хромування в широкому інтервалі робочих густин струму (рис. 4.19), при усіх режимах електролізу утворюється темний осад зі значним вмістом домішок гідроксидів хрому. Вже через кілька хвилин електролізу процес електросадження хрому припиняється.

Як видно з рис. 4.19, хоч підвищення температури на початковій стадії електролізу і сприяло інтенсифікації електроосадження хрому, при катодній поляризації $\phi = -1,36 \div -1,38$ В та вище неодмінно спостерігалася пасивація осаду.

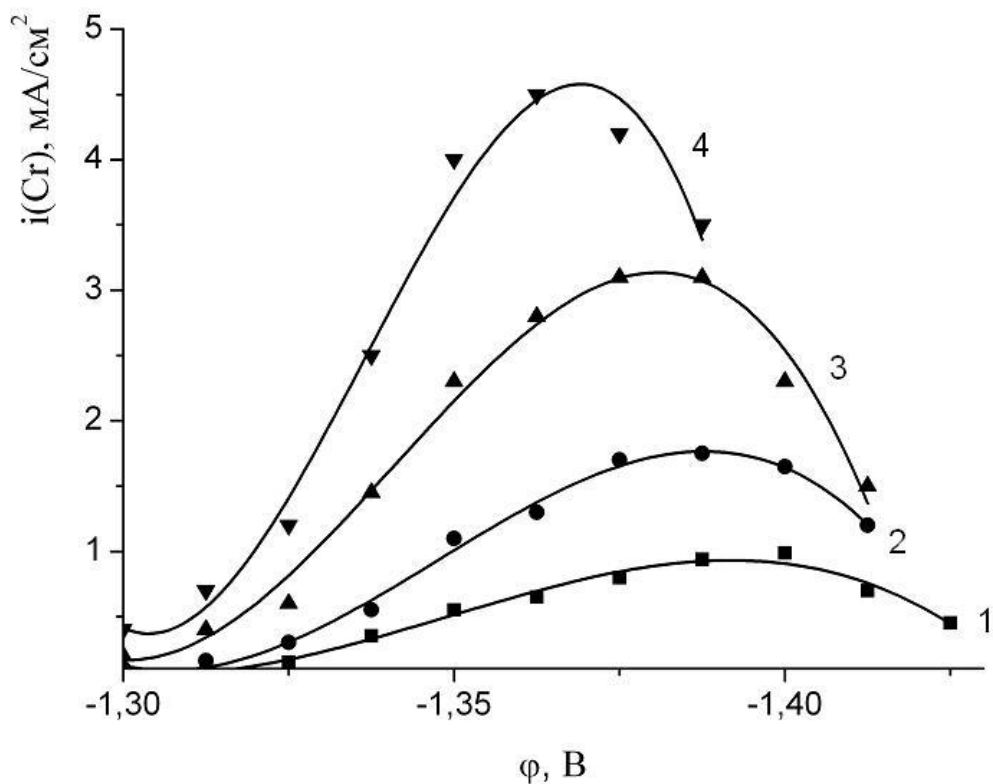


Рис. 4.19 Парціальні поляризаційні криві електроосадження хрому, виміряні при різних $t(^{\circ}\text{C})$: (1) 25; (2) 35; (3) 45; (4) 55: електроліт 0,1 М $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1,0 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1 М NaF , 0,5 М H_3BO_3

Для запобігання підвищення рН прикатодного шару та утворення золю гідроксидів хрому, так ж само як і в електролітах №2.1 – 2.7, нами була використана спеціальна електрохімічно інертна поверхнево-активна буферна добавка $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$. В технологічних дослідах електроліт, що

досліджувався мав наступний склад: 0,1 М $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1,0 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1 М NaF , 0,5 М H_3BO_3 , 0,08 М $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $\text{pH} = 2,5$.

Виявилося, що при кімнатній температурі з такого електроліту можливо осадження тільки тонких шарів хрому з низьким виходом за струмом (~10%). Виходячи з енергетики стадії трансформації інтермедіату Cr^{2+}L_5 в електрохімічно активну форму Cr^{2+}L_2 (див. табл. 3.8, 3.11), кінетика електроосадження хрому повинна у значній мірі залежати від температури. Дійсно, проведення електролізу при робочій температурі електроліту 55°C приводить до суттєвого збільшення величини $i(\text{Cr})$. Парціальні криві електроосадження хрому при різних температурах представлені на рис. 4.20.

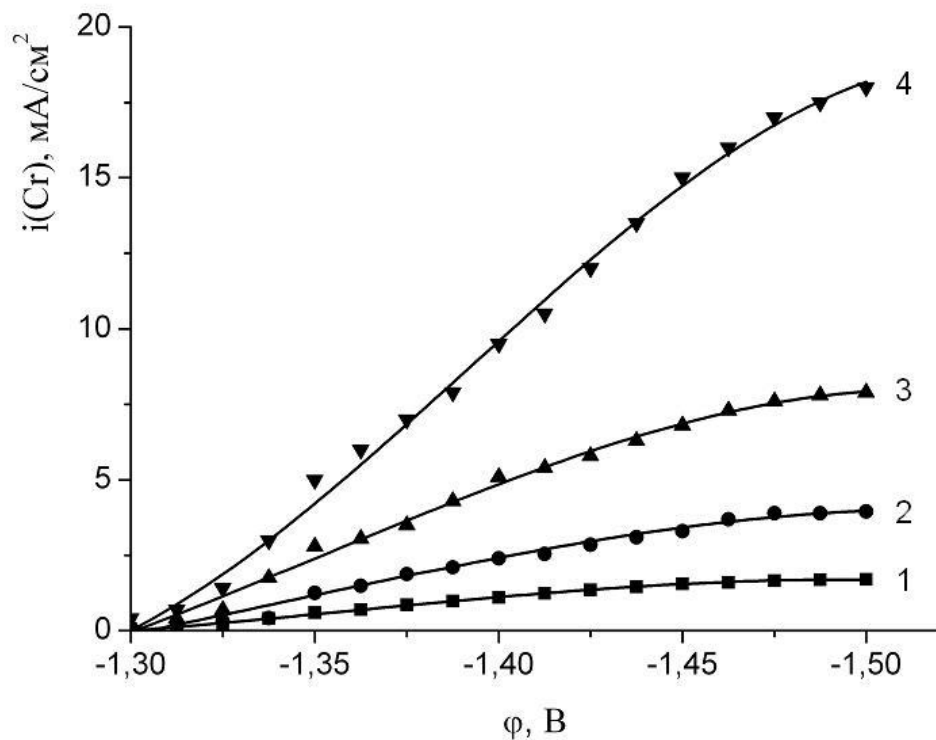


Рис. 4.20 Парціальні поляризаційні криві електроосадження хрому, виміряні при різних $T(^{\circ}\text{C})$: (1) 25; (2) 35; (3) 45; (4) 55, електроліт 0,1 М $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1,0 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1 М NaF , 0,5 М H_3BO_3 , 0,08 М $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.

На підставі отриманих даних можливо визначити формальну енергію активації процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$. На рис. 4.21 наведені температурні

залежності густини струму $i(\text{Cr})$ ($\varphi = -1,40 \text{ В}$) в арреніусівських координатах. Як видно, експериментальні залежності добре лінійізуються в координатах $\ln i(\text{Cr}), \text{Т}^{-1}$. З нахилу цих прямих були знайдені формальні енергії активації при відповідних потенціалах. Так, визначена величина енергії активації процесу електроосадження хрому з флуоридно-сульфатного електроліту при $\varphi = -1,40 \text{ В}$, становить $60 \pm 1 \text{ кДж/моль}$.

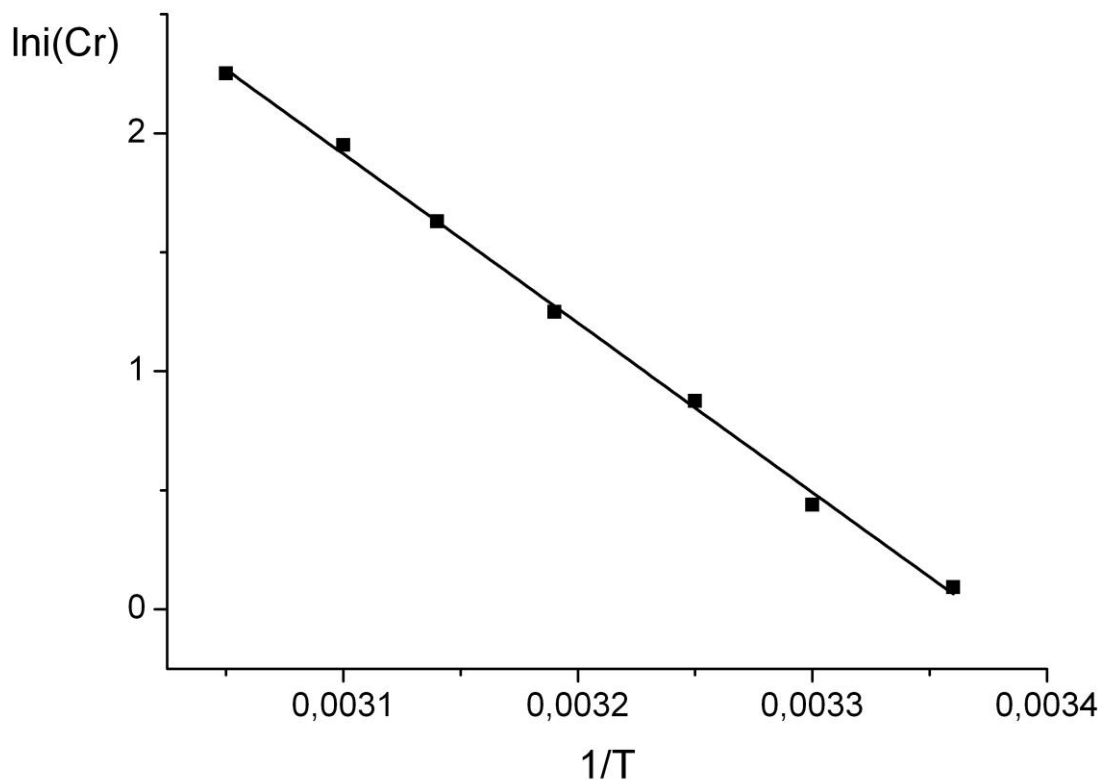


Рис. 4.21 Залежність логарифму парціального струму електроосадження хрому з електроліту складу $0,1 \text{ М KCr(SO}_4)_2$, $0,1 \text{ М NaF}$, $0,8 \text{ М (NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,08 \text{ М NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, від оберненої температури ($\varphi = -1,40 \text{ В}$)

Експериментально було встановлено, що при температурі 328 К і вище стає можливим отримання якісних світлих осадів товщиною більше 10 мкм .

Для виявлення характеру впливу використаних органічних компонентів розчину на мікроструктуру та морфологію осадів нами були здійснені рентгенофазові дослідження. На дифрактограмах осадів (рис. 4.21),

отриманих з флуорид-сульфатного електроліту, спостерігається один широкий пик, що відповідає металевому хрому, та помітні рефлексії мідної основи.

Загальний вигляд рентгенограм (рис. 4.22) свідчить про те, що введення в робочий розчин електрохімічно інертної буферної добавки $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ не призводить до суттєвих змін інтерференційних максимумів. Максимумів, що відповідали б появі іншої фази, такої як, наприклад, карбіди, не спостерігається.

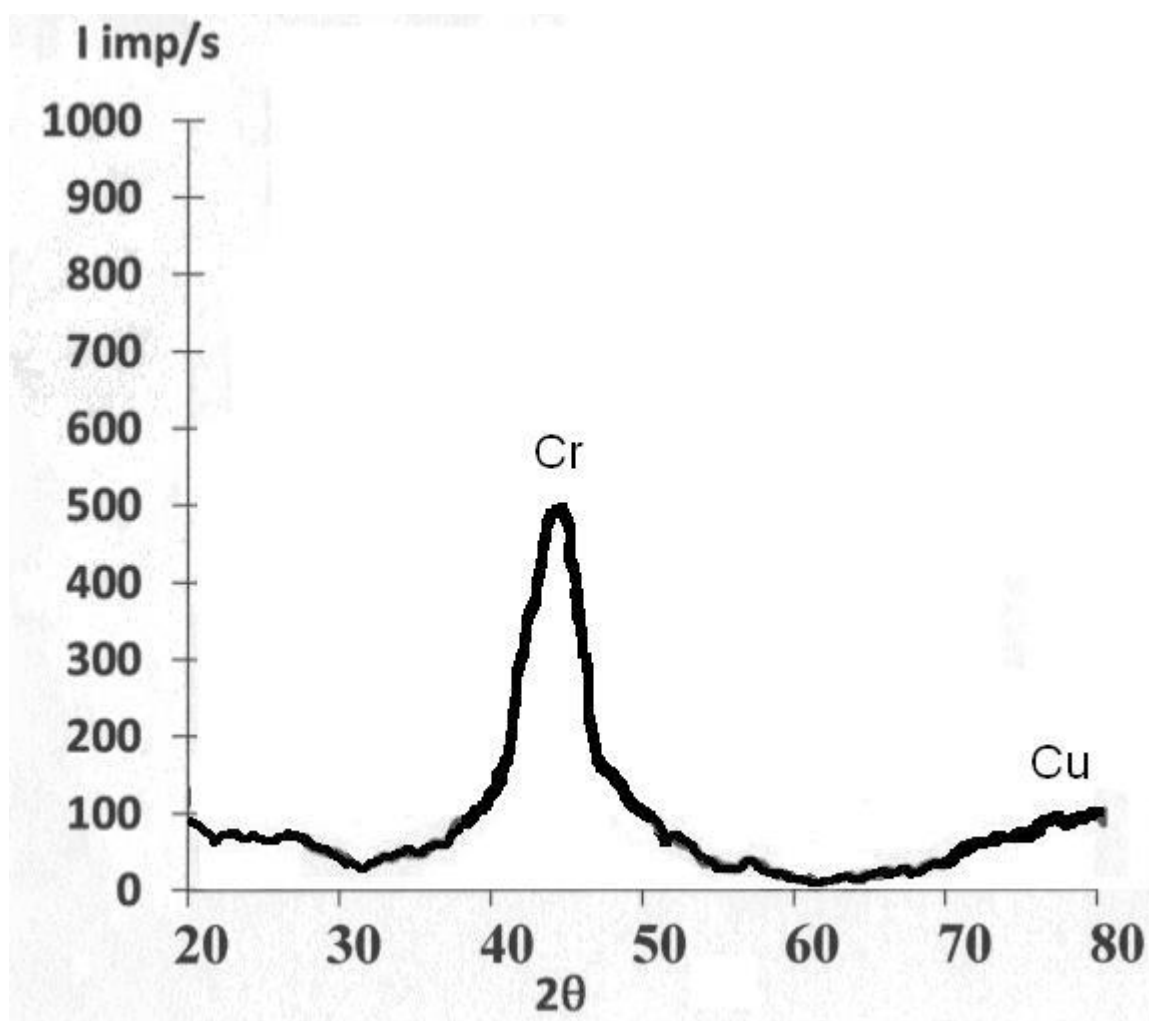


Рис. 4.22 Дифрактограма хромового осаду (Cu-K_α випромінювання), отриманого з флуорид-сульфатного електроліту, $\varphi = -1,45 \text{ В}$, $t = 323 \text{ }^\circ\text{К}$, $\text{pH} =$

2,5

Таким чином, на основі отриманих результатів вплив природи лігандів, що заміщують молекули води в аквакомплексах хрому(III), на кінетику

процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$ кількісно оцінено за їх електродонорністю, яка проявляється через зміну заряду центрального атома – $\Delta q(\text{Cr}^{3+})$. Виявлена близька до лінійної кореляційна залежність густини парціального струму електроосадження хрому від $\Delta q(\text{Cr}^{3+})$ в інтервалі $0,13 \div 0,19$ одиниць заряду з високим коефіцієнтом кореляції (0.978), що відкриває перспективу надійного прогнозування ефективності дії досліджуваних речовин на кінетику електроосадження хрому.

Встановлена природа каталітичної дії аквакомплексів хрому(III) на реакцію виділення водню. Показано, що за наявності у розчині комплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ або $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]$ енергетично вигідним стає процес електровідновлення молекул води їх внутрішньої координаційної сфери. Виявлена кореляційна залежність парціального струму цієї реакції від величини заряду центрального атома в комплексах хрому (III), що дозволяє цілеспрямовано підбирати інгібітори реакції виділення водню і, тим самим, поліпшувати технологічні характеристики електролітів хромування.

На основі результатів теоретичного та експериментального дослідження реакції $\text{Cr}^{3+}\text{L}_6 \rightarrow \text{Cr}^0$ та супутнього процесу виділення водню обґрунтовано режим та склад електроліту хромування, з якого можна виділяти товсті осади безкарбідного хрому.

Основні наукові результати розділу опубліковані в роботах [169 – 174].

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу кореляційних залежностей розрахованих теоретичних величин енергетичних ефектів широкого кола реакцій $Me^{z+} + ne^- = Me^{z-n}$ з участю катіонів перехідних металів IV періоду та відповідних їм табличних значень стандартних потенціалів визначена ступінь адекватності результатів квантово-хімічного моделювання електрохімічних процесів реальним об'єктам. Показано, що при використанні методу поляризаційного континууму разом з поправками DFT та базисного набору CRENBL ECP та 6-311G коефіцієнт кореляції становить 0,994 для реакції $Me^{3+}_{aq} + e^- = Me^{2+}_{aq}$, 0,993 для реакції $Me^{3+}_{aq} + 3e^- = Me^0_s$ та 0,992 для реакції $Me^{2+}_{aq} + 2e^- = Me^0_s$.
2. Квантово-хімічним моделюванням процесу встановлено, що електровідновлення комплексів хрому(III) перебігає по ECE-механізму, в рамках якого після перенесення першого електрону відбувається трансформація утворених стабільних інтермедіатів у електрохімічно активну перехідну форму – білігандні комплекси хрому(II) з подальшим їх двоелектронним відновленням до атомарного хрому.
3. Показано, що при введені до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів хрому(III) неорганічних лігандів (F^- , SO_4^{2-}) та аніонів карбонових кислот ($HCOO^-$, $HC_2O_4^-$, $H_2NCH_2COO^-$) в катодному процесі утворюються пенталігандні інтермедіати, здатні до заміщення молекул води наявними у розчині лігандами і переходу за рахунок цього у лабільну форму.
4. Конкретизована природа швидкість визначальної стадії процесу електроосадження хрому. Показано, що незалежно від складу вихідних комплексних структур, найбільш енергоємним є відщиплення трьох молекул води від інтермедіатів $[Cr^{2+}(H_2O)_3(L1)(L2)]$ або $[Cr^{2+}(H_2O)_4(L1)]$ на етапі формування перехідної електрохімічно активної форми. Експериментально підтверджено, що найбільш

продуктивним є процес електровідновлення двозаміщених аквакомплексів хрому.

5. Вплив природи лігандів, що заміщують молекули води в аквакомплексах хрому(III), на кінетику процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$ кількісно оцінено за їх електронодonorність, яка проявляється через зміну заряду центрального атома – $\Delta q(\text{Cr}^{3+})$. Виявлена близька до лінійної кореляційна залежності густини парціального струму електроосадження хрому від $\Delta q(\text{Cr}^{3+})$ в інтервалі $0,13 \div 0,19$ одиниць заряду з високим коефіцієнтом кореляції (0.978), що відкриває перспективу надійного прогнозування ефективності дії досліджуваних речовин на кінетику електроосадження хрому.
6. Встановлена природа каталітичної дії аквакомплексів хрому(III) на реакцію виділення водню. Показано, що за наявності у розчині комплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ або $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]$ енергетично вигідним стає процес електровідновлення молекул води їх внутрішньої координаційної сфери. Виявлена кореляційна залежність парціального струму цієї реакції від величини заряду центрального атома в комплексах хрому (III), що дозволяє цілеспрямовано підбирати інгібітори реакції виділення водню і, тим самим, поліпшувати технологічні характеристики електролітів хромування.
7. На основі результатів теоретичного та експериментального дослідження реакції $\text{Cr}^{3+}\text{L}_6 \rightarrow \text{Cr}^0$ та супутнього процесу виділення водню обґрунтовано режим та склад електроліту хромування, з якого можна виділяти товсті осади безкарбідного хрому.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Юодис К.К. Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах Cr^{3+} методом вращающегося дискового электрода с кольцом (3. Влияние некоторых лигандов на процесс электровосстановления Cr^{3+}) / К.К. Юодис, В.Ю. Скоминас, Ю.Ю. Матулис // Труды АН ЛитССР. – 1978. – Сер. Б. – Т. 4(107). – С. 37 – 46.
2. Памфтлов А.В. Электровосстановление комплексоната хрома / А.В. Памфилов, А.И. Лопушанская, И.А. Цисарь // Укр. хим. журнал. – 1963. – Т. 29, №3. – С. 293 – 299.
3. Pletcher D., White J.C.P. Studies of indirect electrochemical reductions using chromium complexes with polyaminocarboxylate ligands as mediators // *Electrochim. Acta.* - 1992. - V. 37, №4. – P. 575
4. Будыркина Р.И. Электрохимия соединений хрома (III) и хрома (VI) // Воронежский политехнический институт. Воронеж, 1991. – 166 с. – Рус. – Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, №127-ХП91.
5. Будыркина Р.И. Электровосстановление хрома (III) в присутствии феналтроина / Р.И. Будыркина, В.И. Шаталова // Изв. вузов Сер. Химия и хим. технология. – 1985. – Т. 28, №2. –с. 47 – 49.
6. Данилов Ф.И. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий, осаждаемых из хромовокислого электролита с муравьиной кислотой / Ф.И. Данилов, Е.Р. Попов, В.С. Бурыкина // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33. – №5. – С. 543 – 547.
7. Бен-Али М.Н., Данилов Ф.И., Мандрыка М.М. Исследование электровосстановления ионов хрома (III) из формиатного электролита / М.Н. Бен-Али, Ф.И. Данилов, М.М. Мандрыка // *Электрохимия* – 1991. – Т.27, №4. – С. 532 – 535.
8. Drela I., Szykarczuk J., Kubicki J. Electroreduction of chromium (III) – Acetate Complex to metallic chromium on the copper electrode / I.Drela, J.

- Szynkarczuk, J. Kubicki // *Electrochim. Acta.* – 1988. - V. 33, №4. – P. 689 – 592.
9. Демин А.А., Болотина И.А., Гусарова И.А., Данилов Ф.И. Влияние различных факторов на выход по току металла и кроющую способность в сульфатном электролите хромирования / А.А. Демин, И.А. Болотина, И.А. Гусарова, Ф.И. Данилов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 1985. - №78. – С. 15 – 19.
 10. Song Y. B., Chin D.-T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process/ Y.B. Song, D.-T. Chin // *Electrochim. Acta.* -2002. – V. 48. – P. 349 – 356.
 11. Данилов Ф.И. Кинетика электровыделения хрома из растворов комплексных ионов Cr(III) / Ф.И. Данилов, В.С. Проценко, Т.Е. Бутырина // *Электрохимия.* – 2001. – Т. 37, №7. – С. 826 – 832.
 12. Кудрявцев В.Н. Кинетика катодных реакций в электролитах на основе сульфата трехвалентного хрома / В.Н. Кудрявцев, В.В. Кузнецов, Е.Г. Винокуров, О.Е. Азарко // *Электрохимия.* – 1999. – Т. 35. – №6. – С. 779 – 781..
 13. Горбунова Л.И., Савельев С.С., Карнаев Н.А. Электроосаждение хрома в хлоридном растворе в присутствии новокаина / Л.И. Горбунова, С.С. Савельев, Н.А. Карнаев // *Химия, технология и применение соединений хрома и сульфидных солей.* – 1975. – С. 107 – 108.
 14. Гордиенко В.О. Электроосаждение хромовых покрытий из формиатно-хромового электролита на основе сульфата хрома / В.О. Гордиенко, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2010. – №1. – С. 164 – 166.
 15. Huang C.A. Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath / C.A. Huang, Y.W. Liu, Y. Chuang-Chen // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – V. 205, №11. – P. 3461 – 3466.
 16. Zeng Z Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to

- conventional Cr coatings // Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, J. Zgang // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52, №3. – P. 1366 – 1373.
17. Данилов Ф.И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов на основе соли Cr(III) с добавкой водорастворимого полимера / Ф.И. Данилов, В.С. Проценко, Т.Е. Бутырина // *Защита металлов.* – 2006. – Т.42. – №6. – С. 603 – 612.
 18. Hong G Hard chromium plating from trivalent chromium solution / G. Hong, K.S. Siow, G. Zhiqiang, A.K. Hsieh // *Plating and Surface Finishing.* – 2001. – V.8, №3. – P. 69 – 75.
 19. Survilene G Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / S. Survilene, O. Nivinsekiene, A.Cesuniene, A.Selskis // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – V.36. – P. 649 – 654..
 20. Бен-Али М.Н. Инверсионная вольтамперометрия гидроксида хрома на золотом электроде / М.Н. Бен-Али, Ф.И. Данилов // *Электрохимия.* – 1989. – Т. 25, №11. – С. 1537 – 1539.
 21. Коршунов В.Н., Сафонов В.А., Выходцева Л.Н. Восстановление трехзарядных ионов хрома на индиевом катоде в щелочных с ульфатных растворах / В.Н. Коршунов, В.А. Сафонов, Л.Н. Выходцева // *Электрохимия.* – 2005. – Т. 41, №9. – С. 1027 – 1034.
 22. Weather M.J, Satterberg L. The position of the reaction site the relative reactivities of simple outer- and inner- sphere electrode reaction. The reduction of some Cr(III) amine complexes at mercury electrodes / M.J. Weather, L. Satterberg // *J. Phys. Chem.* – 1977. – V81, №18. – P. 1772 – 1783.
 23. Едигирян А.А. Влияние фторид-иона на процес осаждения хрома из сернокислых растворов Cr (III) / А.А. Едигирян, Ю.М. Полукаров // *Защита металлов.* – 1999. – Т.35. – С. 5 – 7.
 24. Винокуров Е.Г. Состав приэлектродного слоя в электролитах хромирования на основе соединений хрома (III) / Е.Г. Винокуров, В.Н.

- Кудрявцев, В.В. Бондарь // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №7. – С. 851 – 857.
25. Выходцева Л.Н. Состав хемосорбционных слоев, формирующихся на хромовом электроде в серноокислых растворах формальдегида, муравьиной, щавелевой и глиоксиловых кислот / Л.Н. Выходцева, Е.Н. Лубнин, Ю.М. Полукаров, В.А. Сафонов // Электрохимия. – 2008. Т. 44, №8. – С. 947 – 954.
26. Касьян О.И. Разрушение карбамида в электролитах хромирования на основе солей хрома (III) / О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. - №6. – С. 131 – 134.
27. Бурдыкина Р.И. О механизме электровосстановления анионов из соединений хрома(III) и хрома(VI) / Р.И. Бурдыкина, А.И. Фаличева // Электрохимия. – 1988. – Т.24. – С.1682.
28. Фаличева А.И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов, содержащих соединения трехвалентного хрома / А.И. Фаличева, Р.И. Бурдыкина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – №1. – С.14 – 19.
29. Юодис К.К. Исследование электрохимических реакций в сульфатных растворах Cr^{3+} методом вращающегося дискового электрода с кольцом (5. Поведение Cr/Cr^{3+} электрода в крнцентрированных растворах) / К.К. Юодис, В.Ю. Скоминас, Ю.Ю. Матулис. // Труды АН ЛитССР. – 1978. – Сер. Б. – Т. 4(107). – С. 37 – 46.
30. Drela I Electroreduction of chromium (III) – Acetate Complex to metallic chromium on the copper electrode / I. Drela, J. Szykarczuk, J. Kubicki // Electrochim. Acta. – 1988. – V. 33, №4. – P. 589 – 592.
31. Лопушанская А.И., Памфилов А.В., Цисарь И.А. Гальваностатическое исследование некоторых солей хрома (III) / А.И. Лопушанская, А.В. Памфилов, И.А. Цисарь // Укр. хим. журнал. – 1964. – Т.30, №8. – С. 777 – 780.

32. Едигирян А.А. Влияние фторид-иона на процесс осаждения хрома из сернокислых растворов Cr (III) / А.А. Едигирян, Ю.М. Полукаров // Защита металлов. – 1999. – Т.35. – С.5 – 7.
33. Едигирян А.А. Осаждение хрома из разбавленных сернокислых растворов // Защита металлов. – 1996. – Т.32. – №5. – С.5 – 7.
34. Демин А.А. Гидратообразование при электроосаждении хрома из электролитов на основе сульфата хрома в присутствии комплексообразователей / А.А. Демин, И.А. Гусаров, Г.Г. Мотягина, Ф.И. Данилов // Вопр. химии и хим. технологии. 1983. - №71. – С. 18 – 22.
35. Li B.S. Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte / B.S.Li, A.Lin // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol.373 – 374, №3. – P. 200 – 203.
36. Song Y.B., Chin D.-T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process / Y.B. Song, D.-T. Chin // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 48. – P. 349-356.
37. Protsenko V. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54. – №24. – P. 5666 – 5672.
38. Кузнецов В.В. Кинетика электровосстановления ионов трехвалентного хрома в сернокислых растворах / В.В. Кузнецов, Е.Г. Винокуров, В.Н. Кудрявцев // Электрохимия. – 2001. – Т.37. – №7. – С.821 – 825.
39. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: Монографія / О.І. Кунтий. – Л.: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.
40. Тихонов К.И. Электроосаждение металлов из неводных растворов / К.И. Тихонов, Н.И. Агафонова. – Л.: Изд. ЛТИ, 1979. – 83 с.
41. Манн Ч. Электрохимия металлов в неводных растворах / Ч. Манн. – М.: Мир, 1974. – 440 с.
42. Электрохимия металлов в неводных средах / Под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Мир, 1974. – 380 с.

43. Манн Ч. Электрохимические реакции в неводных системах / Ч. Манн, К. Барнес. – М.: Химия, 1974. – 478 с.
44. Карапетян Ю.Я. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.Я. Карапетян, В.Н. Эйчис. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
45. Неводные растворы в технике и технологии / Г.А. Кретков, А.Я. Фридман, В.В. Мясоедова [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 232 с.
46. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков. – Л.: - Химия. – 1990. – 240 с.
47. Неводные растворители / Под ред. Т. Ваддингтона. – М.: Химия. – 1971. – 376 с.
48. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхард. – М.: - Мир. – 1991. – 46 с.
49. Казаков В.А. Электроосаждение металлов из неводных электролитов / В.А. Казаков // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1988. – Т.33. – №3. – С.319–325.
50. Hard chromium plating from trivalent chromium solution / G. Hong, K.S. Siow, G. Zhiqiang, A.K. Hsieh // Plating and Surface Finishing. – 2001. – Vol.8. – №3. – P.69–75.
51. Li B.S. Study of hard chromium plating from trivalent chromium electrolyte / B.S.Li, A.Lin // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol.373–374. – №3. – P.200–203.
52. Пат. 2187586 Российская Федерация, МПК⁴ С 2 5D 3/10. Электролит для нанесения хромовых покрытий / В.Т. Фомичев; Е.В Москвичева, А.В. Савченко, С.И. Петров; Е.В. Воробьев. - № 2000129193/02; заявл. 21.11.2000; опубл. 20.08.2002, Бюл. № 52.
53. Фомичев В.Т. Экологические технологии: безотходная технология хромирования из неводных сред ./ В.Т. Фомичев, Е.В. Москвичева, А.Л. Винников // Инженерная экология. – 2001. – № 1. – С. 42–49.
54. Мерцало І.П. Електрохімічне осадження хрому з диметилсульфоксидних розчинів CrCl₃ І.П. Мерцало, О.Я. Добровецька, Л.В. Сусь, О.І. Кунтий,

- С.А. Корній // Вопросы химии и химической технологи. – 2011. – №4(2). – С. 67 – 68.
55. Surviline E. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / E. Surviline, O. Nivinskiene, A. Cesuniene, A. Selskis // J. of Applied Electrochemistry. – 2006. – Vol. 36. – №6. – P. 649 – 654.
56. Rodrigues M.A.S. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis / M.A.S Rodrigues, R.F. Dalla Costa, A.M. Bermandes, J. Zoppas Ferrein // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 47. – №5. – P. 753 – 758.
57. Кукушкин Ю.Н. Диметилсульфоксид – важнейший апротонный растворитель / Ю.Н. Кукушкин // Химия и химики. – 2010. – №4. – С. 88 – 99.
58. Lions E.H., Jr. Electronic configuration in electrodeposition from aqueous solutions. I. The effect of ionic structures / E.H. Lions, Jr. // J. Electrochem. Soc. -1954. -V. 101. -P. 363-375.
59. Lions E.H., Jr. Electronic configuration in electrodeposition from aqueous solutions. II. The deposition process / E.H. Lions, Jr. // J. Electrochem. Soc. -1954. -V. 101. -P. 376-381.
60. Leban M.A. Quantum mechanical description of electrode reactions: Part II. Treatment of compact layer structure at platinum electrodes by means of the extended Hückel molecular orbital method. Pt(111) surfaces / M.A. Leban, A.T. Hubbard // J. Electroanal. Chem. -1976. -V. 74. -P. 253-275.
61. Шапник М.С. Исследование процесса электроосаждения меди из комплексных электролитов / М.С. Шапник, В.Н. Галеев // Электрохимия -1979. -Т. 15. -С. 827-830.
62. Marcus R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I / R.A. Marcus J. Chem. Phys. -1956. -V. 24. -P. 966-978.
63. Marcus R.A. On the theory of electrochemical and chemical electron transfer processes / R.A. Marcus // Can. J. Chem. -1959. -V. 37. -P. 155-163.

64. Marcus R.A. On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions / R.A. Marcus // *J. Chem. Phys.* -1965. -V. 43. - P. 679-701.
65. Маслий А.Н. Квантово-химическое исследование механизма электровосстановления гидроксокомплексов Zn(II) из водных растворов электролитов / А.Н. Маслий, М.С. Шапник, Ан.М. Кузнецов // *Электрохимия* - 2001. -Т. 37. -С. 722-730.
66. Кузнецов Ан.М. Квантово-химическое исследование механизма электровосстановления цианокомплексов одновалентной меди / Ан.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, М.С. Шапник // *Электрохимия* -2002. -Т. 38. -С. 144-153.
67. Nazmutdinov R.R. Activation energy of electron transfer between a metal electrode and reagents of nonspherical form and complicated charge distribution. Cr(EDTA) complexes / R.R. Nazmutdinov [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* -1998. -V. 102. -P. 677-686.
68. Nazmutdinov R.R. Nature of the "current pit" in concentrated solutions: Part I. Microscopic modelling of the interaction of Pt(II) aquachlorocomplexes with a mercury electrode / R.R. Nazmutdinov [etal.] // *J. Electroanal. Chem.* -2000. -V. 491. - P. 126-138.
69. Кузнецов Ан.М. Молекулярно-континуальная модель для расчета химической энтальпии гидратации цианид-иона / Ан.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, М.С. Шапник // *Электрохимия.* - 2000. -Т. 36. -№ 12. -С. 1471-1476.
70. Кузнецов Ан.М. Квантовохимический расчет стандартных редокс-потенциалов полуреакций с участием аквакомплексов висмута / Ан.М. Кузнецов, М.С. Шапник, А.Н. Маслий, К.В. Зеленецкая // *Электрохимия.* -2002. -Т. 38. -С. 755-762/
71. Кузнецов Ан.М. Квантово-химическая модель сольватации для расчета электродных потенциалов редокс-процессов с участием ферроцена, кобальтоцена и их ионов / Ан.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, Л.И. Кришталик // *Электрохимия.* -2008. -Т. 44. -С. 39-47.

72. Zlian C.-G. Absolute hydration free energy of the proton from first-principles electronic structure calculations / C.-G. Zhan, DA. Dixon // *J. Phys. Chem. A.* -2001. -V. 105. -P. 11534-11540.
73. Chipman D.M. Structures and energetics of hydrated oxygen anion clusters / D.M. Chipman, J. Bentley // *J. Phys. Chem. A.* -2005. -V. 109. -P. 418-7428.
74. Gao B. First principles study on the solvation and structure of $(C_2O_4)^{2-}(H_2O)_n$, $n = 6-12$ / B. Gao, Z.-F. Liu//*J. Phys. Chem. A.* -2005. -V. 109. -P. 9104-9111.
75. Цирлина Г.А. Электровосстановление $[Fe(CN)_6]$ на ртутном электроде: обоснование безакшвационного характера процесса в области высоких перенапряжений / Г.А. Цирлина, Н.В. Титова, Р.Р. Назмугдинов, О. А. Петрий // *Электрохимия.* -2001. -Т. 37. - P. 21-32.
76. Резников А.А. Структура и гидратация ионообменных мембран / А. А. Резников // Дис. к-та хим. наук. Воронеж, 2006. -147 С.
77. Torrie G.M. A Monte Carlo study of an electrical double layer / G.M. Torrie, J.P. Valleau // *Chem. Phys. Lett.* -1979. -V. 65. -P. 343-346.
78. Yang K.-L. Monte Carlo simulations of electrical double-layer formation in nanopores / K.-L. Yang, S. Yiacomini, C. Tsouris // *J. Chem. Phys.* -2002. -V. 117. -P. 8499-8507.
79. Zhang L. Simulations of solvent effects on confined electrolytes / L. Zhang, H.T. Davis, H.S. White // *J. Chem. Phys.* -1992. -V. 98. -P. 5793-5799.
80. Jonsson B. Monte Carlo simulations of liquid water between two rigid walls / B. Jonsson// *Chem. Phys. Lett.* -1981. -V. 82. -P. 520-525.
81. Shelley J.C. Modeling and structure of mercury-water interfaces / J.C. Shelley, G.N. Patey, D.R. Bernard, G.M. Tome // *J. Chem. Phys.* -1997. -V. 107. -P. 2122-2141.
82. Vossen M. The structure of water at a planar wall: An integral equation approach with the central force model / M. Vossen, F. Forstmann // *J. Chem. Phys.* -1994. -V. 101. -P. 2379-2390.
83. Kramer A. The influence of image interactions on the structure of water and electrolytes in front of a metal surface / A. Kramer, M. Vossen, F. Forstmann // *J. Chem. Phys.* -1997. -V. 106. -P. 27922800.

84. Cherepanov D.A. Force oscillations and dielectric overscreening of interfacial water / D.A. Cherepanov // *Phys. Rev. Lett* -2004. -V. 93. -P. 266-276.
85. Bhuiyan L.B. A modified Poisson-Boltzmann analysis of the capacitance behavior of the electric double layer at low temperatures / L.B. Bhuiyan, C.W. Outhwaite, D. Henderson // *J. Chem. Phys.* - 2005. -V. 123. -P. 34704(1-5).
86. Outhwaite C.W. An improved modified Poisson-Boltzmann equation in electric-double-layer theory / C.W. Outhwaite, L.B. Bhuiyan// *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - 1983. -V. 79. -P. 707-718.
87. Reszko-Zygmunt J. Temperature dependence of the double layer capacitance for the restricted primitive model of an electrolyte solution from a density functional approach / J. Reszko-Zygmunt, S. Sokolowski, D. Henderson, D. Boda//*J. Chem. Phys.* -2005. -V. 122. -P. 84504(1-6).
88. Yu Y.-X. Density-functional theory of spherical electric double layers and C, potentials of colloidal particles in restricted-primitive-model electrolyte solutions / Y.-X. Yu, J. Wu, G.-H. Gao // *J. Chem. Phys.* -2004. -V. 120. -P. 7223-7233.
89. Spohr E. Molecular dynamics simulations of water and ion dynamics in the electrochemical double layer / E. Spohr// *Solid State Ionics.* -2002. -V. 150. -P. 1-12.
90. Senapati S. Surface charge induced modifications of the structure and dynamics of mixed dipolar liquids at solid-liquid interfaces: A molecular dynamics simulation study / S. Senapati, A. Chandra // *J. Chem. Phys.* -2000. -V. 113. -P. 8817-8826.
91. Spohr E. Some recent trends in computer simulations of aqueous double layers / E. Spohr // *Electrochim. Acta* -2003. -V. 49. -P. 23-27.
92. Vassilev P. Ab initio studies of a water layer at transition metal surfaces / P. Vassilev, R.A. van Santen, M.T.M. Koper // *J. Chem. Phys.* -2005. -V. 122. -P. 54701(1-12).
93. Hartnig C. Molecular dynamics simulation of solvent reorganization in ion transfer reactions near a smooth and corrugated surface / C. Hartnig, M.T.M. Koper// *J. Phys. Chem. B.* -2004. -V. 108. -P. 3824-3827.

94. Roques J. Potential shift for OH(ads) formation on the Pt skin on PtCo(111) electrodes in acid / J. Roques, A.B. Anderson, V.S. Murthi, S. Mukerjee // J. Electrochem. Soc. -2005. -V. 152. -P. E193- E199.
95. Cao D. Mechanisms of methanol decomposition on platinum: a combined experimental and ab initio approach/D. Cao [etal.] //J. Phys. Chem. B. -2005. -V. 109. -P. 11622-11633.
96. Car R. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory / R. Car, R. Parinello // Phys. Rev. Lett -1985. -V. 55. -P. 2471-2474.
97. Tuckerman M.E. Ab initio molecular dynamics simulations / M.E. Tuckerman, P.J. Ungar, T. von Rosenvinge, M.L. Klein// J. Phys. Chem: -1996. -V. 100. -P. 12878-12887.
98. Назмутдинов Р.Р. Молекулярные модели электрохимической межфазной границы: квантовая химия и компьютерный эксперимент / Р.Р. Назмутдинов // Дис. д-ра хим. наук. Казань, 1998. - 306 С.
99. Новаковская Ю.В. Энергия гидратации электрона: неэмпирическая оценка / Ю.В. Новаковская // Защита Металлов. -2007. -Т. 43. -№ 2. -С. 139-151.
100. Харкац Ю.И. К проблеме влияния диэлектрической прослойки на кинетику электродного процесса / Ю.И. Харкац // Электрохимия. -1979. -Т. XV. -С. 246-249.
101. Борисевич С.В. Локализация реагента на электрохимической межфазной границе и ее роль в реорганизации растворителя / С.В. Борисевич, Ю.И. Харкац, Г.А. Цирлина // Электрохимия - 1999.-Т. 35.-С. 753-761.
102. Kharkats Yu.I. The effect of low dielectric constant interlayer on the current-voltage relationship for single electrode processes / Yu.I. Kharkats, H. Nielsen, J. Ulstrup // J. Electroanal. Chem. -1984. - V. 169.-P. 47-57.
103. Борисевич С.В. Локализация реагента на электрохимической межфазной границе и ее роль в реорганизации растворителя / С.В. Борисевич, Ю.И. Харкац, Г.А. Цирлина // Электрохимия - 1999.-Т. 35.-С. 753-761.

104. Tomasi J. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent / J. Tomasi; M. Pésico // *Chem. Rev.* -1994. - V. 94. -P. 2027-2094.
105. Кузнецов Ан.М. Молекулярно-континуальная модель адсорбции цианид-иона на металлах подгруппы меди из водных растворов / Ан.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, М.С. Шапник // *Электрохимия.* -2000. -Т. 36. -№ 12. -С. 1477-1482.
106. Kityk A.A. Voltammetry study of Cr(III)/Cr(II) system in methanesulfonate and sulfate solutions: Temperature dependences / A.A. Kityk, V.S. Protsenko, F.I. Danilov // *J. Electroanal. Chem.* -2013. V. 689. –P. 269-275.
107. . Kharkats Yu.I. The effect of low dielectric constant interlayer on the current-voltage relationship for single electrode processes / Yu.I. Kharkats, H. Nielsen, J. Ulstrup // *J. Electroanal. Chem.* -1984. - V. 169.-P. 47-57.
108. Swathirajan S. Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product // *Electrochem. Soc. (USA)* – 1986. – V.133, №4. – P. 671 – 680.
109. Jovic V.D. Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry / V.D. Jovic, R.M. Zejnilovic, A.R. Despic, J.S Stevanovic // *J. of Applied Electrochemistry* – 1988. – V. 18. – P. 511 – 520.
110. Xhoffer C. Quantitative phase analysis of galvanized coatings by coulometric stripping / C. Xhoffer, H. Dillen, B.C. De Cooman, A. Hubin // *J. of Applied Electrochemistry* – 1999. – V. 29. – P. 209 – 219.
111. Heitler W. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik / W. Heitler, F. London *HZ. Physic.* -1927. -V. 44. -P. 455-472.
112. Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Л. Симкин, Р.М. Миняев -Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. -560 С.
113. Fraga S. Role of Coulomb energy in the valence-bond theory / S. Fraga, R.S. Mulliken // *Phys. Rev.* -1960.-V. 32. -P. 254-265.
114. Roothaan C.C.J. Self-consistent field theory for open shells of electronic systems / C.C.J. Roothaan // *Rev. Mod. Phys.* -1960. -V. 32. -P. 1979-1985.

115. Mulliken R.S. Molecular orbital method and molecular ionization potential / R.S. Mulliken // *Phys. Rev.* -1948. -V. 74. -P. 736-738.
116. Hund F. Zur frage der chemischen bindung / F. Hund // *Z. Physic.* -1931. -V. 73. -P. 1-30.
117. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Дж. Слэтер -М: Мир,-1978. – С. 426
118. Slater J.C. A generalized self-consistent field method / J.C. Slater // *Phys. Rev.* -1953. -V. 91. -P. 528-530.
119. Slater J.C. The electronic structure of atoms - the Hartree-Fock method and correlation / J.C. Slater // *Rev. Mod. Phys.* -1963. -V. 35. -P. 484-487.
120. Pople J.A. Nobel lecture: quantum chemical models / JA. Pople // *Rev. Mod. Phys.* - 1999. -V. 71. -P. 1267-1274.
121. Slater J.C. Analytic atomic wave functions / J.C. Slater // *Phys. Rev.* -1932. -V. 42. - P. 33-43.
122. Boys S.F. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system / S.F. Boys // *Proc. Roy. Soc. A.* -1950. -V. 200. -P. 542-554.
123. Pople J.A. Nobel lecture: quantum chemical models / JA. Pople // *Rev. Mod. Phys.* - 1999. -V. 71. -P. 1267-1274.
124. Hehie W.J. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals / W.J. Hehie, RF. Stewart, J.A. Pople // *J. Chem. Phys.* - 1969. -V. 51. -P. 2657-2664.
125. Francl M.M. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements / M.M. Francl // *J.'Chem. Phys.* -1982. -V. 77. -P. 3654-3665.
126. Jeffiey J.A. The application of ab initio molecular orbital theory to the anomeric effect. A comparison of theoretical predictions and experimental data on conformations and bond lengths in some pyranoses and methyl pyranosides / J.A. Jeffiey, J.A. Pople, L. Radom // *Carbohyd. Res.* -1972.-V. 25.-P. 117-131.

127. Ditchfield R Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules / R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople // J. Chem. Phys. -1971. -V. 54. -P. 724-728.
128. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg // Phys. Rev. B. -1964. -V. 136. -P. B864-B871.
129. Pople J.A. Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set / J.A. Pople, M.W. Gill, B.J. Johnson // Chem. Phys. Lett -1992. -V. 199. -P. 557-560.
130. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. -1965. -V. 140. -P. 1133-1138.
131. Perdew J.P. Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew [et al.] // Phys. Rev. B. -1992. -V. 46. -P. 6671-6687.
132. Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. -1980. -V. 58. -P. 1200-1211.
133. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys. Rev. A. -1988. -V. 38. -P. 3098-3100.
134. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. -1988. V. 37. -P. 785-789.
135. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A.D. Becke // J. Chem. Phys. -1992. -V. 98. -P. 1372-1377.
136. Becke A.D. Density functional thermochemistry. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. -1992. -V. 98. -P. 5648-5652.
137. Perdew J.P. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many- electron system / J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang // Phys. Rev. B. -1996. -V. 54. -P. 16533-16539.
138. Siegbahn P.E.M. Solvent effects on the relative stability of the $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ and $\text{PdHCl}(\text{H}_2\text{O})_6$ cis and trans isomers / P.E.M. Siegbahn, R.H. Crabtree // Mol. Phys. -1996. -V. 89. -P. 279-296.

139. Foresman J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd ed. / J.B. Foresman, E. Frisch -Pittsburg, PA: Gaussian, Inc., 1996. -304 P.
140. Tomasi J. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent / J. Tomasi; M. Pérsico // Chem. Rev. -1994. - V. 94. -P. 2027-2094.
141. Tapia O. Self-consistent reaction field theory of solvent effects / O. Tapia, O. Goscinski // Moř. Phys. -1975. -V. 29. -P. 1653-1661.
142. Foresman J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods, 2nd ed. / J.B. Foresman, E. Frisch -Pittsburg, PA: Gaussian, Inc., 1996. -304 P.
143. Onsager L.J. Electric moments of molecules in liquids / L J. Onsager // J. Am. Chem. Soc. -1936. - V. 58. -P. 1486-1493.
144. Wong M.W. Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents / M.W. Wong, M.J. Frisch, KB. Wiberg // J. Am. Chem. Soc. -1991. -V. 113. -P. 4776-4782.
145. Mierts S. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects / S. Mierts, E. Scrocco, J. Tomasi // Chem. Phys. -1981. -V. 55. -P. 117-129.
146. Cossi M Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model / M. Cossi, V. Barone, R Cammi, J. Tomasi // Chem. Phys. Lett -1996. -V. 255.-P. 327-335.
147. Cancès M.T. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics / M.T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi // J. Chem. Phys. -1997. -V. 107. - P. 3032-3041.
148. Barone V. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Chem. Phys. -1997. -V. 107. - P. 3210-3221.
149. Barone v. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / IV. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Comp. Chem. - 1998. -V. 19. -P. 404417.

150. Mennucci B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Chem. Phys.* -1997. -V. 106. -P. 5151-5158.
151. Cossi M. A direct procedure for the evaluation of solvent effects in MC-SCF calculations / M. Cossi, V. Barone, M.A. Robb // *J. Chem. Phys.* -1999. -V. 111. -P. 5295-5302
152. Cammi R. Second-order Moller-Plesset analytical derivatives for the polarizable continuum model using the relaxed density approach / R Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Phys. Chem A.* -1999. -V. 103. -P. 9100-9108.
153. Tomasi J. The DEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level / J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès // *J. Mol. Struct. (Theochem)* -1999. -V. 464 -P. 211-226.
154. Foresman J.B. Solvent effects. 5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations / J.B. Foresman [et al.] // *J. Phys. Chem.* -1996. - V. 100.-P. 16098-16104.
155. General Atomic and Molecular Electronic Structure System" M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery J. *Comput. Chem.*, 14, 1347-1363(1993).
156. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later" M.S.Gordon, M.W.Schmidt pp. 1167-1189, in "Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years" C.E.Dykstra, G.Frenking, K.S.Kim, G.E.Scuseria (editors), Elsevier, Amsterdam, 2005.
157. Амоненко В. М., Иванов В. Е., Ковтун Г. П., Павлов В. С., Круглых А. А., Экспер. теор. методы высокотемпер. измерений М., АН СССР, Инст. мет., 1966.
158. Gulbransen E. A., Andrew K. F., Transactions of the Metallurgical Society of AIME (CIIA)1961, 221, 1247.
159. Mc Cabe C. L., Hudson R. G., Paxton H. W., Transactions of the Metallurgical Society of AIME (CIIA)1958(1959), 212, №1, 102.

160. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium / S. Survilene, O. Nivinskiene, A. Cesuniene, A. Selskis // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – Vol.36. – P.649 – 654.
161. М.В.Базилевский, В.И.Фаустов. Современные теории химических реакций в конденсированной фазе. *Успехи химии.* 1992, т.61, N. 7, с.1185-1223.
162. Suzuki J. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1970. V. 43. P.755.
163. Srinivasan V.S., Torsi G., Delahay P. // *J. Electroanal. Chem.*, 1965. V.10. P. 165.
164. Parson R., Passeron E. // *J. Electroanal. Chem.* 1966. V. 12. P. 524.
165. Середюк В.А. DFT метод расчета окислительно-восстановительных потенциалов ионов переходных металлов / В.А. Середюк, В.Ф. Варгалюк // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія.* – 2005 – Випуск 11, Т. 7, – С. 35-38.
166. 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.
167. Варгалюк В.Ф. Особливості процесу електровідновлення катіонів хрому(III) / В.Ф. Варгалюк, В.О. Середюк // *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія.* – 2008. – Випуск 399-400 – С. 185-189.
168. Середюк В.О. Квантово-химическое исследование одноэлектронных реакций аква- и смешанолигандных комплексов хрома(III) / В.О. Середюк, В.Ф. Варгалюк // *Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія.* – Т.15 – 2008. – С. 96-98.
169. Середюк В.О. Вплив складу внутрішньої координаційної сфери катіонів Cr^{3+} на динаміку електроосадження хрому / В.О. Середюк, В.Ф. Варгалюк // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011 – № 4(2) – С. 174-176.
170. Середюк В.О. Механізм утворення електроактивних інтермедіатів у процесі електроосадження хрому / В.О. Середюк, В.Ф. Варгалюк //

Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 9-12.

171. Борщевич Л.В. Вплив аніонного складу на динаміку реакцій електровідновлення в розчинах солей хрому(III) / Л.В. Борщевич, В.Ф. Варгальок, В.О. Середюк, Н.М. Нікітенко // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 17-22.
172. Борщевич Л.В. Електроосадження хрому на золотому електроді із сульфатних електролітів / Л.В. Борщевич, В.О. Середюк, С.М. Беседіна // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 22-25.
173. Середюк В.О. Електровідновлення катіонів хрому у диметисульфооксиді / В. О. Середюк, В. Ф.Варгальок // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 18, Т. 20, № 3/1 – 2012. – С. 85-89.
174. Середюк В.О. Оцінка механізму обміну молекул води у аквакомплексах $3d$ катіонів / В. О. Середюк, В. Ф.Варгальок // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 20, Т.21. №3-1 – 2013. – С. 96-101.

ДОДАТОК

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

Проректор з науково-педагогічної роботи

С.О. Чернецький

« 02 » _____ 2014 р.

АКТ

впровадження в початковий процес Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара

результатів дисертаційної роботи Середюка Володимира Олександровича "Вплив природи лігандів на електрохімічні реакції з участю комплексів катіонів Хрому" представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Наукові дані, одержані в роботі В.О. Середюка, дозволили визначити ступінь адекватності результатів квантово-хімічного моделювання електрохімічних реакцій з участю катіонів перехідних металів IV періоду реальним електрохімічним об'єктам; встановити, що стадією, яка лімітує швидкість процесу електровідновлення катіонів Хрому як у водних, так і в безводних електролітах хромування на основі солей хрому (III) є трансформація інтермедіатів (пенталігандних комплексів хрому (II)) у перехідну форму – білігандний комплекс $[Cr^{2+}(L_1)(L_2)]$; показати, що кінетичні можливості стадії дисоціації інтермедіатів, а значить і швидкість граничного струму сумарного процесу $Cr^{3+} + 3e = Cr^0$, визначаються електронодонорними властивостями лігандів L_1 і L_2 ; визначити, що у водних розчинах супутня електроосадженню хрому реакція електровідновлення молекул води локалізується у внутрішній координаційній сфері аквакомплексів хрому, що призводить до прямого синтезу небажаного продукту – гідроксидів хрому. Усунення цього процесу досягається використанням лігандів L_1 і L_2 , здатних суттєво зменшити ефективний заряд на центральному атомі Cr^{3+} у вихідних комплексних структурах.

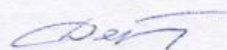
Результати роботи використовуються під час викладання теоретичної частини спецкурсів «Електрохімічна кінетика», «Електроосадження металів та гальванотехніка», «Наноелектрохімія», а також при виконанні курсових та дипломних робіт бакалаврів, спеціалістів та магістрів за спеціальністю «Хімія».

Завідувач навчального відділу



О.В. Верба

Завідувач кафедри фізичної та неорганічної хімії



Т.М. Деркач