

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
"Український державний хіміко-технологічний університет"

ПРОЦЕНКО ВЯЧЕСЛАВ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 544.65:621.357

**СТАДІЙНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННІ
МЕТАЛІВ ЗА УЧАСТЮ СТАБІЛЬНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Дніпропетровськ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор
Данилов Фелікс Йосипович,
ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Варгалюк Віктор Федорович,
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, декан хімічного факультету

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

доктор хімічних наук, професор,
Кублановський Валерій Семенович,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України, завідувач відділом електрохімії водних розчинів

Захист відбудеться " 31 " травня 2013 року о 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

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

Автореферат розісланий " 19 " квітня 2013 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

М.Д. Кошель

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Можливості інтенсифікації електродних процесів та удосконалення електрохімічних технологій суттєвим чином визначаються станом теорії електрохімічної кінетики, одним з ключових напрямів розвитку якої є подальша розробка уявлень про закономірності багатостадійних електрохімічних реакцій.

Фундаментальні засади кінетики стадійного перенесення заряду в електрохімічних системах були розвинуті в класичних роботах К. Феттера, Дж. Бокріса, В.В. Лосєва і багатьох інших дослідників. Однак практично всі запропоновані теорії ґрунтуються на тому положенні, що проміжні продукти (інтермедіати) вельми нестійкі та існують лише протягом короткого проміжку часу, зазвичай в адсорбованому стані. Між тим, в цілій низці електрохімічних систем можливе утворення стабільних інтермедіатів, які достатньо тривалий час здатні існувати в об'ємі електроліту. Типовими представниками таких складних реакцій є процеси електроосадження низки металів з утворенням іонів металів у проміжних ступенях окиснення. Специфічні особливості кінетики і механізму процесів за участю стабільних інтермедіатів до наших робіт всебічно не розглядалися, незважаючи на очевидну актуальність проблеми встановлення закономірностей такого роду електрохімічних перетворень.

Суттєвий прогрес, досягнутий у розвитку теорії стадійних електродних процесів, пов'язаний, головним чином, зі створенням все більш деталізованих і часто вузькоспеціалізованих теоретичних моделей для обмеженого кола реакційних схем. Отримувані таким чином моделі нерідко складні для аналізу, розуміння фізико-хімічної суті явищ і практичного застосування. Для виявлення закономірностей багатостадійних реакцій часто використовують метод чисельного моделювання. Однак величезні масиви результатів, що одержують у ході чисельного моделювання, часто втрачають свою інформативність і значущість через труднощі у раціональній систематизації і узагальненні даних. Отримання різноманітних кореляційних залежностей не розв'язує цю проблему, оскільки формальні кореляційні рівняння, як правило, не відображають фізичного смислу досліджуваних процесів.

Зручним способом подолання зазначених труднощів може стати використання *теорій подібності і аналізу розмірностей (теорії узагальнених змінних)*. До основних переваг теоретичного аналізу в рамках теорії узагальнених змінних слід віднести: глибину та ясність надання фізичних взаємозв'язків явищ і процесів, суттєве зменшення кількості аргументів. Теорія узагальнених змінних давно і успішно використовується у різноманітних галузях науки і техніки, однак застосування її в електрохімічній кінетиці ще не було реалізовано.

Одним з найважливіших чинників, що визначають поведінку будь-якої електрохімічної системи, є температура, вплив якої на швидкість кожної елементарної стадії кількісно описується величиною енергії активації (спільно з відповідним передекспоненційним множником). Очевидно, що результуючий ефект впливу температури на швидкість складної реакції у цілому характеризується деякою *фактичною* енергією активації, яка, у свою чергу, є певною математичною комбінацією *істинних* енергій активації окремих елементарних ста-

дій. Однак вигляд математичних залежностей, що пов'язують фактичну енергію активації стадійної електрохімічної реакції з істинними енергіями активації стадій, донедавна залишався не встановленим.

Серед електрохімічних систем за участю стабільних інтермедіатів особливе місце, як за складністю механізму, так і за неабиякою практичною значущістю займають процеси електроосадження таких металів як хром і залізо. Вирішення задачі отримання гальванопокриттів з комплексом прогнозованих властивостей шляхом усвідомленого керування поведінкою таких електрохімічних систем немислиме без встановлення закономірностей процесів, що в них відбуваються. Отже, виявлення основних чинників цілеспрямованого впливу на процеси електроосадження металів за участю стабільних інтермедіатів є актуальною проблемою сучасної електрохімії як в контексті подальшого розвитку і удосконалення теорії стадійних електродних процесів, так і розв'язання важливих прикладних задач.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є новим етапом у розвитку наукового напрямку "Теорія електрохімічних процесів при електроосадженні металів з урахуванням структури і складу приелектродної зони", що протягом багатьох десятиріч розробляється дніпропетровською електрохімічною школою.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної хімії та в НДІ Гальванохімії ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" відповідно до завдань держбюджетних науково-дослідницьких робіт: "Розвиток теорії адсорбційних та електрохімічних явищ за участю поверхнево-активних речовин у багатофазних системах", номер держреєстрації 0100U001379 (2000-2002 рр.); "Адсорбція синтетичних водорозчинних полімерів і міжфазні процеси в електрохімічних системах", номер держреєстрації 0103U001187 (2003-2005 рр.); "Електрохімічні процеси за участю синтетичних поліелектролітних комплексів", номер держреєстрації 0106U000250 (2006-2008 рр.); "Закономірності електроосадження сплавів і композитів на основі перехідних металів із електролітів з органічними компонентами", номер держреєстрації 0112U002061 (2012-2014 рр.). Частина роботи виконана у ході реалізації науково-дослідницького проекту GL2009-5 "Application of Nano-crystalline Trivalent Cr Electroplating for Industrial Use" (2009-2010 рр.) в рамках Програми Кореєсько-Євразійського міжнародного технологічного співробітництва у галузі компонентів і матеріалів за підтримки Міністерства економіки знань Республіки Корея.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розвиток теорії стадійних електрохімічних реакцій і встановлення основних чинників прогнозованого впливу на процеси електроосадження металів за участю стабільних інтермедіатів.

Для досягнення поставленої мети є доцільним вирішити наступні задачі:

1. Розробити теоретичні моделі стадійних електрохімічних реакцій і на підставі їх аналізу виявити умови, за яких реалізується перенесення стабільних інтермедіатів від поверхні електрода в об'єм електроліту; встановити вплив різноманітних чинників на швидкості окремих ступенів електрохімічної реакції.

2. У рамках теорій подібності і аналізу розмірностей (теорії узагальнених змінних) для простих і складних стадійних електродних процесів встановити форми відповідних безрозмірних комплексів, розкрити їх фізичний зміст і проаналізувати кількісні взаємозв'язки між ними.

3. Вивести рівняння для кількісного взаємозв'язку між величинами ідеальної, реальної і формальної енергій активації. Отримати і проаналізувати співвідношення між фактичною енергією активації стадійних електродних реакцій і істинними енергіями активації елементарних стадій.

4. Встановити кінетичні закономірності і механізми стадійних процесів електроосадження заліза з електролітів на основі солей Fe(III), а також хрому і сплаву хром-карбон з електролітів на основі солей Cr(III); на підставі запропонованих реакційних схем і кінетичних моделей встановити способи цілеспрямованого впливу на швидкість осадження, структуру, склад, фізико-хімічні властивості залізних, хромових і хром-карбонних покриттів.

Об'єкт дослідження – стадійні електрохімічні реакції з послідовним перенесенням заряду.

Предмет дослідження – стадійні електродні процеси за участю стабільних інтермедіатів при електроосадженні металів (заліза, хрому і сплаву хром-карбон).

Методи дослідження – чисельне моделювання та метод теорії аналізу розмірностей і подібності (для розробки теоретичних моделей і аналізу закономірностей кінетики стадійних електрохімічних реакцій); стаціонарна, циклічна та інверсійна вольтамперометрія; метод обертового дискового електрода; гравіметрія; волюмометрія (для експериментального встановлення кінетичних закономірностей електрохімічних перетворень); фотоколориметрія; потенціометрія (для аналізу складу електролітів і покриттів); турбідиметрія (для дослідження фізико-хімічних властивостей колоїдних систем); рентгенівська фотоелектронна спектроскопія; спектроскопія жевріючого розряду з іонним травленням поверхні (для аналізу складу гальванопокриттів і хімічного стану елементів у осадах); рентгенофазовий аналіз; метод малокутової рентгенівської дифракції; вимірювання мікротвердості покриттів; триботехнічні вимірювання; оптична мікроскопія і скануюча електронна мікроскопія (для оцінювання властивостей, структури і морфології поверхні покриттів).

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше реалізований цілісний комплекс теоретичних і експериментальних досліджень стадійних електродних перетворень за участю стабільних інтермедіатів, у результаті чого:

– для двостадійної електрохімічної реакції встановлені сполучення кінетичних і термодинамічних параметрів першої та другої стадій, за яких ефект перенесення інтермедіатів від поверхні електрода в об'єм розчину не є нехтовно малою величиною;

– уперше для характеристики кінетичних закономірностей електрохімічних реакцій послідовно застосована теорія узагальнених змінних і розроблена універсальна система безрозмірних комплексів, що дозволяє описати кінетику стадійної реакції електроосадження металу за участю стабільних інтермедіатів;

– теоретично обґрунтовані основні положення температурно-кінетичного методу дослідження стадійних електродних процесів, справедливі для випадку використання величин як реальної, так і формальної енергії активації. Уперше сформульовано принцип комбінування енергій активації послідовних стадій електрохімічного перетворення, згідно з яким фактична енергія активації в умовах суттєвого віддалення від рівноваги є зваженою арифметичною середньою величиною істинних енергій активації стадій. На підставі виведених рівнянь, що пов'язують фактичну енергію активації з поляризацією або потенціалом, запропоновано новий критерій стадійності процесів із послідовним перенесенням заряду;

– запропоновано механізм стадійної реакції електроосадження заліза з водних розчинів хлориду Fe(III), що містять цитрат-іони, відповідно до якого процес відбувається ступінчасто з утворенням тривких інтермедіатів – комплексних іонів Fe(II), які частково переносяться в об'єм електроліту. Показано, що осадження заліза протікає в результаті розряду гідроксокомплексів Fe(II);

– отримав подальший розвиток запропонований раніше механізм електроосадження хрому з електролітів на основі сполук Cr(III), відповідно до якого електрохімічне перетворення протікає ступінчасто з утворенням стабільних інтермедіатів – комплексних іонів Cr(II). Виведені рівняння поляризаційної кривої, які адекватно описують кінетику стадійного електровідновлення іонів Cr(III);

– уперше показана можливість цілеспрямованого впливу на швидкість електрохімічних реакцій при електроосадженні хрому і заліза, а також на фізико-хімічні властивості та мікроструктуру гальванопокриттів шляхом контрольованого змінення складу і колоїдно-хімічних характеристик приелектродного шару за рахунок введення у електроліт водорозчинних полімерів, а також застосування імпульсного електролізу;

– запропоновано механізм електроосадження сплаву хром-карбон з електроліту на основі солі Cr(III), що містить у якості органічних компонентів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ і HCOOH , згідно з яким включення Карбону до складу осаду відбувається за механізмом хімічної окисно-відновної взаємодії активних ад-атомів хрому з адсорбованими органічними молекулами;

– уперше встановлена можливість одержання високоякісних нанокристалічних покриттів сплавом хром-карбон товщиною кілька сотень мікрометрів із електролітів на основі солей Cr(III).

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що комплекс експериментальних даних щодо впливу складу електролітів та умов електролізу на швидкість осадження заліза, хрому, сплаву хром-карбон, а також на склад, структуру, фізико-хімічні властивості покриттів є науковою засадою нових високоефективних, екологічно безпечних, ресурсо- і енергозберігаючих технологій нанесення гальванопокриттів із прогнозованими характеристиками.

У роботі розвинуті наукові засади розв'язання актуальної задачі прикладної електрохімії – отримання товстошарових твердих і зносостійких осадів з розчинів на основі солей Cr(III). Запропонований електроліт відрізняється від ві-

домих прототипів підвищеною покрівельною здатністю (патент України на корисну модель № 57105, заявка на патент США № US 2012/0024714 A1).

Особистий внесок здобувача. Формулювання наукового напрямку роботи, обґрунтування ідеї, постановка мети та задач, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація результатів є особистим внеском здобувача. Автором здійснений критичний аналіз літературних даних за темою роботи, сформульовані положення теоретичних розділів дисертації, здійснена реалізація чисельного комп'ютерного моделювання, планування та виконання експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення отриманих результатів. Деякі експериментальні дані отримані спільно із співавторами публікацій: к.х.н. Бутиріною Т.Є., к.т.н. Васильєвою О.О., к.т.н. Гордієнком В.О., Убийконом О.В. З наукових робіт, опублікованих у співавторстві, в дисертації використані тільки ті ідеї та положення, які є результатом особистої праці здобувача.

Автор вдячний к.ф.-м.н. Баскевичу О.С. (ДВНЗ УДХТУ) за виконання рентгенофазового аналізу і дослідження структури покриттів методом малокутової рентгенівської дифракції; к.т.н. Артемчука В.В. (Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна) – за допомогу при виконанні триботехнічних випробувань; к.т.н. Корнію С. (Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України) – за отримання зображень СЕМ; PhD Kwon S.C. і PhD Lee J.Y. (Korea Institute of Machinery and Materials) – за допомогу у виконанні рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і спектроскопії жевріючого розряду.

Автор висловлює глибоку вдячність науковому консультанту – заслуженому діячу науки і техніки України, д.х.н., проф. Данилову Ф.Й., який ініціював здійснення цієї роботи і брав безпосередню участь у її плануванні та обговоренні отриманих наукових результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися та обговорювалися на III, IV, V, VI Українських з'їздах з електрохімії (Львів, 2002; Харків–Алушта, 2005; Чернівці, 2008; Дніпропетровськ, 2011); міжн. конференціях-виставках "Корозія-02", "Корозія-06", "Корозія-10", "Корозія-12" (Львів, 2002, 2006, 2010, 2012); міжн. конф. і виставці "Електрохімія, гальванотехніка и обработка поверхности" (Росія, Москва, 2001); V міжн. науково-практ. конф. "Наука і освіта-2002" (Дніпропетровськ-Житомир-Донецьк, 2002); Щорічній Всеросійській науково-практ. конф. і виставці "Гальванотехніка, обработка поверхности и экология в XXI веке" (Росія, Москва, 2003); V регіон. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2003); VII міжн. науково-практ. конф. "Наука і освіта 2004" (Дніпропетровськ, 2004); I, II III і IV міжн. науково-техн. конф. студентів і аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ, 2003, 2005, 2007 і 2009); міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2009); Всеукр. конф. з міжн. участю "Прикладна фізична хімія і нанохімія" (Судак, 2009); п'ятій Всеукр. науков. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжн. участю "Хімічні проблеми сьогодення" (Донецьк, 2011); VIII міжн. науково-практ. конф. "Європейська наука XXI сторіччя – 2012" ("Europejska nauka XXI powieka – 2012") (Poland, Przemyśl, 2012);

VIII міжн. науково-практ. конф. "Aplikované Vědecké Novinky – 2012" (Czech Republic, Prague, 2012).

У повному обсязі дисертаційна робота доповідалася на засіданні наукового семінару Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 2012) та на міжкафедральному семінарі ДВНЗ УДХТУ (Дніпропетровськ, 2012).

Публікації. Основні наукові положення і результати дисертації опубліковано у 66 наукових роботах, з них 36 статей у провідних вітчизняних та іноземних фахових журналах і збірниках наукових праць відповідно до вимог МОН України, а також 9 статей, 1 патент на корисну модель України, 1 опублікована заявка на патент США, 19 тез і матеріалів конференцій, які додатково відображають наукові положення дисертації.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, літературного огляду, восьми розділів з викладом результатів теоретичних і експериментальних досліджень, висновків, списку використаних джерел, двох додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи 436 сторінки, з них 331 сторінки основного тексту. Дисертація містить 108 рисунків, 41 таблицю (рисунки і таблиці, що займають окремі сторінки, викладені на 43 сторінках). Список використаних джерел з 488 найменувань займає 53 сторінки, 2 додатки на 3 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок роботи із науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету і задачі дослідження, вказано методи дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача та наведено дані щодо апробації роботи і наукових публікацій.

У **першому розділі** надано огляд літературних даних з питання стадійного перенесення заряду у електрохімічних системах. Відзначено, що згідно з сучасними квантово-хімічними уявленнями в елементарному акті електрохімічної взаємодії найбільш вірогідним є перенесення одного електрона. Наведені та проаналізовані основні кінетичні рівняння для таких процесів, розглянуто відомі критерії стадійності. В багатьох випадках відповідні кінетичні рівняння не можуть бути отримані та проаналізовані у явній формі і доводиться звертатися до чисельного моделювання. Отже, постає проблема виявлення закономірностей поведінки складних електрохімічних систем і виконання аналізу їх кінетики на рівні узагальнених, а не конкретних окремих випадків.

Поруч з теоретичним виявленням загальних закономірностей стадійних електродних перетворень, нагальною задачею залишається встановлення кінетичних закономірностей і механізму стадійного розряду при електроосажденні деяких металів. На підставі здійсненого аналітичного огляду літератури сформульовані основні задачі дослідження.

У **другому розділі** охарактеризовані використані реактиви та електродні матеріали, наведені методики фізико-хімічних і фізичних методів дослідження,

надані характеристики обладнання, застосованого при виконанні експериментів, та обчислювальної техніки, використаної при чисельному моделюванні.

Поляризаційні дослідження виконували за допомогою потенціостатів ПИ-50-1.1 (з програматором ПР-8) та Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (Gamry Instruments, Inc.). Електродні потенціали виміряні відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння та перераховані у шкалу стандартного водневого електрода. У експериментах з обертовим дисковим електродом застосовували прилад СВА-1Б із частотоміром ЧЗ-34А.

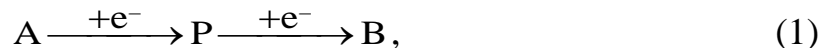
Для виконання фотоколориметричних і турбідиметричних вимірювань використовували фотоелектричний колориметр КФК-2-УХЛ-4.2.

Хімічний склад покриттів визначали методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії з монохроматичним Al-K α випромінюванням (спектрометр ESCALAB 250, VG Scientific) і спектроскопії жевріючого розряду (спектрометр JY 10000 RF, Jobin Yvon). Морфологію поверхні гальваноосадів досліджено за допомогою сканувального електронного мікроскопа (EVO 40XVP).

Метод малокутової рентгенівської дифракції реалізовано за допомогою приставки-камери КРМ-1 до дифрактометра ДРОН-3 з використанням монохроматизованого Cu-K α випромінювання.

Мікротвердість покриттів виміряна за допомогою приладу ПМТ-3. Триботехнічні властивості покриттів досліджено за допомогою машини тертя СМЦ-2.

У третьому розділі розглядаються теорія та чисельне моделювання кінетики стадійного електрохімічного процесу:



у якому частинки інтермедиату P можуть переноситися дифузійним потоком від поверхні електрода в об'єм розчину (або в зворотному напрямі). Зв'язок між густинами струму на першій та другій ступенях електровідновлення (i_1 , i_2) описується виразом:

$$\frac{i_1}{F} = \frac{i_2}{F} + k_{D,P}(C_{P,S} - C_{P,V}), \quad (2)$$

де $k_{D,P} = D_P/\delta$ – константа швидкості дифузійного масоперенесення інтермедиатів, δ – товщина дифузійного шару, D_P – коефіцієнт дифузії частинок P, $C_{P,V}$ – концентрація P в об'ємі розчину, $C_{P,S}$ – поверхнева концентрація P.

З використанням для струмів i_1 та i_2 виразів типу Батлера-Фольмера нами отримані і проаналізовані формули для квазістаціонарної поверхневої концентрації інтермедиатів і загальної густини струму $i = i_1 + i_2$.

Якщо інтермедиати є стабільними, то вони можуть певний час існувати в об'ємі електроліту і дифузійний потік їх перенесення (другий доданок у правій частині формули (2)) не є нехтовно малим. Аналітичним шляхом і методом чисельного комп'ютерного моделювання розглянуто вплив різних чинників на величину дифузійного перенесення проміжних частинок P та вигляд стаціонарних вольт-амперних залежностей. Зокрема, показано, що перенесення частки стабільних інтермедиатів в об'єм електроліту ($i_2 < i_1$) реалізується при виконанні однієї з нерівностей: $X \ll (Y + Z)$, $Y \ll (X + Z)$ або $Z \gg (X + Y)$, де

$$X = k_2^0 \exp\left[-\frac{\alpha_2 F(E - E_2^0)}{RT}\right], \quad Y = k_1^0 \exp\left[\frac{(1 - \alpha_1) F(E - E_1^0)}{RT}\right], \quad Z = k_{D,P} \quad (k_1^0 \text{ і } k_2^0 - \text{стандартні кон-}$$

станти швидкості, α_1, α_2 – коефіцієнти перенесення відповідних стадій).

Зі зростанням константи швидкості дифузійного масоперенесення (тобто при підсиленні інтенсивності перемішування розчину) на залежності густини струму i_2 від k_D у деяких випадках спостерігається максимум (рис. 1), що пояснюється відповідним зменшенням величини $C_{P,S}$ і доведено чисельними розрахунками. Ця характерна особливість кінетики процесів з частковим перенесенням стабільних інтермедіатів може бути їх діагностичним критерієм.

Умова квазістаціонарного протікання процесу не виконується у непроточному електролізері; у роботі промодельована динаміка зміни струмів окремих стадій розряду протягом достатньо тривалого електролізу. Система диференціальних рівнянь, що описує макрокінетику змінення концентрацій реагентів А і Р у об'ємі електроліту, була розв'язана шляхом чисельного комп'ютерного обчислення як для потенціостатичного, так і гальваностатичного режимів електролізу. Серед іншого, показано, що при $i = \text{const}$ спостерігається дрейф електродного потенціалу у напрямі більш негативних значень (рис. 2). У результаті цього явища, а також за рахунок зниження концентрації C_A і зростання концентрації $C_{P,V}$ з часом струм i_1 спадає, а струм i_2 – навпроти зростає. У кінцевому підсумку це веде до зростання виходу за струмом другого ступеня розряду BC_2 .

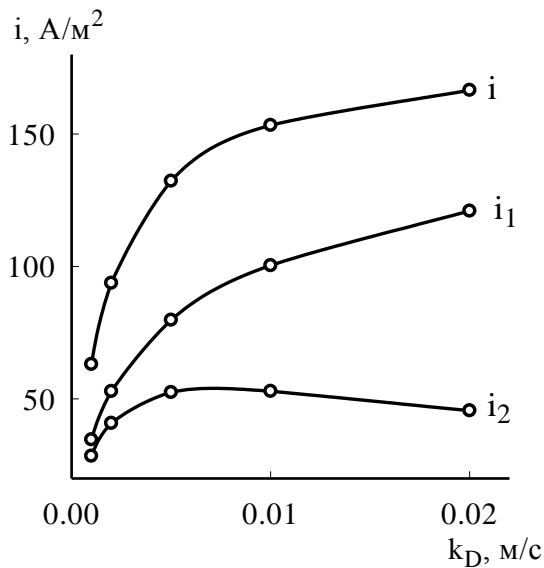


Рис. 1. Залежність i_1, i_2 та i від константи швидкості дифузійного масоперенесення при потенціалі $E = 0,05$ В;

$E_1^0 = 0,0$ В; $E_2^0 = 0,1$ В; $k_1^0 = k_2^0 = 5 \cdot 10^{-5}$ м/с;
 $C_A = 100$ моль/м³; $C_B = C_{P,V} = 0$; $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$

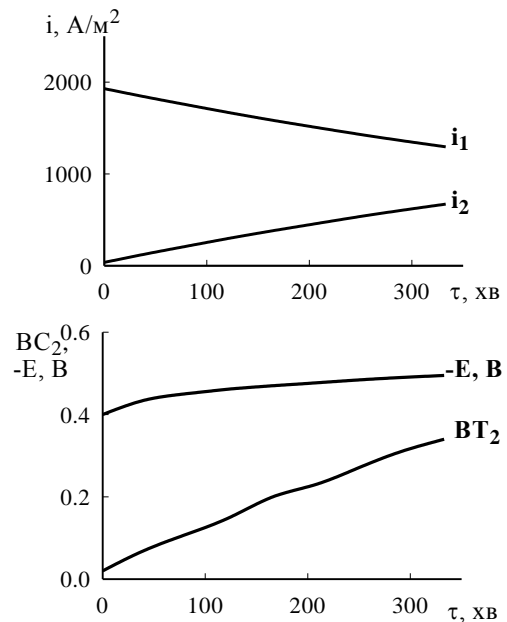


Рис. 2. Залежність густин струмів стадій, потенціалу та виходу за струмом від часу при гальваностатичному режимі електролізу ($i = 1966$ А/м² = const)

Четвертий розділ присвячено застосуванню теорії узагальнених змінних при моделюванні кінетики стадійних електрохімічних процесів. Пошук способів раціонального узагальнення та аналізу величезних масивів даних, що харак-

теризують поведінку складних електрохімічних систем, є актуальною проблемою, для розв'язання якої нами вперше систематично застосовано методи теорії подібності та аналізу розмірності (теорії узагальнених змінних). Ця теорія ґрунтується на тому положенні, що вплив різноманітних факторів на поведінку складних систем проявляється не окремо, а у певній їх взаємодії. Тому з усіх розмірних змінних і параметрів системи за певними алгоритмами можна сформувати низку безрозмірних комплексів – критеріїв подібності, що мають чіткий фізичний смисл. У теорії узагальнених змінних доведено, що будь-яка функціональна залежність між розмірними фізичними величинами може бути надана у вигляді залежностей між безрозмірними комплексами (так званих критеріальних залежностей), які і стають об'єктом дослідження. У результаті вдається суттєво скоротити число величин, що аналізуються, спростити математичний апарат і виявити у явній формі всі найбільш загальні кількісні закономірності поведінки системи.

Для простої одноелектронної реакції, кінетика якої підкорюється теорії уповільненого розряду (в основі якої полягає феноменологічна теорія Батлера-Фольмера), застосування теорії узагальнених змінних дозволило сформувати п'ять безрозмірних комплексів (критеріїв і симплексів подібності), і встановити вигляд критеріальної залежності між ними. Показано, що коефіцієнт перенесення (α) також є одним з критеріїв подібності.

Однак, макроскопічна модель Батлера-Фольмера є емпіричною і не позбавлена низки недоліків, від яких вільна теорія перенесення заряду Маркуса (Marcus) і Хаша (Hush). Використовуючи теорію Маркуса-Хаша, К. Чидсі (Chidsey) запропонував рівняння для константи швидкості (модель Маркуса-Хаша-Чидсі (МХЧ)):

$$k_{\text{red}}^{\text{MH}} = k_0 e^{-(1/2)\theta} \frac{I(\theta, \Lambda)}{I(0, \Lambda)}, \quad (3)$$

$$\text{де } \theta = \frac{F(E - E^0)}{RT}; \quad \Lambda = \frac{\lambda}{RT}; \quad \lambda - \text{енергія реорганізації}; \quad I(\theta, \Lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{(\varepsilon - \theta)^2}{4\Lambda}\right]}{2 \cosh\left[\frac{\varepsilon}{2}\right]} d\varepsilon - \text{де}$$

який невластний інтеграл, значення якого знаходять чисельними методами.

Користуючись математичним апаратом теорії аналізу розмірностей і подібності нами показано, що для опису поведінки електрохімічної системи потрібні три безрозмірні комплекси (табл. 1).

У рамках моделі МХЧ швидкість процесу перенесення заряду задається критеріальним рівнянням $\pi_3 = f(\pi_1, \pi_2)$ (рис. 3). Суттєво, що будь-яка точка на цій залежності відповідає не єдиному конкретному сполученню значень енергії активації, відхилення потенціалу від стандартного значення і температури, а нескінченно великій їх множині. Це означає, що розглядаються *не одиничні окремі випадки* сполучень параметрів і умов протікання електрохімічної реакції, а їх нескінченна множина. Отже, з позицій теорії узагальнених змінних дослідження набуває *узагальненого характеру*, що недосяжно при застосуванні "традиційних" методів.

Безрозмірні комплекси та їх фізичний смисл для випадку електрохімічної реакції, що підкорюється моделі МХЧ

| Комплекс | Характеристика |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\pi_1 = \frac{F(E - E^0)}{RT} = \theta$ | Відношення електричної роботи перенесення електрона, пов'язаної з відхиленням потенціалу від стандартного значення ($F(E - E^0)$), і енергії теплового руху (RT). Фактично π_1 характеризує рушійну силу електрохімічного процесу |
| $\pi_2 = \Lambda = \frac{\lambda}{RT}$ | Безрозмірна форма енергії реорганізації (у співставленні з енергією теплового руху) |
| $\pi_3 = \frac{k_{red}^{MH}}{k_0}$ | Відношення константи швидкості за даного потенціалу до стандартного значення – безрозмірна форма швидкості електрохімічного процесу |

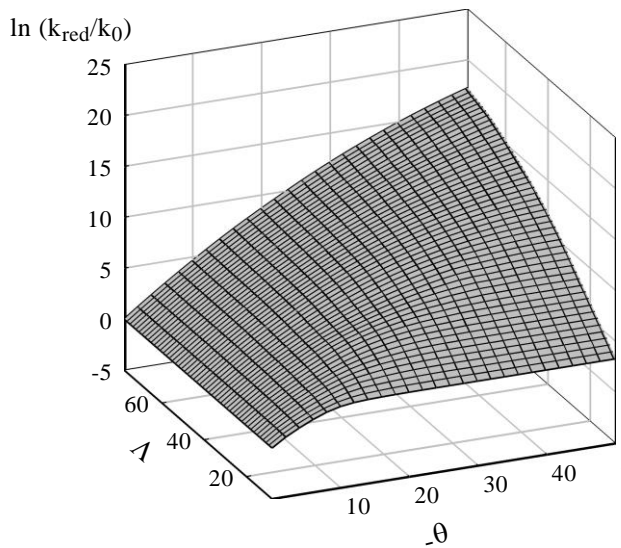


Рис. 3. Розрахункова залежність $\ln \frac{k_{red}^{MH}}{k_0} = f(\theta, \Lambda)$

Однак переваги такого підходу повною мірою можуть бути розкриті при аналізі складних за фізико-хімічним змістом багатofакторних систем, де принциповим стає зниження кількості параметрів і аргументів. Так, у загальному випадку масоперенесення частинок А і Р згідно зі схемою (1) описується системою рівнянь нестационарної лінійної дифузії з початковими і граничними умовами:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_P}{\partial \tau} = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2}, \quad (4)$$

$$C_{A,\tau=0} = C_{A0}, \quad C_{P,\tau=0} = C_{P0}, \quad D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i_1}{F}, \quad D_P \left(\frac{\partial C_P}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i_2}{F} - \frac{i_1}{F}, \quad C_{A,x \rightarrow \infty} = C_{A0}, \quad C_{P,x \rightarrow \infty} = C_{P0}.$$

Розв'язання цієї системи знаходили шляхом чисельного комп'ютерного моделювання за різницевою схемою. Аналіз поведінки цієї електрохімічної системи ускладнюється тим, що у відповідні рівняння входять 14 величин і параметрів. При використанні методів теорії узагальнених змінних вдається знизити кількість величин до 8: $X_1 = \frac{\tau(k_1^0)^2}{D_A}$, $P_1 = \frac{D_P}{D_A}$, $P_2 = \frac{k_2^0}{k_1^0}$, $P_3 = \frac{C_{P0}}{C_{A0}}$, $\pi_1 = \frac{\alpha_1 F(E_1^0 - E)}{RT}$, $\pi_2 = \frac{\alpha_2 F(E_2^0 - E)}{RT}$, $Y_1 = \frac{i_1}{F k_1^0 C_{A0}}$, $Y_2 = \frac{i_2}{i_1}$. Комплекс X_1 є безрозмірною формою часу для даної системи; Y_1 – безрозмірна форма густини струму на першій стадії.

Комплекси $X_1, P_1, P_2, P_3, \pi_1, \pi_2$ є аргументами задачі, а комплекси Y_1 і Y_2 – відносними змінними. Відповідно до π -теоремі всі можливі різноманітні функціональні залежності між 14 розмірними параметрами у цьому випадку зводяться до двох критеріальних залежностей між 8 безрозмірними комплексами:

$$Y_1 = f_1(X_1; P_1, P_2, P_3; \pi_1; \pi_2) \quad \text{і} \quad Y_2 = f_2(X_1; P_1, P_2, P_3; \pi_1; \pi_2). \quad (5)$$

У роботі залежності (5) були отримані чисельним методом (рис. 4, 5); на підставі їх аналізу зроблені висновки про умови реалізації часткового перенесення інтермедіатів і квазістаціонарного режиму.

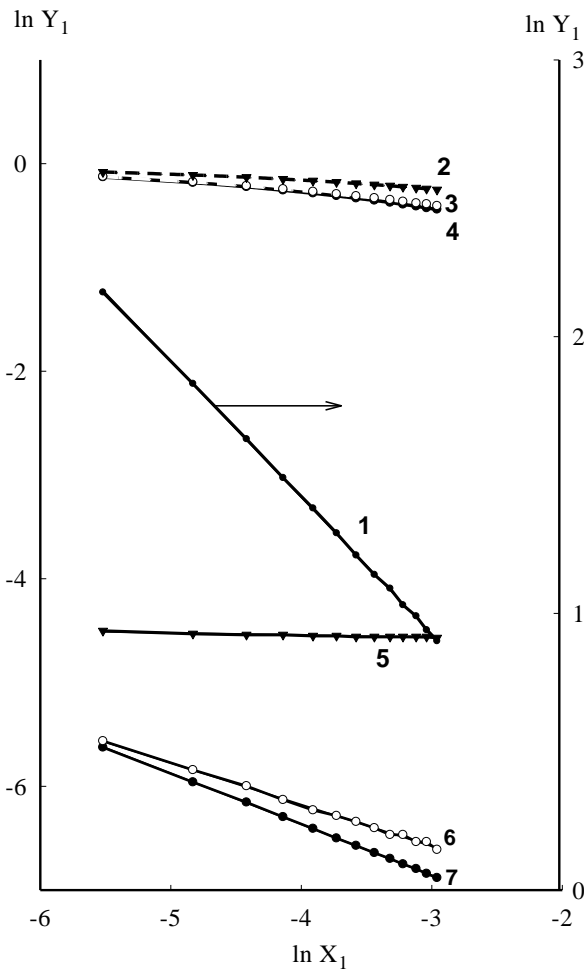


Рис. 4. Білогарифмічні залежності безрозмірної форми густини струму першої стадії від безрозмірної форми часу ($P_1 = 1, P_2 = 1, P_3 = 0$)

- (1) $\pi_1 = 3,89, \pi_2 = -3,89, 0; +3,89$;
 (2) $\pi_1 = 0, \pi_2 = 3,89$; (3) $\pi_1 = 0, \pi_2 = 0$;
 (4) $\pi_1 = 0, \pi_2 = -3,89$; (5) $\pi_1 = -3,89, \pi_2 = 3,89$;
 (6) $\pi_1 = -3,89, \pi_2 = 0$; (7) $\pi_1 = -3,89, \pi_2 = -3,89$

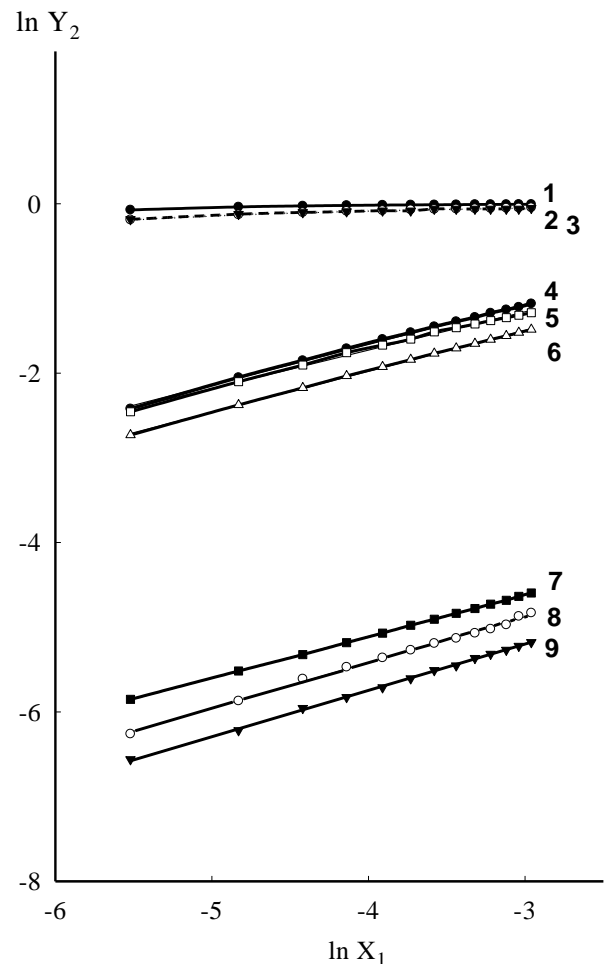


Рис. 5. Білогарифмічні залежності відношення струмів другої і першої стадій розряду від безрозмірної форми часу ($P_1 = 1, P_2 = 1, P_3 = 0$)

- (1) $\pi_1 = 3,89, \pi_2 = 3,89$; (2) $\pi_1 = -3,89, \pi_2 = 3,89$; (3) $\pi_1 = 0, \pi_2 = 3,89$; (4) $\pi_1 = 3,89, \pi_2 = 0$; (5) $\pi_1 = -3,89, \pi_2 = 0$; (6) $\pi_1 = 0, \pi_2 = 0$;
 (7) $\pi_1 = -3,89, \pi_2 = -3,89$; (8) $\pi_1 = 3,89, \pi_2 = -3,89$; (9) $\pi_1 = 0, \pi_2 = -3,89$

Відзначимо, що кінетичний аналіз у принципі може бути виконаний шляхом тривіального розгляду впливу численних початкових величин ($E_1^0, E_2^0, k_1^0, k_2^0$, тощо) на струми стадій (i_1, i_2). Однак навряд чи у такому випадку результати можна сформулювати та презентувати у настільки лаконічній і наочній формі, як це дозволяє методика теорії узагальнених змінних.

У п'ятому розділі розглядаються теоретичне обґрунтування і можливості температурно-кінетичного методу дослідження стадійних електрохімічних реакцій.

Нами запропоновано поряд з *ідеальною* енергією активації (за сталого гальвані-потенціалу, недоступна для експериментального вимірювання)

$W = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\phi$ та *реальною* енергією активації (за сталої перенапруги)

$A = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta$ визначати енергію активації при постійному значенні електродного

потенціалу відносно довільно обраного електрода порівняння, що знаходиться за тієї ж температури, що і досліджуваний електрод $\Omega = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_E$ (так звану

формальну енергію активації). Тривалий час вважалося, що унаслідок свавілля при виборі електрода порівняння використання формальної енергії активації позбавлено смислу та значущості. Разом з тим, якщо зв'язок між величинами W , A і Ω все ж існує, то відкривається шлях до легітимізації результатів значної кількості температурно-кінетичних досліджень та розробки наукових основ моделювання реальних електрохімічних об'єктів.

Нами доведено, що аналогічно відомій лінійній залежності A , η , існує лінійна залежність формальної енергії активації від потенціалу $\bar{\Omega} = \bar{\Omega}_0 + \alpha E F$.

На підставі відомих термодинамічних рівнянь і співвідношень лінійності Бренстеда у роботі отримані кілька нових важливих виразів:

$$A_0 = (1 - \alpha)\bar{\Omega}_0 + \alpha\bar{\Omega}_0, \quad (6)$$

$$\bar{\Omega}_0 - \bar{\Omega}_0 = \Delta H_{R.E.} + \Delta H = \Delta H_{\text{ланцюг}}, \quad (7)$$

$$A_0 = \bar{\Omega}_0 - \alpha \Delta H_{\text{ланцюг}}, \quad (8)$$

де A_0 – реальна енергія активації при рівноважному потенціалі; $\bar{\Omega}_0$ і $\bar{\Omega}_0$ значення формальних енергій активації прямої та зворотної реакцій при потенціалі $E = 0$, відповідно; $\Delta H_{R.E.}$ – зміна ентальпії у ході електрохімічної реакції, яка протікає на електроді порівняння; ΔH – зміна ентальпії досліджуваної електрохімічної реакції (при $\eta = 0$); $\Delta H_{\text{ланцюг}}$ – зміна ентальпії реакції, що протікає у вимірювальному ланцюзі (складається з досліджуваної напівреакції та напівреакції електрода порівняння).

Рівняння (6) встановлює зв'язок між реальною і формальними енергіями активації стадій; ці величини принципово можуть бути знайдені експериментально. Суттєво, що цей вираз пов'язує лише параметри досліджуваної реакції (і не включає характеристики реакції на електроді порівняння). Використовуючи формулу (8), можливо на підставі температурно-кінетичних вимірювань, виконаних при певному потенціалі, знайти реальну енергію активації процесу при рівноважному потенціалі, оскільки величина $\Delta H_{\text{ланцюг}}$, на відміну від її складових $\Delta H_{R.E.}$ та ΔH , доступна для вимірювання або обчислення.

Очевидно, що енергія активації будь-якого стадійного електродного процесу, що визначається з експериментальної залежності струму від температури,

і яку далі будемо називати *фактичною* ($A_f = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta$ або $\Omega_f = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_E$), є певною комбінацією окремих складових – *істинних* енергій активації стадій (A_i або Ω_i):

$$A_f = f(A_1, A_2, \dots, A_i) \quad \text{або} \quad \Omega_f = \varphi(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_i). \quad (9)$$

В основу подальших викладок було покладено припущення про те, що всі істинні енергії активації та передекспоненційні множники у температурних залежностях швидкостей стадій перенесення заряду та дифузії не залежать від температури. Тоді виведення формули для фактичної (реальної або формальної) енергії активації зводиться до логарифмування рівняння для загального струму і наступного диференціювання за температурою при $\eta = \text{const}$ або $E = \text{const}$.

Для фактичної енергії активації одноелектронного процесу в умовах змішаної кінетики $A_V \xrightarrow{\text{diff}} A_S + e^- \xleftarrow{\text{diff}} P_S \rightarrow P_V$ нами отримано загальне рівняння для A_f , яке, однак, дуже громіздке і спрощується для окремих важливих випадків. Так, для випадку, коли електрохімічний процес відбувається в області, суттєво віддаленій від рівноважного потенціалу, було отримано:

$$A_f = \frac{i_{D,A}(A_0 + \alpha F\eta) + i_k Z_{D,A}}{i_{D,A} + i_k}, \quad (10)$$

де $i_{D,A} = Fk_{D,A}C_A$ – граничний дифузійний струм; $i_k = i_0 \exp[-\alpha F\eta/RT]$ – уявний струм стадії розряду (за гіпотетичних умов повної відсутності концентраційної поляризації і зворотного струму).

З формули (10) випливає, що фактична енергія активації є *зваженою арифметичною середньою* величиною суми ($A_0 + \alpha F\eta$) і енергії активації дифузії ($Z_{D,A}$) з вагами, рівними граничному дифузійному струму і струму стадії перенесення заряду, відповідно (зваженою арифметичною середньою низки величин x_1, x_2, \dots, x_n називають значення $\frac{\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \dots + \lambda_n x_n}{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n}$, де $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – відповідні ваги величин x_1, x_2, \dots, x_n). Виявлена залежність є уперше встановленим нами принципом комбінування фактичної енергії активації складної енергії активації з енергіями активації окремих стадій. Для формальної енергії активації одержано аналогічний вираз:

$$\Omega_f = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_E = \frac{i_{D,A}(\bar{\Omega}_0 + \alpha FE) + i_k Z_{D,A}}{i_{D,A} + i_k}. \quad (11)$$

Для процесу стадійного перенесення заряду (1) для фактичної енергії активації в області суттєвого віддалення від рівноваги отримано:

$$A_f \approx \frac{[A_2 + F\eta] \cdot i_1^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT}\right] + A_1 \cdot i_2^0 \exp\left[-\frac{\alpha_2 F\eta}{RT}\right]}{i_1^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT}\right] + i_2^0 \exp\left[-\frac{\alpha_2 F\eta}{RT}\right]}. \quad (12)$$

Таким чином, у цьому випадку фактична енергія активації також розраховується як *зважена середня арифметична* між величинами A_1 та $(A_2 + F\eta)$ з вагами, рівними $i_2^0 \exp\left[-\frac{\alpha_2 F\eta}{RT}\right]$ та $i_1^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha_1)F\eta}{RT}\right]$, відповідно.

Аналіз отриманих виразів показує, що за наявності явно вираженої швидкості визначальної стадії, фактична енергія активації визначається енергією активації саме цієї лімітуючої стадії. З результатів чисельних розрахунків випливає, що для випадку $i_1^0 < i_2^0$ контроль швидкості першої стадії зберігається на всьому діапазоні поляризації (рис. 6). Якщо ж $i_2^0 < i_1^0$, то можлива зміна лімітуючої стадії, що відбивається наявністю на графіку $A_f = f(\eta)$ двох лінійних ділянок з тангенсами кута нахилу, рівними $(1+\alpha_2)F$ та $\alpha_1 F$ (рис. 7). Наявність злomu на залежності $A_f = f(\eta)$ є новим критерієм стадійності електрохімічних реакцій.

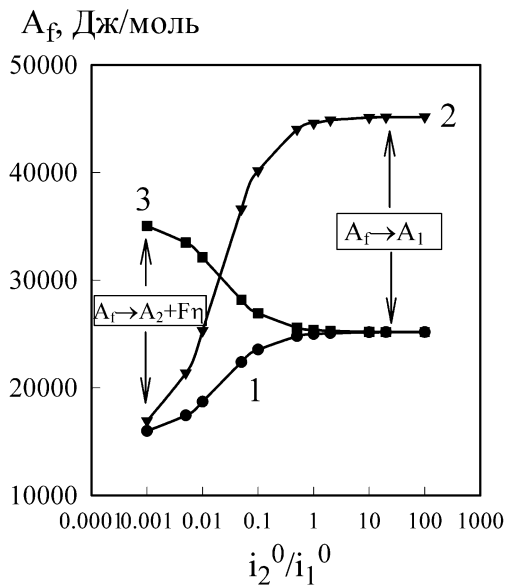


Рис. 6. Залежність фактичної енергії активації стадійної електрохімічної реакції від співвідношення густин струмів обміну стадій

($\eta = -0,1$ В; $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$; $T = 298$ К);

(1) $A_{01} = 30000$ Дж/моль, $A_{02} = 30000$ Дж/моль,

(2) $A_{01} = 50000$ Дж/моль, $A_{02} = 30000$ Дж/моль,

(3) $A_{01} = 30000$ Дж/моль, $A_{02} = 50000$ Дж/моль

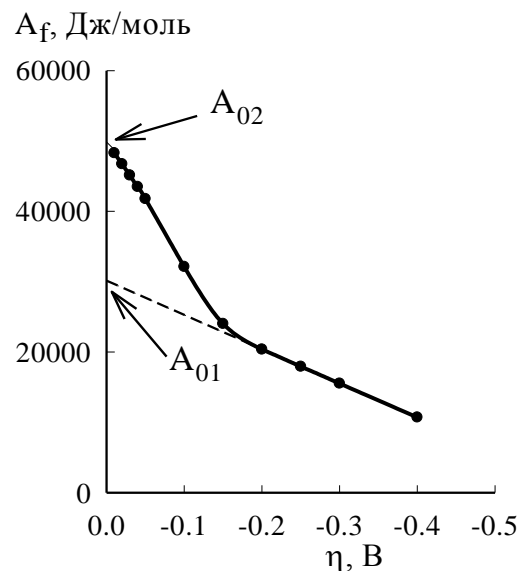


Рис. 7. Залежність фактичної енергії активації стадійної електрохімічної реакції від поляризації у випадку зміни природи лімітуючої стадії;

$i_2^0 / i_1^0 = 0,01$; $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$; $T = 298$ К; $A_{01} = 30000$ Дж/моль, $A_{02} = 50000$ Дж/моль

Шостий розділ дисертації присвячений вивченню закономірностей стадійної реакції електроосадження заліза з розчинів сполук Fe(III). Використаний цитратно-хлоридний електроліт мав наступний базовий склад (моль/дм³): 0,05 FeCl₃, 0,2 Na₃Cit, 0,5 H₃BO₃, 0,5 NaCl. Розрахунки рівноважних концентрацій частинок показали, що у такому розчині в широкому інтервалі рН (3÷6,5) практично всі іони Fe⁺³ знаходяться у формі комплексної частинки [FeCit]⁰.

З отриманих стаціонарних парціальних поляризаційних кривих випливає, що електроосадження заліза відбувається при електродних потенціалах, негативніших $\approx -0,9$ В, коли неповний розряд іонів Fe(III) вже перебігає на граничному струмі (рис. 8). В експериментах з перемішуванням електроліту доведено дифузійний характер граничного струму реакції Fe(III) \rightarrow Fe(II). У той же час, інтенсифікація конвективного масоперенесення призводить до зниження швидкості електроосадження заліза, що узгоджується з розвинутими у роботі теоретичними положеннями.

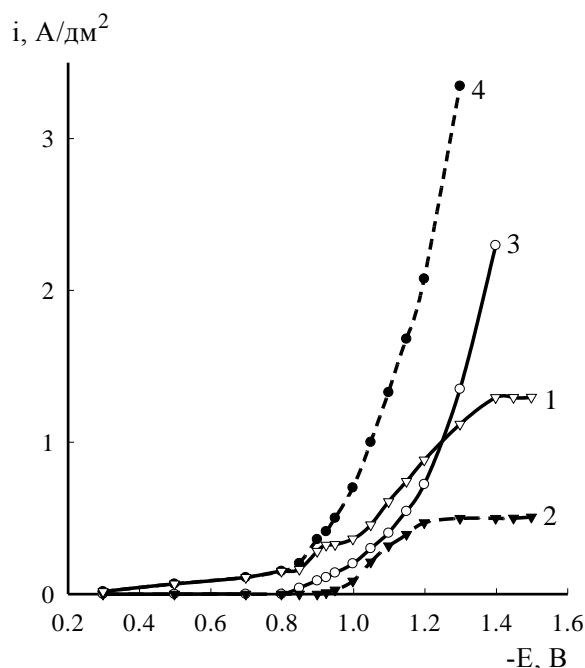
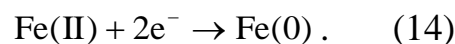


Рис. 8. Стаціонарні парціальні поляризаційні криві електрохімічних реакцій (1) $\text{Fe(III)} + e^- \rightarrow \text{Fe(II)}$; (2) $\text{Fe(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe(0)}$, (3) $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ та сумарна крива (4). Склад електроліту наведений у тексті; рН 5,0; $T = 298 \text{ K}$

Таким чином, електроосадження заліза протікає ступінчасто з утворенням відносно стабільних інтермедіатів – комплексних іонів Fe(II) :



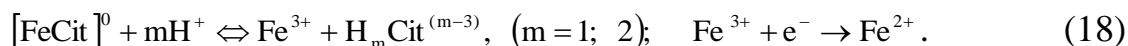
Умова матеріального балансу за інтермедіатами має вигляд:

$$\frac{i_{\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}}}{F} = \frac{i_{\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}}}{2F} + v, \quad (15)$$

де v – потік іонів Fe(II) від поверхні електрода в об'єм електроліту.

Показано, що $v \geq 0$, тобто виконується умова $2i_{\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}} \geq i_{\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}}$; це значить, що не всі іони Fe(II) , утворені на першій стадії розряду, беруть участь у наступній стадії, частково вони дифундують у розчин.

Кінетичні закономірності реакції (13) були досліджені методом циклічної вольтамперометрії на графітовому електроді. Доведено, що цей процес відбувається необоротно і підкорюється рівнянню Делахея. Знайдені не цілі порядки електрохімічної реакції по H^+ і Fe^{3+} (0,35 та 0,74, відповідно), встановлена залежність уявної стандартної константи швидкості від рН та вплив передісторії і стану поверхні електрода на висоту вольтамперограм (ВАГ) вказують на те, що необоротній електрохімічній реакції (13) передують деякі гетерогенні реакції (в тому числі, напевне, процеси адсорбції депольоризатора), а також на те, що реакція протікає одночасно за паралельними маршрутами, в яких можуть брати участь протони, наприклад:



Для дослідження кінетики парціального процесу електроосадження заліза використовували метод лінійної стріпінгової вольтамперометрії (різновид інверсійної вольтамперометрії). Для цього здійснювали осадження заліза на графітовому електроді протягом фіксованого проміжку часу, а потім після заміни електроліту на фоновий (що не містить іони Феруму), електрохімічно розчиняли осад, скануючи потенціал в анодному напрямі. Масу осадженого заліза визначали за кількістю електрики, витраченої на його анодне розчинення.

На підставі отриманих ВАГ (окремі криві див. на рис. 9), були визначені порядки реакції з Fe(III) , Na_3Cit та H^+ на початковій (експоненційній) ділянці ВАГ і на ділянці граничного струму. Ці дані у сукупності з результатами аналізу впливу різних чинників на розраховані рівноважні концентрації комплексів

Fe(II) у розчині дозволили зробити висновок про те, що електроактивною частинкою є гідроксокомплекс $[\text{FeOH}]^+$.

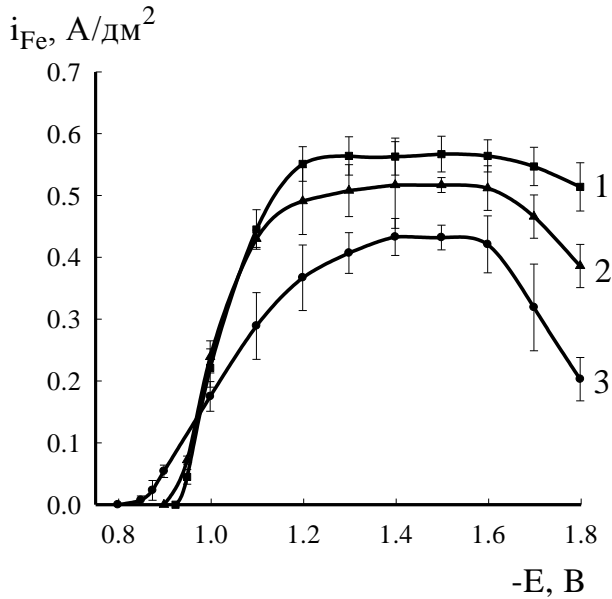
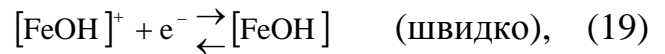


Рис. 9. Стаціонарні парціальні поляризаційні криві електрохімічної реакції $\text{Fe(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe(0)}$ при різних значеннях рН: 3,5 (1), 4,0 (2), 5,0 (3)

Для визначення природи лімітуючої стадії шляхом обробки експоненційних ділянок ВАГ у тафелевських координатах були розраховані позірні коефіцієнти перенесення катодного і анодного процесів, що дорівнюють відповідно $\alpha = 1,1$ і $\beta = 0,8$. Оскільки $\beta/\alpha < 1$, то згідно з відомими критеріями стадійності уповільненим є перенесення другого електрона в катодній напівреакції. Запропонована наступна реакційна схема електрохімічного процесу осадження заліза з цитратно-хлоридного електроліту:



Очевидно, що при достатньо негативних потенціалах за рахунок реакції електровиділення водню, що відбувається на катоді спільно з відновленням іонів Феруму, можливе локальне зростання pH_s і утворення малорозчинного гідроксиду Fe(III), який блокує електродну поверхню. На певній ділянці потенціалів ефект гальмування електродної реакції приблизно компенсує прискорювальну дію електричного поля, що і призводить до утворення площинки позірного граничного струму на парціальних ВАГ осадження заліза.

Аналіз залежностей формальних енергій активації, що були визначені експериментально для реакцій розряду Fe(III) до Fe(II) та Fe(II) до Fe(0), від потенціалу електрода підтвердив розвинуті уявлення про механізм стадійної реакції електроосадження заліза.

У роботі встановлений вплив різноманітних факторів на вихід за струмом заліза та зовнішній вигляд одержуваних осадів. Показано, що електроосадження доцільно виконувати з електроліту вказаного вище базового складу при рН 5, катодній густині струму $1,5 \div 2 \text{ A/dm}^2$ і температурі 298 К. За цих умов досягається максимальний ВС $\approx 40\%$ і утворюються напівблискучі, компактні осади товщиною $1,0 \div 1,2 \text{ мкм}$. Ці покриття можна застосовувати як проміжні шари при гальванообробленні сплавів цинку, легких металів, чавуну та ін.

Потужним чинником впливу на кінетику електроосадження може стати введення в електроліт деяких синтетичних водорозчинних полімерів або олігомерів. Так, показано, що добавка до електроліту полігексаметиленгуанідину гідрохлориду (ПГ) (середня молекулярна маса 1000) суттєво впливає на швидкість електроосадження металу, особливо це проявляється на ділянці площинки позірного граничного струму. Останнє може бути пов'язане з впливом ПГ на структуру і дисперсність гідроксиду, який формується в приелектродному шарі.

Дійсно, з результатів турбідиметричних досліджень випливає, що за певних концентрацій ПГ у розчині (10^{-6} М) спостерігається підвищення агрегативної стійкості гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$, і, відповідно, послаблення блокування поверхні катода частинками малорозчинної фази та зростання густини струму осадження на ділянці плато i_{Fe} , E – кривої.

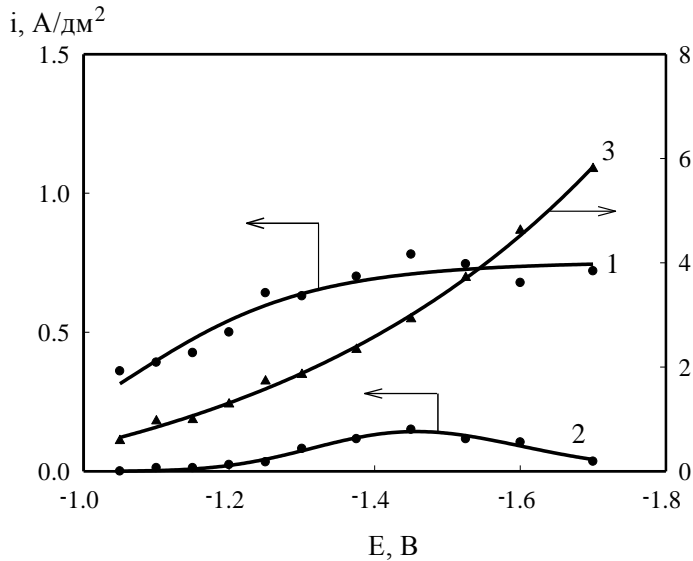
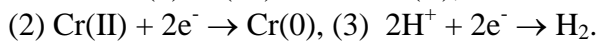
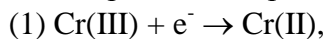


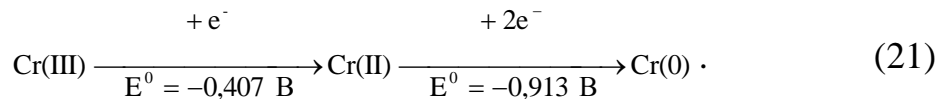
Рис. 10. Стаціонарні парціальні поляризаційні криві електрохімічних реакцій:



Склад електроліту (моль/дм³): 0,2 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, 0,4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,5 М H_3BO_3 , 1,0 М Na_2SO_4 ; рН 2,5; температура 298 К

У цьому розділі розглядаються закономірності стадійного процесу електроосадження хрому з електролітів на основі сполук $\text{Cr}(\text{III})$. Оскільки цей процес у водних розчинах завжди супроводжується спільним протіканням електровиділення водню, то вихід за струмом реакції осадження хрому, зазвичай, не перевищує 20÷30% (для форміатних електролітів) і 2÷7% (для оксалатних електролітів). У зв'язку з цим для вивчення кінетики використовували метод парціальних поляризаційних кривих (рис. 10).

Електроосадження хрому у досліджуваних розчинах протікає ступінчасто за наступною схемою:



Унаслідок великої різниці значень стандартних потенціалів $E_{\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{II})}^0$ і $E_{\text{Cr}(\text{II})/\text{Cr}(\text{0})}^0$ розряд іонів $\text{Cr}(\text{II})$ починається при таких потенціалах, коли густина струму реакції електровідновлення $\text{Cr}(\text{III})$ вже наближається до граничної дифузійної. Певна частка іонів $\text{Cr}(\text{II})$ з деякою швидкістю (v) може дифундувати в об'єм електроліту, тоді буде справедливим рівняння:

$$\frac{i_1}{F} = \frac{i_2}{2F} + v, \quad (22)$$

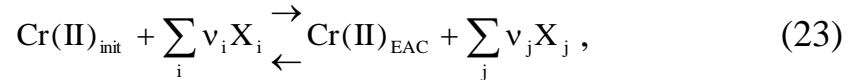
де i_1 та i_2 – парціальні густини струму реакцій електровідновлення $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{II})$ та $\text{Cr}(\text{II})$ до $\text{Cr}(\text{0})$, відповідно.

Для всієї дослідженої ділянки потенціалів виконується нерівність $i_2 < 2i_1$, тобто $v > 0$. Це значить, що для процесу осадження хрому притаманне часткове дифузійне перенесення інтермедіатів – іонів $\text{Cr}(\text{II})$ – від електродної поверхні в об'єм розчину.

Підвищення концентрації мурашиної або щавлевої кислоти призводить до певного гальмування процесу електроосадження металу (зсув експоненцій-

ної ділянки i_2 , E-кривої у бік більш негативних потенціалів). При зростанні рН у форміатному електроліті швидкість електрохімічної реакції осадження хрому зростає, а у оксалатному – знижується. Ці факти дозволяють припустити, що механізм процесу ускладнений певними хімічними стадіями. Отже, кінетичні рівняння, виведені у попередніх розділах дисертації, потребують адаптації з метою урахування особливостей складного механізму осадження хрому.

При виведенні рівнянь поляризаційної кривої, які б адекватно описували кінетику процесу осадження хрому, було припущено, що стадії розряду іонів Cr(II) може передувати швидка хімічна реакція, в якій утворюється електроактивна форма комплексу (ЕАК) Cr(II)_{ЕАК}:



де Cr(II)_{init} – продукти попередньої реакції неповного електровідновлення іонів Cr(III); X_{i(j)} – можливі учасники реакції утворення ЕАК (органічні ліганди, іони H⁺, OH⁻, молекули розчинника і т.п.).

Тоді концентрація ЕАК (C_S) пов'язана з концентрацією Cr(II)_{init} (C_{S,init}) наступним співвідношенням:

$$C_S = K_{\text{eq}} C_{S,\text{init}} \cdot \frac{\prod_i C_{\text{X}_i}^{\nu_i}}{\prod_j C_{\text{X}_j}^{\nu_j}} = K_{\text{eq}} C_{S,\text{init}} \cdot \prod_{i,j} C_{i,j}^{\nu_{i,j}}, \quad (24)$$

де K_{eq} – константа рівноваги реакції (23); $\prod_{i,j} C_{i,j}^{\nu_{i,j}} = \frac{\prod_i C_{\text{X}_i}^{\nu_i}}{\prod_j C_{\text{X}_j}^{\nu_j}}$ – співмножник, який враховує добуток рівноважних концентрацій реагентів X_{i(j)}.

Після певних перетворень отримане рівняння поляризаційної кривої:

$$\ln \frac{i_2}{2i_1 - i_2} = \ln \frac{k'_2 \prod_{i,j} C_{i,j}^{\nu_{i,j}}}{k_D} - \frac{\alpha_2 F}{RT} (E - E_2^0). \quad (25)$$

де k'₂ = k₂K_{eq} – ефективна константа швидкості; k₂ і α₂ – відповідні константа швидкості і коефіцієнт перенесення реакції розряду іонів Cr(II) до Cr(0); k_D = D/δ – ефективний коефіцієнт масоперенесення.

Якщо припустити, що реакція неповного електровідновлення Cr(III) до Cr(II) підкорюється рівнянням змішаної кінетики, то можна вивести наступне рівняння для i₂, перевагою якого є те, що воно не містить величини i₁:

$$i_2 = \frac{2Fk_1 k'_2 k_D C_{\text{Cr(III)}} \prod_{i,j} C_{i,j}^{\nu_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_1 F}{RT} (E - E_1^0)\right] \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT} (E - E_2^0)\right]}{\left(k_D + k_1 \exp\left[-\frac{\alpha_1 F}{RT} (E - E_1^0)\right]\right) \cdot \left(k'_2 \prod_{i,j} C_{i,j}^{\nu_{i,j}} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT} (E - E_2^0)\right] + k_D\right)}. \quad (26)$$

Для кінетики процесу осадження хрому на обертовому дисковому електроді (ОДЕ), отримане рівняння:

$$i_2 = \frac{A \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} \cdot \omega^{1/2}}{B \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} + \omega^{1/2}} \quad (27)$$

де ω – кутова швидкість обертання; $A = 2Fk'_2 C_{Cr(III)} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E - E_2^0)\right]$;
 $B = 1,61k'_2 D^{-2/3} v_k^{1/6} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E - E_2^0)\right]$; v_k – кінематична в'язкість розчину.

Для дослідження впливу швидкості обертання електрода на кінетику процесу електроосадження хрому запропоновано використовувати вираз, який впливає у результаті логарифмування та наступного диференціювання (27):

$$\left(\frac{\partial \ln i_2}{\partial \ln \omega}\right)_{A,B} = \frac{1}{2} - \frac{\omega^{1/2}}{2(B \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} + \omega^{1/2})} + \left(\frac{1}{\prod C_{i,j}^{v_{i,j}}} - \frac{B}{B \prod C_{i,j}^{v_{i,j}} + \omega^{1/2}}\right) \frac{\partial \prod C_{i,j}^{v_{i,j}}}{\partial \ln \omega} \quad (28)$$

Аналіз отриманих рівнянь та співставлення їх з експериментальними даними показали, що запропоновані математичні моделі адекватно описують кінетику стадійного електроосадження хрому як на стаціонарному електроді, так і на ОДЕ.

Кінетичні параметри реакції розряду іонів Cr(II) визначали шляхом лінеаризації дослідних даних у координатах $\ln \frac{i_2}{2i_1 - i_2}$, E згідно з рівнянням (25)

(табл. 2). Зазначимо, що знайти значення множника $\prod C_{i,j}^{v_{i,j}}$ складно, оскільки вичерпна кількісна інформація про склад приелектродного шару зазвичай відсутня. Тому розраховували значення коефіцієнта $\tilde{k}_2 = k'_2 \prod C_{i,j}^{v_{i,j}}$.

Таблиця 2

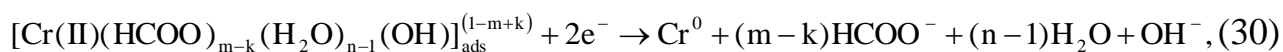
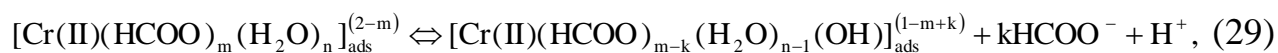
Кінетичні параметри реакції розряду іонів Cr(II) при 298 К

| Органічний ліганд і його концентрація, моль/дм ³ | рН | Кінетичні параметри | |
|-------------------------------------------------------------|-----|---------------------|---------------------------------|
| | | α_2 | $\tilde{k}_2 \cdot 10^6$, см/с |
| H ₂ C ₂ O ₄ – 0,2 | 2,5 | 0,32 | 0,55 |
| H ₂ C ₂ O ₄ – 0,4 | 2,5 | 0,28 | 0,38 |
| H ₂ C ₂ O ₄ – 0,4 | 3,0 | 0,37 | 0,09 |
| HCOOH – 0,2 | 2,5 | 0,28 | 20,06 |
| HCOOH – 0,4 | 2,5 | 0,23 | 11,90 |
| HCOOH – 0,4 | 3,0 | 0,38 | 38,16 |

Коефіцієнт \tilde{k}_2 розрахований для стандартного потенціалу $E^\circ = -0,913$ В реакції $Cr^{+2} + 2e^- \Leftrightarrow Cr^0$. Всі електроліти містять також (моль/дм³): 0,2 KCr(SO₄)₂; 0,5 H₃BO₃; 1,0 Na₂SO₄

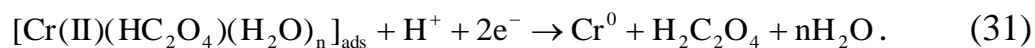
Комплексний аналіз отриманих кінетичних даних дозволив запропонувати реакційні схеми процесів електроосадження хрому з розчинів солей Cr(III).

У форміатному електроліті як ЕАК напевне виступають гідроксокомплекс Cr(II), що утворюються на поверхні електрода в результаті дисоціації внутрішньосферно координуваних молекул води:



де $m = 1, 2$; $k = 0, 1, 2$; $n = 1, 2, \dots$

При електроосадженні хрому з оксалатного електроліту електроактивними можуть бути відповідні оксалатні комплекси, при безпосередньому розряді яких і відбувається утворення на катоді металевого осаду:



Парціальні поляризаційні криві осадження хрому i_2, E мають вигляд хвиль струму з максимумом. Виникнення піків струму на i_2, E - кривих не впливає із запропонованої реакційної схеми і не описується безпосередньо запропонованими кінетичними рівняннями. Аналіз літературних і експериментальних даних дозволив зробити висновок про те, що ці піки пов'язані з утворенням в приелектродному шарі фази малорозчинних гідроксидних сполук Cr(III), які можуть блокувати електродну поверхню.

З метою інтерпретації результатів дослідження кінетики реакції електроосадження хрому з розчинів солей Cr(III) на засадах теорії узагальнених змінних була розроблена універсальна система безрозмірних комплексів, що дозволяє описати кінетику стадійної реакції осадження металу за участю стабільних інтермедіатів на обертовому дисковому електроді. Ця система включає 14 безрозмірних комплексів. У роботі проаналізований фізичний зміст кожного з них і обговорені критеріальні залежності, отримані на підставі дослідних даних. Результати виконаного аналізу підтверджують висновок про відмінності у кінетиці і механізмі електроосадження хрому з оксалатних і форміатних електролітів.

У роботі уперше досліджено вплив добавок водорозчинних синтетичних полімерів на закономірності осадження хрому з форміатного електроліту хромування та на властивості утворюваних покриттів. Зокрема показано, що введення добавки полівінілпіролідону (середня молекулярна маса $3 \cdot 10^6$) сприяє швидкій агрегації частинок гідрозолу Cr(OH)₃ у приелектродному шарі. В умовах електроосадження хрому це перешкоджає включенню неметалічної фази у склад осаду і є причиною стабілізації виходу за струмом хрому і покращенню зовнішнього вигляду покриттів. В результаті стає можливим отримання товстшарових осадів хрому з високою захисною здатністю.

Розглянуто закономірності осадження хрому з електроліту на основі солей Cr(III) в умовах імпульсного електролізу. Встановлено, що залежність виходу за струмом від шпаруватості імпульсів струму (Q) має екстремальний характер з максимумом. Показано, що використання імпульсного струму приводить до суттєвого покращення зовнішнього вигляду осадів і стабілізації виходу за струмом протягом декількох годин електролізу, що дозволяє осаджувати Cr-покриття товщиною декілька десятків мікрометрів. Встановлені залежності можуть бути несуперечливо витлумачені з позицій запропонованого механізму осадження хрому. Так, слід брати до уваги два чинники, що діють одночасно при використанні імпульсного струму: послаблення гідроксоутворення у приелектродному шарі і підсилення часткового дифузійного перенесення інтерме-

діатів в об'єм розчину протягом паузи. Перший з них приводить до пришвидшення реакції осадження хрому, а другий – напроти, до її гальмування. Отже, найбільш сприятливі умови осадження (з точки зору досягнення найбільшого виходу за струмом і задовільної якості осадів) будуть реалізовуватися при цілком визначених тривалостях імпульсу і паузи.

Восьмий розділ присвячено дослідженню закономірностей електроосадження сплаву хром-карбон з електролітів на основі сполук Cr(III). Численні літературні дані свідчать, що з електролітів на основі солей Cr(III), що містять органічні компоненти, як правило, осаджується не "чистий" хром, а його сплав з Карбоном. Кінетика та механізм спільного осадження Cr-C покриттів практично не вивчені. Зазначимо, що у попередньому розділі розглядалися електроліти, з яких утворюються осади з невеликим вмістом Карбону (не більше 1%), і у першому наближенні процесом включення Карбону можна було знехтувати.

Покриття, осаджені з електроліту складу (моль/дм³): 0,5 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, 0,5 HCOOH, 0,5 CO(NH₂)₂, 0,15 Al₂(SO₄)₃·18H₂O, 0,3 Na₂SO₄, 0,5 H₃BO₃ і 3,47·10⁻⁴ (тобто 0,1 г/дм³) додецилсульфату натрію, містять значну кількість Карбону, який достатньо рівномірно розподілений по товщині покриття (рис. 11).

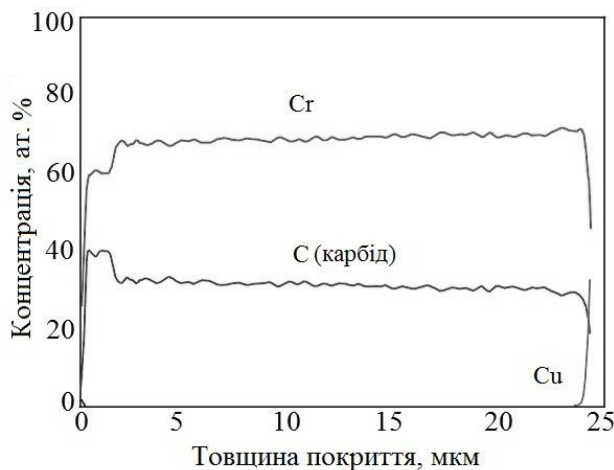


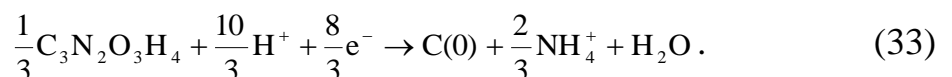
Рис. 11. Залежність елементного вмісту від товщини осаду, отримані методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Заданими рентгенівської фотоелектронної спектроскопії Карбон у гальванічному осаді знаходиться у карбідній формі. Аналіз літературних даних щодо особливостей хімічного зв'язку в карбідах хрому дозволяє припустити, що ступені окиснення компонентів сплаву можна вважати рівними нулю. Таким чином, імовірний перехід Карбону в сплав напевне відбувається в результаті відновлювальної деструкції органічних компонентів електроліту.

З комплексного аналізу отриманих експериментальних даних випливає, що скласти несуперечливий електричний і матеріальний баланс процесу вдається лише за умови припущення про те, що як карбамід, так і мурашина кислота виступають реагентами в процесі співосадження Карбону в сплав Cr-C. З літературних джерел відомо, що в електроліті, який містить одночасно мурашину кислоту і карбамід, можливе утворення N,N'-диформілкарбаміду, що формується при хімічній взаємодії:



Тоді співосадження Карбону з хромом могло б відбуватися в результаті наступної електрохімічної реакції:



Запис рівняння (33) ґрунтується на імпліцитному припущенні про те, що у молекулі $C_3N_2O_3H_4$ повному розряду піддаються всі три атоми Карбону (які "походять" як з молекул мурашиної кислоти, так і з молекули карбаміду).

Однак, запропонована реакційна схема (33) не дозволила пояснити весь комплекс отриманих експериментальних даних. Так, встановлено, що вміст Карбону в покритті практично не залежить від вмісту флуорид-іонів в електроліті, температури, тривалості електролізу і лише несуттєво зростає при зниженні густини струму і зростанні рН, хоча всі перелічені фактори суттєво впливають на кінетику парціального процесу осадження хрому (рис. 12).

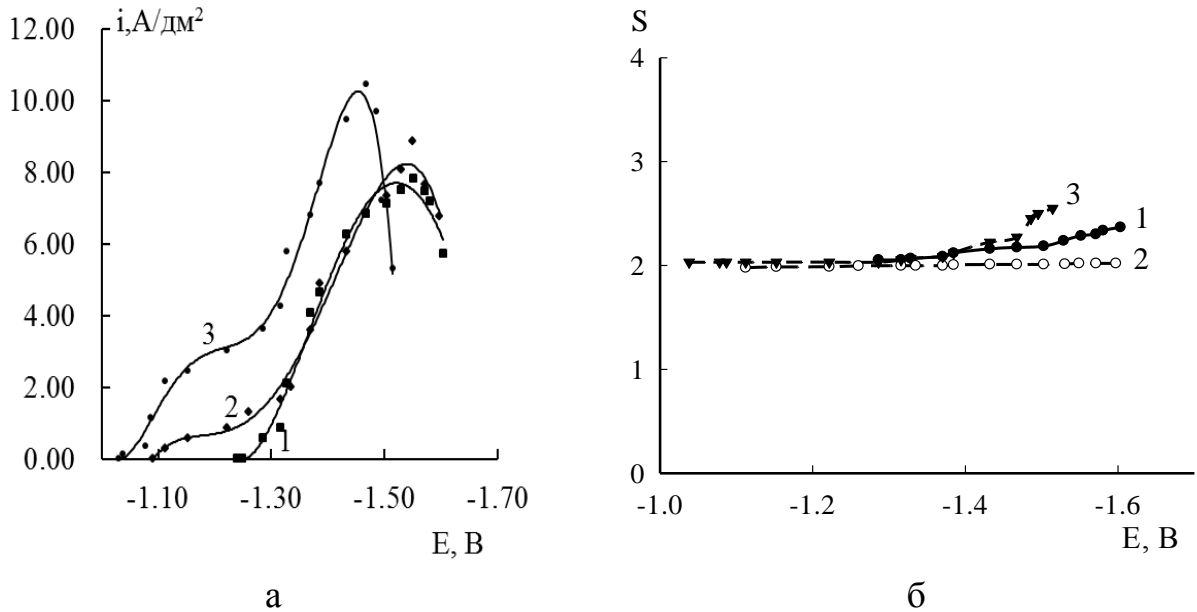


Рис. 12. Парціальні поляризаційні криві осадження хрому (а) і залежність коефіцієнта розділення від електродного потенціалу (б).

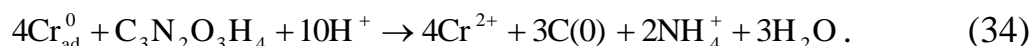
Склад електроліту (моль/дм³): 0,5 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, 0,5 H_3BO_3 , 0,15 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0,3 Na_2SO_4 , 0,5 $CO(NH_2)_2$, 0,5 $HCOOH$, $3,47 \cdot 10^{-4}$ $C_{12}H_{25}SO_4Na$; рН 1,5 (1) і (3), 1,7 (2); температура 308 К; (3) електроліт додатково містить 0,4 М NaF

Відзначимо, що хоча при зміні електродного потенціалу кінетика осадження хрому зазнає істотних змін і відповідні парціальні поляризаційні криві мають досить складний вигляд, але коефіцієнт розділення реакцій впровадження Хрому і Карбону в осад, що обраховувався за формулою $s = \frac{w_{Cr}/w_C}{C_{Cr(III)}/C_C}$ (де w_{Cr} і w_C – мольні частки Хрому і Карбону в покритті; $C_{Cr(III)}$ і C_C – молярні концентрації іонів Cr(III) і Карбону (сума молярних концентрацій карбаміду і мурашиної кислоти) в електроліті, відповідно), при цьому практично не змінюється.

Такі результати свідчать про те, що парціальна i, E – крива гіпотетичного фарадеївського процесу осадження "карбідного" Карбону відповідно до (33) з певної причини відтворює хід поляризаційної кривої осадження хрому на усіх ділянках останньої. Іншими словами, швидкість реакції співосадження Карбону у сплав однозначно визначається швидкістю осадження хрому.

Отримані дані можна пояснити, припустивши, що реакція деструкції органічних сполук, що приводить до включення Карбону в сплав Cr-C, не є безпосередньо *електрохімічною* стадією. Напевне, утворення Карбону при форму-

ванні хром-карбонowego осаду може відбуватися в результаті того, що *частка* активних ад-атомів хрому, що утворилися в результаті розряду іонів Cr(II), *хімічно* взаємодіє з Карбоном, що міститься в адсорбованій на поверхні катода частинці $C_3N_2O_3H_4$:



З позиції запропонованого механізму швидкість впровадження "карбідного" Карбону в осад буде визначатися, головним чином, ступенем заповнення поверхні катода адсорбованими органічними частинками, а також концентрацією ад-атомів хрому. У такому випадку швидкість співосадження Карбону залежить від швидкості утворення ад-атомів металу (тобто від величини i_2) і не повинна *безпосередньо* залежати від потенціалу електрода, а також від об'ємного значення рН, присутності флуорид-іонів в розчині та ін., що добре узгоджується з експериментальними даними.

Встановлено, що вихід за струмом сплаву Cr-C при осадженні з електроліту, що містить мурашину кислоту та карбамід, зростає при підвищенні густини струму і рН розчину, а також при зниженні температури. Із електроліту зазначеного вище складу при рН 1,5, температурі 308 К і густині струму 35 А/дм² осаджуються високоякісні блискучі хром-карбоніві покриття із виходом за струмом сплаву ~38% і швидкістю осадження ~1,5 мкм/хв.

Суттєвою перевагою запропонованого електроліту від відомих прототипів є те, що вихід за струмом сплаву хром-карбон практично не змінюється у часі, що дозволяє одержувати високоякісні Cr-C покриття з товщиною декілька сотень мікрометрів. При цьому тривалість електролізу практично не впливає ані на зовнішній вигляд осадів, ані на їх хімічний склад.

Встановлено, що при використанні для приготування електроліту основного сульфату хрому(III) (Cr(OH)SO₄ – хромового дубителя) замість сульфату хрому(III) спостерігається зсув парціальної i_2, E – кривої електроосадження металу у бік більш позитивних значень потенціалу. Можна припустити, що в електролітах на основі хромового дубителя певна надлишкова кількість гідроксид-іонів у внутрішній сфері комплексних іонів Cr(III) вивільняється при розряді останніх, що призводить до додаткового підвищення рН_s у приелектродному шарі (у порівнянні з електролітами на основі сульфату хрому(III)) навіть при одному і тому ж об'ємному значенні рН. Тоді у рамках запропонованої концепції про каталітичну дію OH⁻ іонів на процес розряду Cr(II) стає зрозумілим встановлений ефект пришвидшення процесу осадження хрому. Як результат, у розчині на основі хромового дубителя осадження протікає з відносно високим виходом за струмом, починаючи з густини струму ~10 А/дм², що менше, ніж у випадку електроліту на основі сульфату хрому(III) (~20÷25 А/дм²). У свою чергу, це приводить до підвищення покривельної здатності електроліту.

З використанням методу малокутової рентгенівської дифракції показано, що структура Cr-C осадів являє собою аморфну хром-карбоніву матрицю з включеннями нанокристалітів чистого хрому та його карбиду Cr₂₃C₆ (розмір областей неоднорідностей в наноструктурі ~3÷5 нм). Гальванічні хром-карбоніві покриття відрізняються від "традиційного" хрому підвищеною зносостійкістю та меншим коефіцієнтом тертя. Встановлено, що використання імпульсного

струму для осадження сплаву Cr-C за певних умов електролізу дозволяє підвищити вихід за струмом і мікротвердість осадів і покращити їх триботехнічні характеристики.

У дев'ятому розділі узагальнені результати теоретичного моделювання і експериментального вивчення кінетики стадійних електрохімічних процесів осадження металів за участю стабільних інтермедіатів. Обговорені основні особливості кінетики процесів такого типу та наведені рекомендації щодо цілеспрямованого впливу деяких чинників (гідродинамічний режим розчину, наявність полімерних добавок, нестационарні струмові режими, тощо) на швидкість осадження і властивості одержуваних покриттів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана важлива наукова проблема розвитку теорії стадійних електрохімічних реакцій і встановлення основних чинників прогнозованого впливу на процеси електроосадження металів за участю стабільних інтермедіатів. Дисертаційна робота розширює теоретичні уявлення щодо кінетики і механізму стадійних електрохімічних реакцій і сприяє розв'язанню актуальної проблеми раціональної організації процесів одержання металопокриттів з комплексом прогнозованих властивостей.

1. Розроблені і всебічно проаналізовані кінетичні моделі стадійних електрохімічних реакцій з можливим перенесенням стабільних інтермедіатів в об'єм електроліту, що дозволило виявити умови, за яких частка переносуваних дифузним потоком інтермедіатів перестає бути нехтовно малою величиною. Виконано аналіз впливу різноманітних чинників на швидкості окремих ступенів реакції, на підставі якого показано, що у низці випадків швидкість другої стадії реакції зменшується при інтенсифікації перемішування розчину.

2. З використанням теорії узагальнених змінних встановлені форми безрозмірних комплексів для електрохімічних реакцій, що описуються рівняннями моделей Батлера-Фольмера і Маркуса-Хаша-Чидсі; аналітичним методом і шляхом чисельного моделювання виведені і проаналізовані кількісні взаємозв'язки між цими комплексами. У результаті отримано зручне для практичного використання рівняння залежності константи швидкості електрохімічної реакції від поляризації і енергії реорганізації у безрозмірних комплексних координатах.

3. Встановлені кількісні взаємозв'язки між ідеальною, реальною та формальною (що визначається за сталого потенціалу відносно довільно обраного електрода порівняння) енергіями активації. Теоретично обґрунтовані основні положення температурно-кінетичного методу дослідження електродних процесів для випадків застосування величин реальної і формальної енергій активації.

4. Показано, що в умовах суттєвого віддалення від рівноваги фактична енергія активації сумарного електродного процесу дорівнює зваженій арифметичній середній величині істинних енергій активації стадій. Запропоновано новий критерій стадійності електродних процесів, заснований на аналізі залежностей фактичної енергії активації від поляризації або потенціалу.

5. Встановлено, що електроосадження заліза у цитратно-хлоридному електроліті на основі Fe(III) протікає ступінчасто через дві необоротні стадії з

утворенням стабільних інтермедіатів – іонів Fe(II), які частково переносяться дифузійним потоком у об'єм електроліту. Показано, що осадження заліза здійснюється у результаті розряду інтермедіатів – гідроксокомплексів Fe(II).

6. На підставі виведених рівнянь поляризаційної кривої для стадійного процесу електровідновлення іонів Cr(III) визначені кінетичні параметри реакції розряду стабільних інтермедіатів – іонів Cr(II) у форміатних і оксалатних електролітах та запропоновані реакційні схеми процесів.

7. В рамках теорій подібності і аналізу розмірностей отримана універсальна система безрозмірних комплексів, що дозволяє описати кінетику стадійної реакції електроосадження металу з участю стабільних інтермедіатів на оборотному дисковому електроді. Запропонована кінетична модель використана для інтерпретації результатів дослідження реакції електроосадження хрому з оксалатних та форміатних розчинів солей Cr(III).

8. Показана можливість суттєвого покращення параметрів електроосадження хрому та заліза при введенні у електроліти деяких водорозчинних синтетичних полімерів, а також при імпульсному електролізі, що забезпечується цілеспрямованим впливом на склад і колоїдно-хімічні характеристики приелектродного шару у ході електролізу.

9. Встановлені кінетичні закономірності електроосадження сплаву хром-карбон (~9÷10 мас. % Карбону у карбідній формі) з електроліту на основі солей Cr(III), який містить у якості органічних добавок карбамід і мурашину кислоту, і показано, що включення Карбону відбувається за механізмом хімічної взаємодії високоактивних ад-атомів хрому з адсорбованими органічними молекулами.

10. Запропоновано електроліт на основі Cr(III), що містить $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ і HCOOH , з якого можливе осадження високоякісних нанокристалічних (з розміром нанокристалітів приблизно 3÷5 нм) покриттів сплавом Cr-C з товщиною декілька сотень мікрометрів. За певних режимів вихід за струмом сплаву складає близько 38%, а швидкість осадження ~1,5 мкм/хв.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бутырина Т.Е. Электроосаждение хрома из электролитов на основе оксалатных комплексов Cr(III) / Т.Е. Бутырина, **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – № 1. – С. 21-24. (*Особистий внесок здобувача: планування і виконання експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті*).

2. 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. (*Планування і виконання експерименту з дослідження кінетики електроосадження хрому, розробка математичної моделі та механізму електрохімічних процесів електроосадження хрому, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті*).

3. Данилов Ф.И. Электроосаждение железа из электролитов на основе комплексных ионов Fe(III) / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, А.В. Убийконов // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 6. – С. 109-112. (*Ідея виконання роботи, участь у плануванні і виконанні експерименту з дослідження впливу різно-*

манітних чинників на електроосадження заліза з розчинів сполук $Fe(III)$, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

4. Данилов Ф.И. Электроосаждение коррозионно-стойких железных покрытий из электролитов на основе комплексных ионов $Fe(+3)$ / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Спец. випуск № 3 "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". – Том 2. – С. 510-513. (Планування і виконання експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

5. Данилов Ф. Особливості кінетики багатостадійного розряду іонів при електроосаженні металів / Ф. Данилов, **В. Проценко** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42, частина 1. – С. 8-10. (Здобувачеві належить ідея та теоретичні положення, викладені у статті, критичний аналіз літератури, формулювання висновків з роботи, підготовка рукопису статті).

6. Убийконь О. Вольтамперометричне дослідження реакції неповного відновлення іонів $Fe(III)$ у хлоридних цитратних розчинах на графітовому електроді / О. Убийконь, **В. Проценко** // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2002. – Вип. 42, частина 2. – С. 36-38. (Планування і виконання експерименту з вивчення реакції електровідновлення іонів тривалентного феруму на графітовому електроді, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

7. Данилов Ф.И. Электровосстановление цитратных комплексов трехвалентного железа на графитовом электроде / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 2. – С. 118-122. (Планування і виконання експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

8. Вольтамперометрическое изучение электроосаждения железа из водных растворов цитратных комплексов $Fe(III)$ / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь, О.В. Кравцов // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 3. – С. 134-136. (Ідея виконання роботи, планування і виконання експерименту з дослідження стадійного процесу електроосадження заліза з цитратних розчинів, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті до публікації).

9. **Проценко В.С.** Влияние полигуанидина на электроосаждение железа из электролита на основе цитратных комплексов $Fe(III)$ / **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 5. – С. 163-165. (Участь у плануванні і виконанні експерименту, обговорення, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

10. Данилов Ф.И. Стадийные электрохимические реакции с переносом интермедиатов между приэлектродным слоем и объемом раствора. Анализ кинетической модели и компьютерное моделирование / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко** // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 3-13. (Ідея роботи, побудова математичних моделей, розробка та реалізація на ЕОМ комп'ютерних алгоритмів, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису).

11. Данилов Ф.И. Стадийные электрохимические реакции с переносом интермедиатов между приэлектродным слоем и объемом раствора. Накопление интермедиатов и перераспределение тока между стадиями в ходе электролиза / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко** // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 513-517. (Ідея роботи, побудова математичних моделей, розробка та реалізація комп'ютерних

алгоритмів, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису статті).

12. Електроосадження хрому з розчинів тривалентних сполук хрому з добавками водорозчинних синтетичних поліелектролітів / Ф. Данилов, **В. Проценко**, Т. Бутиріна, О. Васильєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – Спец. випуск № 4. – Т. 2. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". – С. 675-678. (Планування і виконання експерименту з вивчення впливу добавок синтетичних водорозчинних полімерів на електроосадження хрому з розчинів сполук Cr(III), узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

13. **Проценко В.С.** Использование теории обобщенных переменных в электрохимической кинетике. Моделирование уравнений теории замедленного разряда / **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 116-120. (Здобувачеві належить ідея застосування теорії узагальнених змінних в електрохімічній кінетиці, побудова математичних моделей, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису статті).

14. **Проценко В.С.** Стадийные электрохимические реакции с переносом интермедиатов между приэлектродным слоем и объемом раствора. Анализ кинетики с использованием метода обобщенных переменных (теории подобия) / **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 121-125. (Ідея застосування теорії узагальнених змінних в електрохімічній кінетиці, розробка математичних моделей, розробка та реалізація комп'ютерних алгоритмів, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису).

15. Электроосаждение железа из электролита на основе цитратных комплексов Fe (III) с добавками водорастворимых полимеров / **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь, А.М. Шор, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 2. – С. 164-167. (Планування і виконання експерименту з дослідження впливу водорозчинних полімерів на закономірності електроосадження заліза, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

16. **Проценко В.С.** Использование теорий анализа размерностей и подобия для описания кинетики электрохимических процессов / **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // Украинский химический журнал. – 2005. – Т. 71, № 7. – С. 41-45. (Ідея застосування теорії аналізу розмірностей і подібностей для використання в електрохімічній кінетиці, розробка та аналіз математичних моделей, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, написання рукопису).

17. **Проценко В.С.** Кинетика стадийных электрохимических реакций с участием стабильных интермедиатов / **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // Вісник Харківського національного університету. – 2005. – № 648. – Хімія. – Вип. 12(35). – С. 102-105. (Формулюванні мети та задач дослідження, побудова та аналіз математичних моделей, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

18. Электроосаждение хрома и железа из растворов, содержащих добавки синтетических водорастворимых полиэлектролитов / **В.С. Проценко**, Т.Е. Бутиріна, Е.А. Васильєва, А.В. Убийконь, А.М. Шор // Вісник Харківського національного університету. – 2005. – № 648. – Хімія. – Вип. 12(35). – С. 287-290. (Планування і виконання експерименту з вивчення впливу добавок синтетичних водорозчинних полімерів на електроосадження хрому та заліза з розчинів сполук Cr(III) та Fe(III), від-

повідно, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

19. **Проценко В.С.** Стадийные электрохимические реакции с переносом интермедиатов между приэлектродным слоем и объемом раствора. Кинетика двухстадийных процессов в условиях нестационарной диффузии / **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 12. – С. 1431-1438. *(Ідея проведення роботи, формулювання мети та задач дослідження, розробка математичних моделей, розробка та реалізація комп'ютерних алгоритмів чисельних розрахунків, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису статті).*

20. Данилов Ф.И. Кинетические закономерности реакции электроосаждения железа из растворов цитратных комплексов Fe(III) / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 12. – С. 1439-1446. *(Планування і виконання експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, розробка механізму стадійного розряду іонів феруму(III), формулювання висновків, написання рукопису статті).*

21. Электроосаждение защитно-декоративных многослойных цинк-железо-хромовых покрытий / Ф. Данилов, **В. Проценко**, О. Убийконь, Г. Шор // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. випуск № 5. – Т. 2. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". – С. 668-672. *(Ідея використання цинк-железо-хромових осадів для отримання захисно-декоративних покриттів, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).*

22. Электроосаждение хромовых покрытий из электролита на основе соли Cr(III) с добавкой водорастворимого полимера / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, Т.Е. Бутырина, Е.А. Васильева, А.С. Баскевич // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 603-612. *(Ідея проведення роботи, планування і виконання експерименту з дослідження впливу добавки водорозчинного полімеру на закономірності електросадження хрому, кінетику електрохімічних реакцій та властивості отримуваних покриттів, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка статті до публікації).*

23. **Проценко В.С.** Использование теории обобщенных переменных в электрохимической кинетике, интерпретация результатов исследования реакции электроосаждения хрома из растворов солей Cr(III) / **В.С. Проценко**, Т.Е. Бутырина, Ф.И. Данилов // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 429-438. *(Ідея використання теорії узагальнених змінних для інтерпретації результатів дослідження електроосадження хрому, формулювання мети та задач дослідження, розробка та аналіз всіх математичних моделей, узагальнення та інтерпретація результатів роботи, розробка механізмів електроосадження хрому, підготовка рукопису статті).*

24. Данилов Ф.И. Энергия активации стадийных электрохимических процессов / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко** // Науковий вісник Чернівецького національного університету. Серія: Хімія. – 2008. – Вип. 399-400, – С. 15-17. *(Ідея виконання дослідження, розробка та аналіз теоретичних моделей, проведення розрахунків, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису).*

25. Данилов Ф.И. Энергия активации электрохимической реакции при постоянном значении электродного потенциала / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко** // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 9. – С. 1113-1117. *(Ідея виконання дослідження зв'язку енергії активації при постійному значенні електродного потенціалу з ідеальною та реальною енергіями активації, формулювання мети та задач дослідження, розробка та ана-*

ліз всіх математичних моделей, узагальнення та інтерпретація результатів роботи, написання рукопису статті).

26. **Protsenko V.** Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds / **V. Protsenko, F. Danilov** // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54, № 24. – P. 5666-5672. (Формулювання мети та задач дослідження, розробка кінетичних моделей та застосування їх для аналізу експериментальних даних з кінетики стадійного процесу осадження хрому, розробка механізмів електроосадження з форміатних та оксалатних електролітів, узагальнення та інтерпретація результатів роботи, формулювання висновків, написання рукопису статті).

27. Данилов Ф.И. Фактическая энергия активации электродного процесса в условиях смешанной кинетики / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко** // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 10. – С. 1187-1196. (Ідея виконання дослідження, розробка математичних моделей та їх аналіз, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

28. Осаждение толстых хромовых покрытий из электролитов на основе солей трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, В.О. Гордиенко, Т.Е. Бутырина // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2009. – № 5. – С. 155-157. (Формулювання мети та задач дослідження, участь у плануванні та виконанні експерименту, аналіз літературних даних, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

29. Гордиенко В.О. Электроосаждение хромовых покрытий из формиатно-карбамидного электролита на основе сульфата хрома / В.О. Гордиенко, **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2010. – № 1. – С. 164-166. (Формулювання мети та задач дослідження, участь у плануванні та виконанні експерименту, аналіз літературних даних, узагальнення та інтерпретація результатів з закономірностей впливу різних чинників на електроосадження товстошарових хром-карбонідових покриттів, написання рукопису статті).

30. Данилов Ф.И. Фактическая энергия активации электрохимических реакций при стадийном переносе заряда / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко** // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 196-203. (Ідея виконання дослідження, розробка математичних моделей та їх аналіз, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

31. **Protsenko V.S.** The corrosion-protective traits of electroplated multilayer zinc-iron-chromium deposits / **V.S. Protsenko, F.I. Danilov** // *Metal Finishing*. – 2010. – V. 108, № 5. – P. 28-32. (Ідея застосування багатошарових цинк-залізо-хромових осадів для одержання захисно-декоративних покриттів, планування експерименту та участь у дослідженні корозійно-захисних властивостей, узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

32. **Protsenko V.S.** Activation energy of electrochemical reaction measured at a constant value of electrode potential / **V.S. Protsenko, F.I. Danilov** // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – V. 651, № 2. – P. 105-110. (Ідея здійснення дослідження, розробка всіх математичних моделей та їх аналіз, встановлення зв'язку між формальною, ідеальною та реальною енергіями активації, виконання обчислень, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

33. Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: An investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology / **V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov,**

S.C. Kwon // *Metal Finishing*. – 2011. – V. 109, № 4-5. – P. 33-37. (Участь у плануванні і виконанні експерименту з вивчення умов електролізу та складу електроліту на вихід за струмом та швидкість електроосадження, участь в СЕМ дослідженнях, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, написання рукопису статті).

34. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits / F.I. Danilov, **V.S. Protsenko**, V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, J.Y. Lee, M. Kim // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257, № 18. – P. 8048-8053. (Участь у плануванні і виконанні експерименту з вивчення умов електролізу та складу електроліту на структуру, склад, корозійно-електрохімічні характеристики осадів, мікротвердість та трибологічні властивості покриттів, узагальнення і інтерпретація отриманих результатів, написання рукопису).

35. Electrodeposition of chromium coatings from sulfate-carbamide electrolytes based on Cr(III) compounds / V.O. Hordienko, **V.S. Protsenko**, S.C. Kwon, J.-Y. Lee, F.I. Danilov // *Materials Science*. – 2011. – V. 46, № 5. – P. 647-652. (Участь у плануванні і виконанні експерименту, критичний аналіз літературних даних, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, підготовка рукопису до публікації).

36. Электроосаждение нанокристаллических хромовых покрытий из электролита на основе Cr(III) с использованием импульсного тока / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, Т.Е. Бутырина, В.А. Красинский, А.С. Баскевич, С. Квон, Д. Ли // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 494-501. (Ідея виконання дослідження, планування експерименту та участь в дослідженні впливу імпульсного струму на електроосадження хрому з розчинів сполук Cr(III), узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

37. Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath / **V.S. Protsenko**, F.I. Danilov, V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, M. Kim, J.Y. Lee // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520, № 1. – P. 380-383. (Участь у плануванні і виконанні експерименту з вивчення умов електролізу та складу електроліту на вихід за струмом, швидкість електроосадження, мікроструктуру, основні властивості покриттів, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків з роботи, написання рукопису статті).

38. Preparation and characterization of nanocrystalline hard chromium coatings using eco-friendly trivalent chromium bath / **V.S. Protsenko**, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon // *E-Journal of Chemistry*. – 2011. – V. 8, № 4. – P. 1925-1929. (Участь у плануванні і виконанні експерименту, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, підготовка рукопису статті).

39. Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath / **V.S. Protsenko**, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov, S.C. Kwon, M. Kim, J.Y. Lee // *Surface Engineering*. – 2011. – V. 27, № 9. – P. 690-692. (Планування та виконання експериментального дослідження впливу флуорид-іонів на електроосадження хрому з розчинів сполук Cr(III), узагальнення та інтерпретація результатів, написання рукопису статті).

40. Improving hardness and tribological characteristics of nanocrystalline Cr-C films obtained from Cr(III) plating bath using pulsed electrodeposition / **V.S. Protsenko**, F.I. Danilov, V.O. Gordiienko, A.S. Baskevich, V.V. Artemchuk // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V. 31. – P. 281-283. (Ідея виконання дослідження, планування експерименту та участь в дослідженні впли-

ву імпульсного струму на електроосадження хром-карбонowego сплаву), узагальнення та інтерпретація результатів щодо впливу параметрів імпульсного струму на структуру і властивості осадів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

41. **Protsenko V.S.** Application of dimensional analysis and similarity theory for simulation of electrode kinetics described by the Marcus-Hush-Chidsey formalism / **V.S. Protsenko**, F.I. Danilov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2012. – V. 669. – P. 50-54. (Ідея застосування теорії аналізу розмірностей і подібностей для застосування у кінетичному аналізі в рамках теорії Маркуса-Хаша-Чидсі, розробка та аналіз математичних моделей, створення і реалізація комп'ютерних алгоритмів чисельних розрахунків, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, написання рукопису).

42. **Protsenko V.S.** Unusual "chemical" mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath / **V.S. Protsenko**, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov // Electrochemistry Communications. – 2012. – V. 17. – P. 85-87. (Ідея виконання дослідження, планування експерименту та участь в дослідженні кінетичних закономірностей формування сплаву хром-карбон, аналіз літературних даних, розробка запропонованого у роботі механізму електродних процесів, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

43. Электроосаждение нанокристаллических хром-углеродных сплавов из электролита на основе сульфата трехвалентного хрома с использованием импульсного тока / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, В.О. Гордиенко, А.С. Баскевич, В.В. Артемчук // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 280-285. (Ідея виконання дослідження, планування експерименту та участь в дослідженні впливу імпульсного струму на закономірності електроосадження хром-карбонowego сплаву та властивості покриттів, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, написання рукопису статті).

44. Данилов Ф. Вплив фторид-іонів на електроосадження сплаву хром-карбон з електроліту на основі солей Cr(III) / Ф. Данилов, В. Гордієнко, **В. Проценко** // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спец. випуск № 9. – Т. 2. – С. 516-519. (Участь у плануванні та виконанні експериментального дослідження впливу флуорид-іонів на електроосадження хрому з розчинів сполук Cr(III), формулюванні механізму впливу флуорид-іонів на кінетику електродних процесів, узагальненні та інтерпретації результатів, написання рукопису статті).

45. **Проценко В.С.** Кинетические закономерности электроосаждения хрома на вращающемся дисковом электроде / **В.С. Проценко** // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – № 4. – С. 174-177.

46. Патент на корисну модель № 57105 Україна, МПК C25D 3/04. Електроліт для осадження покриттів хромом з розчинів сполук тривалентного хрому / Данилов Ф.Й., **Проценко В.С.**, Гордієнко В.О., Бутиріна Т.Є., Веліченко О.Б.; заявник і патентовласник : Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет". – № u2010 09050; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 3. (Планування та виконання експериментального дослідження з використання основного сульфату хрому при електроосаженні покриттів, порівняння отриманих результатів з відомими прототипами, розробка формули корисної моделі, підготовка документації для патентування).

47. Patent Application № US 2012/0024714 A1 США, МКІ⁷ C25D 3/06. Trivalent chromium plating solution and plating method using the same / Kwon Sik-

Choi, Kim Man, Lee Joo-Yul, Lee Sang-Yeoul, Kang Dae-Gun, Danilov F.I., **Protsenko V.S.**, Gordiienko V.O., Velichenko A.B. – № 13/188,515; заявл. 22.07.2011; опубл. 02.02.2012. (Планування та виконання дослідження з використання основного сульфату хрому при електроосажденні покриттів, порівняння отриманих результатів з відомими прототипами, участь у розробці формули патенту).

48. Бутырина Т.Е. Изучение кинетики электроосаждения хрома методом линейной стриппинг-вольтамперометрии (ЛСВА) / Т.Е. Бутырина, **В.С. Проценко** // II Регіон. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 5-10 червня 2000 р. : тези допов. – Дніпропетровськ, 2000. – С. 86. (Планування і виконання експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів).

49. Убийконь А.В. Электроосаждение железа из растворов, содержащих комплексные ионы Fe(+3) / А.В. Убийконь, А.В. Грабовская, **В.С. Проценко** // III Регіон. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 21-25 травня 2001 р. : тези допов. – Дніпропетровськ, 2001. – С. 41. (Планування і виконання експерименту з вивчення процесу електроосадження заліза, узагальнення та інтерпретація результатів).

50. Электроосаждение хрома из водных растворов солей трехвалентного хрома / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, Т.Е. Бутырина, Т.Е. Зюбенко // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: Межд. конф. и выставка, 4-8 июня 2001 г. : тез. конф. – Москва, 2001. – С. 30. (Участь у плануванні і виконанні експерименту, обговорення, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, підготовка тез доповідей).

51. Электроосаждение хромовых и железных покрытий из электролитов на основе Cr(+3) и Fe(+3) / **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь, Т.А. Зюбенко, Ф.И. Данилов // Наука і освіта–2002: V Міжн. науково-практ. конф., 5-7 березня 2002 р. : матеріали конф. – Дніпропетровськ-Житомир-Донецьк, 2002. – Т. 2. – С. 40-41. (Планування експерименту, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів).

52. Данилов Ф.И. Электроосаждение железных покрытий из слабокислого электролита на основе комплексных ионов Fe(+3) / Ф.И. Данилов, **В.С. Проценко**, А.В. Убийконь // Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке: Ежегодная Всероссийская научно-практ. конф. и выставка, 22-24 апреля 2003 г. : тез. конф. – Москва, 2003. – С. 30-31. (Планування і виконання експерименту, обговорення, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, підготовка тез доповідей до друку).

53. Бутирина Т.Є. Кінетика та механізм розряду комплексних іонів Cr(III) при електроосажденні хромових покриттів / Т.Є. Бутирина, **В.С. Проценко** // I Міжн. науково-техн. конф. студентів і аспірантів "Хімія і сучасні технології", 26-28 травня 2003 р. : тези допов. – Дніпропетровськ, 2003. – С. 14-15. (Планування експерименту з вивчення кінетичних закономірностей і механізму процесу осадження хрому з розчинів тривалентних сполук хрому, узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків по роботі).

54. Убийконь А.В. Влияние полигуанидина на электроосаждение железных покрытий из электролитов на основе Fe(+3) / А.В. Убийконь, **В.С. Проценко** // I Міжн. науково-техн. конф. студентів і аспірантів "Хімія і сучасні технології", 26-28 травня 2003 р. : тези допов. – Дніпропетровськ, 2003. С. 72-73.

(Участь у плануванні експерименту, узагальненні та інтерпретації отриманих результатів, підготовці тез до друку).

55. Бутырина Т.Е. Кинетика и механизм электровосстановления ионов хрома(III) в растворах, содержащих муравьиную и щавелевую кислоты / Т.Е. Бутырина, **В.С. Проценко** // V Регіон. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2-4 червня 2003 р. : тез. доп. – Дніпропетровськ, 2003. – С. 89. *(Планування експерименту, розробка механізму осадження металу з розчинів тривалентних сполук хрому, узагальнення результатів, формулювання висновків).*

56. **Проценко В.С.** Вплив синтетичних водорозчинних поліелектролітів на електроосадження хрому з розчинів його тривалентних сполук / **В.С. Проценко**, Т.Є. Бутиріна, О.О. Васильєва, Ф.Й. Данилов // VII Міжн. науково-практ. конф. "Наука і освіта 2004", 10-25 лютого 2004 р. : матер. конф. – Дніпропетровськ, 2004. – Т. 53 (Хімія та хімічні технології). – С. 32-33. *(Здобувачем виконано критичний аналіз літературних даних, планування експерименту з вивчення впливу водорозчинних полімерів на електроосадження хрому з розчинів солей Cr(III), узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, участь у написанні тез).*

57. Васильєва Е.А. Использование водорастворимых синтетических полиэлектролитов в качестве добавок к электролитам хромирования на основе солей трехвалентного хрома / Е.А. Васильєва, Т.Е. Бутырина, **В.С. Проценко** // II Міжн. наукова студентська конф. Trans-Mech-Art-Chem, травень 2004 р. : тез. допов. – Дніпропетровськ, 2004 – С. 86. *(Критичний аналіз літературних даних, планування експерименту з вивчення впливу водорозчинних полімерів на осадження хрому з розчинів солей Cr(III), узагальнення та інтерпретація результатів, формулювання висновків).*

58. Васильєва Е.А. Электроосаждение хрома и свойства гальванопокрытий, получаемых из растворов Cr(III) в присутствии водорастворимых синтетических полимеров / Е.А. Васильєва, Т.Е. Бутырина, **В.С. Проценко** // II Міжн. науково-техн. конф. студентів і аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології", 26-28 квітня 2005 р. : тез. допов. – Дніпропетровськ, 2005. – С. 82. *(Планування і виконання експерименту з вивчення впливу добавок синтетичних водорозчинних полімерів на електроосадження хрому, узагальнення та інтерпретація результатів).*

59. Красинський В.О. Электроосаждение хромовых покрытий з розчинів солей Cr(III) імпульсним електролізом / В.О. Красинський, Т.Є. Бутиріна, **В.С. Проценко** // II Міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 22-24 квітня 2009 р. : тез. допов. – Київ: КПІ, 2009. – С. 102. *(Планування експерименту з вивчення впливу імпульсного режиму електролізу на закономірності електроосадження хрому, узагальнення та інтерпретація результатів).*

60. Butyrina T.E. Water-soluble polymer additives in electroplating / Т.Е. Butyrina, Е.А. Vasil'eva, V.O. Gordienko, V.M. Kucher, **V.S. Protsenko**, F.I. Danilov // IV Міжн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", 22-24 квітня 2009 : тез. допов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2009. – С. 86. *(Участь у плануванні і виконанні експерименту, обговорення, узагальнення та інтерпретація результатів, написання тез доповідей).*

61. Красинский В.А. Использование импульсного электролиза при осаждении хромовых осадков из растворов трехвалентного хрома / В.А. Красинский, Т.Е. Бутырина, **В.С. Проценко**, С.А. Романенко // IV Міжн. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", 22-

24 квітня 2009 : тез. допов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ", 2009. – С. 96. *(Планування експерименту з вивчення впливу імпульсного режиму електролізу на вихід за струмом при електроосажденні хрому і властивості покриттів, узагальнення та інтерпретація результатів).*

62. Butyrina T.E. Chromium nano-crystalline electroplating from baths on the base of trivalent chromium salts / T.E. Butyrina, **V.S. Protsenko**, V.O. Gordiienko, F.I. Danilov // Всеукр. конф. з міжн. участю "Прикладна фізична хімія і нанохімія", 10-14 жовтня 2009 р. : тез. допов. – Судак, 2009. – С. 43-44. *(Участь у плануванні і виконанні експерименту, обговорення та інтерпретація результатів, формулювання висновків, написання тез доповідей).*

63. Гордиенко В.О. Электроосаждение нанокристаллических хромовых покрытий из электролитов на основе солей трехвалентного хрома / В.О. Гордиенко, **В.С. Проценко**, Ф.И. Данилов // П'ята Всеукр. наукова конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжн. участю "Хімічні проблеми сьогодення", 14-17 березня 2011 р. : тез. допов. – Донецьк: Донецький національний університет, 2011. – С. 124. *(Формулювання мети та задач дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів експериментальної роботи, написання тез доповідей).*

64. Гордиенко В.О. Нанокристаллические гальванопокрытия сплавом Cr-C, осажденные из экологически безопасного электролита на основе солей Cr(III) / В.О. Гордиенко, **В.С. Проценко** // XIV всеукр. науково-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з міжн. участю "Технологія 2011", 22-23 квітня 2011 р. : матер. конф. – Сєверодонецьк: Технол. Інститут Східноукр. Національного університету ім. В. Даля, 2011. – Ч. 1. – С. 98-99. *(Ідея виконання дослідження, узагальнення та інтерпретація результатів, написання тез доповідей).*

65. **Проценко В.С.** Стадийные электрохимические реакции: теоретическое моделирование и электроосаждение металлов с участием стабильных интермедиатов / **В.С. Проценко** // VIII межд. научно-практ. конф. "Европейская наука XXI века – 2012" ("Europejska nauka XXI wieku – 2012"), 7-15 мая 2012 г. : матер. конф. – Przemysł (Poland): Nauka i studia, 2012. – Т. 18. – С. 40-41.

66. **Protsenko V.S.** Metal electrodeposition processes involving formation of stable intermediates / **V.S. Protsenko** // VIII межд. научно-практич. конф. "Applikované Vědecké Novinky–2012", 27 липня-5 серпня 2012 р. : матер. конф. – Prague (Czech Republic): Publishing House "Education and Science", 2012. – Т. 10. – С. 59-61.

АНОТАЦІЯ

Проценко В.С. Стадійні електрохімічні процеси при електроосажденні металів за участю стабільних інтермедіатів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ, 2013.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню фундаментальної проблеми розвитку теорії стадійних електрохімічних реакцій і встановленню основних чинників прогнозованого впливу на процеси електроосадження металів за участю стабільних інтермедіатів.

З використанням теорії узагальнених змінних встановлені форми безрозмірних комплексів (критеріїв подібності) та виявлені кількісні взаємозв'язки між цими комплексами. Виявлений зв'язок між ідеальною, реальною та формальною енергіями активації.

Запропоновано стадійний механізм реакції електроосадження заліза у цитратному електроліті на основі Fe(III), що передбачає участь у лімітуючій стадії гідросокомплексів Fe(II). Виведені рівняння поляризаційної кривої, які адекватно описують кінетику стадійного процесу електровідновлення іонів хрому(III) на нерухомому і обертовому дисковому електродах. Показана можливість керованого впливу на параметри електроосадження хрому та заліза при введенні у електроліти деяких водорозчинних синтетичних полімерів, а також при імпульсному електролізі. Показано, що при електроосадженні сплаву хром-карбон з електроліту на основі солей Cr(III), який містить у якості органічних добавок карбамід і мурашину кислоти, включення карбону відбувається за механізмом хімічної взаємодії високоактивних ад-атомів хрому з адсорбованими органічними молекулами. Виявлено, що із запропонованого електроліту на основі Cr(III) можливе осадження високоякісних нанокристалічних покриттів Cr-C з товщиною декілька сотень мікрметрів з високими виходом за струмом і швидкістю осадження.

Ключові слова: стадійні електрохімічні процеси, кінетика, механізм, інтермедіат, електроосадження, хром, залізо, сплав хром-карбон.

АННОТАЦІЯ

Проценко В.С. Стадийные электрохимические процессы при электроосаждении металлов с участием стабильных интермедиагов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. – Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", Днепропетровск, 2013.

Диссертационная работа посвящена решению фундаментальной проблемы развития теории стадийных электрохимических реакций и установлению основных факторов прогнозируемого воздействия на процессы электроосаждения металлов с участием стабильных интермедиагов.

Разработаны и систематически проанализированы теоретические модели кинетики стадийных электрохимических реакций с возможным переносом относительно стабильных интермедиагов от электродной поверхности в объем электролита; определены условия, при которых доля переносимых диффузионным потоком интермедиагов перестает быть пренебрежимо малой. С использованием математического аппарата теории обобщенных переменных (теорий подобия и анализа размерностей) установлены формы безразмерных комплексов для электрохимических реакций, которые описываются уравнениями моделей Батлера-Фольмера и Маркуса-Хаша-Чидси; выведены и проанализированы количественные взаимосвязи между этими комплексами.

Выявлены взаимосвязи между идеальной, реальной и формальной (определяемой при постоянном потенциале относительно произвольно выбранного электрода сравнения) энергиями активации. Теоретически обоснованы основные положения температурно-кинетического метода исследования электродных процессов для случаев использования в анализе величин реальной и формальной энергий активации. Показано, что в условиях существенного удаления от равновесия фактическая энергия активации суммарной электрохимической реакции равна взвешенной арифметической средней истинных энергий активации отдельных стадий.

Установлено, что электроосаждение железа в цитратно-хлоридном электролите на основе Fe(III) проходит ступенчато с образованием стабильных интермедиатов – ионов Fe(II), которые частично переносятся диффузионным потоком в объем электролита. Показано, что осаждение железа осуществляется в результате разряда гидроксокомплексов Fe(II).

Выведены уравнения поляризационной кривой, адекватно описывающие кинетику стадийного процесса электровосстановления ионов Cr(III), который протекает с образованием стабильных интермедиатов – комплексных ионов Cr(II), как на неподвижном, так и на вращающемся дисковом электроде. Определены кинетические параметры реакции восстановления интермедиатов до металлического состояния в формиатных и оксалатных электролитах. В рамках теорий подобия и анализа размерностей получена универсальная система безразмерных комплексов, позволяющая описать кинетику стадийной реакции электроосаждения металла с участием стабильных интермедиатов на вращающемся дисковом электроде. Предложенный математический аппарат использован для интерпретации результатов исследования реакции электроосаждения хрома в оксалатных и формиатных растворах солей Cr(III).

Показана возможность улучшения параметров электроосаждения хрома и железа при введении в электролиты некоторых водорастворимых синтетических полимеров, а также при использовании импульсного электролиза, что достигается целенаправленным воздействием на состав и коллоидно-химические характеристики приэлектродного слоя в ходе электроосаждения.

Исследованы закономерности электроосаждения сплава хром-углерод (~9÷10 мас. % углерода в карбидной форме) из электролита на основе солей Cr(III), содержащего в качестве органических компонентов карбамид и муравьиную кислоту. Предложен механизм образования сплава Cr-C, согласно которому включение углерода протекает в результате химического взаимодействия высокоактивных ад-атомов хрома с адсорбированными органическими молекулами. Установлено, что из электролита на основе Cr(III), содержащего $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и HCOOH , осаждаются высококачественные нанокристаллические покрытия Cr-C с толщиной несколько сотен микрометров. При определенных режимах выход по току сплава составляет около 38%.

Ключевые слова: стадийные электрохимические процессы, кинетика, механизм, интермедиат, электроосаждение, хром, железо, сплав хром-углерод.

SUMMARY

Protsenko V.S. Multistage electrochemical processes in metals electrodeposition involving stable intermediates. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, specialty 02.00.05 – electrochemistry. – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnepropetrovsk, 2013.

The thesis deals with the solution of the fundamental scientific problem concerning further development of the theory of multistage electrochemical processes. The main goal of this work is ascertaining the main factors in predicted influence on the metal electrodeposition reactions involving formation of stable intermediates.

Within the theory of generalized variables, dimensionless complexes (similarity criteria) were obtained, and quantitative relationships between them were analyzed. Relationships between ideal, real and formal activation energies were determined.

A multistep mechanism of iron electrodeposition in citric electrolyte on the base of Fe(III) ions was proposed. It supposes participation of Fe(II) hydroxocomplexes in the rate-determining step. Equations for the polarization curves were derived which adequately describe kinetics of the multistage process of Cr(III) ions electroreduction both on a stationary electrode and on a rotating disk. A possibility of the controllable influence on the main parameters of chromium and iron electrodeposition was shown; such influence may be based both on the insertion of some water-soluble synthetic polymers into electroplating baths and on the application of pulse electrodeposition. When chromium-carbon alloy electrodeposits from the trivalent chromium electroplating bath containing carbamide and formic acid, a part of highly active chromium ad-atoms was supposed to interact with adsorbed organic bath constituents by chemical mechanism. As a result, carbon penetrates into the deposit. High-quality nanocrystalline Cr-C alloy electrodeposits with a thickness of several hundred micrometers were shown to be obtained from the trivalent chromium bath under consideration with large values of current efficiency and deposition rate.

Key words: multistage electrochemical processes, kinetics, mechanism, intermediate, electrodeposition, chromium, iron, chromium-carbon alloy.

Підписано до друку 16.04.13. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов.-друк. арк. 1,43. Облік.-вид. арк. 1,48. Тираж 100 прим. Замовлення №454.
Відповідальний за друк Кошель М.Д.

Віддруковано у типографії ТОВ «Барвікс»
Свідоцтво про внесення до державного реєстру серія ДП № 24 від 25.07.2000р.
49005, м. Дніпропетровськ, вул. Сімферопольська, 17, тел.: 713-58-17