

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

КІТИК АННА АДАМІВНА

УДК 544.6.018.2:669.268

ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМІ  
Cr(III) – МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА

02.00.05 – електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
**Данилов Фелікс Йосипович**  
ДВНЗ «Український державний  
хіміко-технологічний університет»,  
завідувач кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
**Кузнєцов Олександр Олександрович**  
Дніпродзержинський державний  
технічний університет,  
завідувач кафедри промислової біотехнології  
та загальної хімії

кандидат хімічних наук, доцент  
**Трофименко Віталій Володимирович**  
Дніпропетровський національний університет  
імені Олеся Гончара,  
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «17» січня 2013 р. о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

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

Автореферат розісланий «17» грудня 2012 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Електрохімічні системи на основі метансульфонової кислоти (МСК) в останні десятиліття все більшою мірою привертають увагу дослідників, що обумовлено низкою їх привабливих властивостей: МСК є сильною кислотою, не є окисником, характеризується високою розчинністю солей, електропровідністю сумірною з електропровідністю сірчаної кислоти, екологічною безпекою, можливістю біодеструкції при потраплянні у навколишнє середовище.

Однак прогрес в області практичного застосування метансульфонатних електролітів стримується відсутністю детальної та систематизованої інформації про їх електрохімічні характеристики. Залишаються не розкритими такі важливі питання, як будова подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин і закономірності адсорбції органічних поверхнево-активних речовин (ПАР) у метансульфонатному середовищі, недостатньо досліджені особливості кінетики та механізм розряду іонів металів з метансульфонатних розчинів.

У цьому контексті дослідження електрохімічної системи Cr(III) – метансульфо кислота є досить актуальним. З одного боку, становить великий інтерес встановлення кінетичних закономірностей стадії перенесення заряду для редокс-пари Cr(III)/Cr(II) в порівнянні з відомими (сульфатними, хлоридними та ін.) системами, так як ця реакція є класичним модельним об'єктом для вивчення особливостей процесів електронного перенесення та впливу на них адсорбції ПАР. З іншого боку, використання цієї системи є перспективним при вирішенні важливої проблеми розробки нових технологій хромовання і хроматування, а також створення проточних джерел електричної енергії з використанням екологічно привабливих солей Cr(III) замість токсичних сполук Cr(VI).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі фізичної хімії та НДІ ГХ ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» в рамках завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України: «Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР» № 0109U001259 (2009–2011), «Закономірності електроосадження сплавів і композитів на основі перехідних металів із електролітів з органічними компонентами» № 0112U002061 (2012–2014).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи полягала у встановленні особливостей кінетики та механізму електрохімічних реакцій перенесення заряду в метансульфонатних розчинах Cr(III).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

– встановити параметри будови подвійного електричного шару на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин і виявити закономірності адсорбційних явищ на Pb-електроді у метансульфонатному середовищі;

– визначити природу комплексних частинок, що формуються у метансульфонатних розчинах Cr(III), встановити кінетичні закономірності, механізм процесу розряду іонів тривалентного хрому  $\text{Cr(III)} + e^- \rightarrow \text{Cr(II)}$  з метансульфонатних розчинів на Cd, Sn і Pb-електродах та вплив температури і адсорбції ПАР на швидкість перебігу даного електрохімічного процесу;

– виявити основні закономірності кінетики стадійного розряду Cr(III) при електроосаженні хрому з метансульфонатного електроліту.

**Об'єкт дослідження** – ПЕШ та електродні процеси на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин.

**Предмет дослідження** – адсорбційні явища, кінетика і механізм катодних процесів у системі Cr(III) – метансульфо кислота.

**Методи дослідження:**

– спектрофотометрія і квантово-хімічні розрахунки (для визначення особливостей комплексоутворення в метансульфонатних розчинах тривалентного хрому і опису складу та геометричної структури електроактивних метансульфонатних комплексних частинок);

– фотоколориметрія, потенціометрія і титриметрія (для аналізу складу електролітів і встановлення їх буферних властивостей);

- віскозиметрія (для визначення в'язкості досліджуваних розчинів);
- метод електрохімічної імпедансної спектроскопії (для визначення дійсної площі поверхні твердих електродів, потенціалу нульового заряду свинцевого електрода у метансульфонатному розчині, а також для отримання параметрів, що характеризують адсорбцію алифатичних спиртів на Pb-електроді у метансульфонатному середовищі);
- лінійна і циклічна вольтамперометрія (для встановлення кінетичних закономірностей електровідновлення іонів Cr(III), для визначення енергії активації розряду і дифузії, а також відповідних передекспоненційних множників електрохімічної реакції);
- хроноамперометрія, хронокулонометрія, волюмометрія і гравиметрія (для отримання парціальних залежностей катодних процесів, що протікають у системі Cr(III) – метансульфокислота).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Уперше в світовій літературі описано комплекс систематичних експериментальних даних про особливості будови ПЕШ на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин, комплексоутворення Cr(III) у водних метансульфонатних електролітах, масоперенесення за участю метансульфонатних Cr(III) частинок і про закономірності кінетики та механізму розряду іонів тривалентного хрому у цих електролітах та встановлено, що:

- метансульфонатні аніони характеризуються порівняно низькою поверхневою активністю, про що свідчать значення потенціалу нульового заряду свинцевого електрода у метансульфонатному розчині ( $-0,69 \pm 0,02$  В) і параметри адсорбції алифатичних спиртів на цьому електроді;
- метансульфонат Cr(III) може існувати у вигляді двох модифікацій: фіолетової – моноядерні комплекси тривалентного хрому та зеленої, яка представлена моноядерними і більш складними за структурою поліядерними комплексами, параметри розряду Cr(III) з розчинів цих двох форм помітно відрізняються;
- електровідновлення Cr(III) → Cr(II) у метансульфонатному середовищі на Pb, Sn та Cd електродах протікає необоротно за зовнішньосферним механізмом без ускладнення адсорбційними процесами: кінетичні параметри розряду Cr(III) → Cr(II) практично не залежать від природи робочого електрода, а визначаються лише природою електроактивної комплексної частинки;
- електроосадження хрому з метансульфонатних розчинів Cr(III) відрізняється від осадження з сульфатних електролітів, причиною чого є висока буферна ємність останніх.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отриманий у роботі комплекс експериментальних даних про вплив різних факторів на швидкість електровідновлення іонів Cr(III) з метансульфонатних розчинів сприяє розвитку нових ресурсо- та енергозберігаючих, екологічно безпечних технологій хромування, хроматування, а також створення проточних джерел електричної енергії.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень і квантово-хімічних розрахунків, обробка та узагальнення отриманих результатів здійснювалися здобувачем. Постановка мети і завдань дослідження, аналіз та обговорення результатів виконані здобувачем спільно з науковим керівником д.х.н., професором Ф.Й. Даниловим та к.х.н., доцентом В.С. Проценком.

**Апробація результатів роботи.** Результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на VIII Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, присвяченій 55-річчю НТК «Інститут монокристалів» НАН України (Харків, 2010); VII Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2010); V-th International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduate students (Дніпропетровськ, 2011); XIV Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю «Технологія-2011» (Севєродонецьк, 2011); VI Українському з'їзді з електрохімії (Дніпропетровськ, 2011); IX-th International scientific students conference «Trans-Mech-Art-Chem» (Дніпропетровськ, 2012); X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних

питань хімії (Харків, 2012); VIII Mezinárodní vědecko-praktická conference «Dnyvědy-2012» (Прага, 2012); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2012); X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2012); II Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2011 (Львів, 2012).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладені в 18 опублікованих друкованих роботах, в тому числі в 7 статтях у наукових фахових виданнях, 11 матеріалах і тезах доповідей міжнародних і регіональних наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 127 сторінок. Робота містить 39 рисунків та 11 таблиць. Список використаних джерел включає 187 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, показано зв'язок досліджень з державними науковими програмами, наведено наукову новизну і практичну цінність роботи.

У **першому розділі** надано огляд наукових праць за темою дисертації. Виконано аналіз робіт, присвячених властивостям метансульфоїкислоти та системам на її основі, особливостям електровідновлення іонів тривалентного хрому з Cr(III) вмісних електролітів та факторам, що впливають на перебіг цього процесу. На підставі виконаного аналізу літератури сформульовані основні завдання роботи.

У **другому розділі** наведено опис матеріалів, методик досліджень та вимірювальної апаратури.

Особливості комплексоутворення у системі Cr(III) – метансульфоїкислота досліджено на основі спектрофотометричних вимірювань, які здійснювалися на спектрофотометрі СФ – 46. Склад і будова комплексних частинок, що присутні у метансульфонатних розчинах, описано за допомогою комп'ютерного моделювання та квантово-хімічних розрахунків на базі програми GAMES з використанням необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока на основі базису 6-311G.

З використанням потенціостата Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) і відповідного програмного забезпечення виконано імпедансні та вольтамперні дослідження, що дозволили отримати параметри будови ПЕШ на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин, параметри адсорбції аліфатичних спиртів у метансульфонатному середовищі, кінетичні параметри електродного процесу Cr(III)→Cr(II) та парціальні вольтамперограми катодних процесів, що відбуваються при осадженні хрому з метансульфонатного та сульфатного електролітів Cr(III). Вимірювання виконані з використанням термостатованої скляної триелектродної комірки. Робочий електрод – платиновий диск, на який гальванічно були нанесені Pb, Cd або Sn покриття. Як допоміжний електрод використовували графітовий циліндр. Електродом порівняння був насичений хлоридсрібний електрод.

Закономірності перебігу катодних процесів при електроосадженні хрому з метансульфонатних і сульфатних електролітів визначали на основі гравіметричних, хроноамперометричних, хронокулонометричних і волюмометричних вимірювань. Робочим електродом слугувала золота пластинка ( $S = 0,384 \text{ см}^2$ ), вставлена у тефлонову касету, допоміжний електрод – Ti/MnO<sub>2</sub>.

У роботі потенціали подано у шкалі стандартного водневого електрода. Усі кінетичні параметри скореговані з урахуванням дійсної площі поверхні робочих електродів. Значення останніх визначені за допомогою методу відношення диференціальних ємностей на основі проведених імпедансних вимірювань.

**Третій розділ** присвячено дослідженню особливостей будови ПЕШ та адсорбційних явищ на межі поділу Pb-електрод/метансульфонатний розчин. Як робочий електрод використано Pt-дисковий електрод з гальванічно нанесеним свинцевим покриттям. Попереднє катодне оброблення робочого електрода у розчині 0,05 М сірчаної кислоти при  $i = 2 \text{ А/дм}^2$  проведено для відновлення

поверхні електрода та зниження її шорсткуватості ( $f \approx 1$ ), що дозволило порівнювати отримані результати з наведеними у літературі даними.

Криві диференційної ємності подвійного електричного шару на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин, густини заряду та поверхневого натягу у залежності від потенціалу робочого свинцевого електрода наведені на рис. 1. Зі зменшенням концентрації NaMS у розчині на кривих ємності спостерігається поява мінімуму, що пов'язано зі збільшенням дифузності ПЕШ.

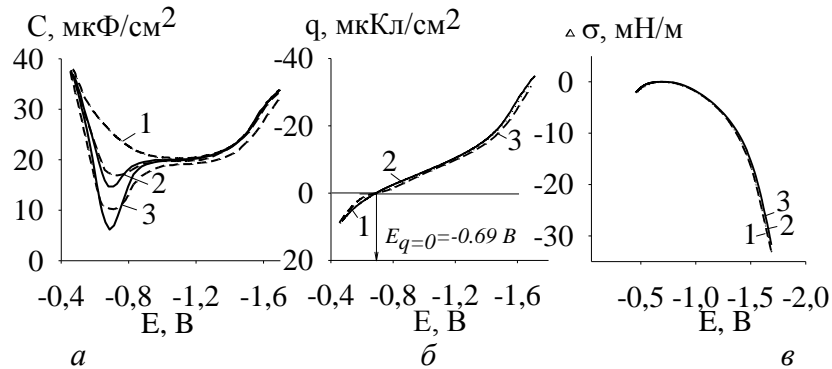


Рис. 1. Криві диференційної ємності (а) (пунктирна лінія – експериментальні дані, суцільна – теоретичні), густини заряду (б) і поверхневого натягу (в) свинцевого електрода у розчині NaMS (моль/дм<sup>3</sup>): 1 – 0,1; 2 – 0,01; 3 – 0,001

Аналіз експериментальних даних згідно з методом Парсонса-Цобеля (рис. 2, де  $C$  – ємність щільного шару,  $C_2$  – ємність дифузного шару) показав, що отримані результати відповідають моделі ПЕШ, де ємність подвійного електричного шару представлена у вигляді ємності двох послідовно поєднаних конденсаторів. Таким чином, потенціал, який відповідає мінімуму ємності, можна розглядати як потенціал нульового заряду свинцевого електрода у метансульфонатному розчині ( $E_{q=0} = -0,69$  В).

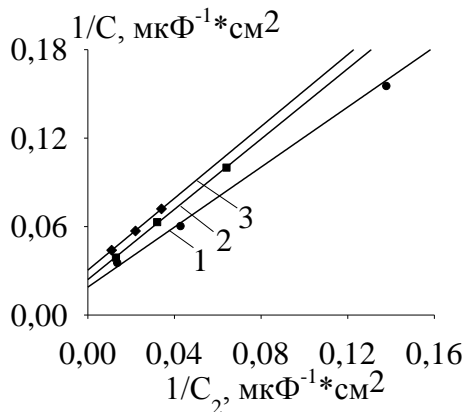


Рис. 2. Графіки Парсонса-Цобеля, отримані для свинцевого електрода у метансульфонатних розчинах при різних значеннях потенціалу (В): (1) -0,69; (2) -0,75; (3) -0,80

Незмінність значення  $E_{q=0}$  з концентрацією електроліту дозволяє зробити висновок про відсутність помітної специфічної адсорбції метансульфонатних аніонів на свинцевому електроді, про що додатково свідчить і форма кривих поверхневого натягу (рис. 1в).

Таблиця 1

Потенціали нульового заряду свинцевого електрода у різних розчинах

Розчин	$E_{q=0}$ , В
0,001н NaF	-0,56
0,001н Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,59
0,001н NaMS	-0,69

Слід відмітити, що отримане значення потенціалу нульового заряду Рв-електрода у розчині NaMS виявилось декілька від'ємнішим, аніж значення  $E_{q=0}$  свинцю у інших поверхнево неактивних електролітах (табл. 1). Як правило, зсув потенціалу нульового заряду в область від'ємних

потенціалів пов'язують зі збільшенням поверхневої активності іонів. Проте інколи зміна  $E_{q=0}$  обумовлена специфікою електродного матеріала, а саме його текстурованістю та виходом на поверхню окремих граней, що відрізняються значенням потенціалу нульового заряду.

Порівняння отриманих на нашому робочому електроді кривих диференційної ємності ПЕШ у метансульфонатному та сульфатному розчинах (рис. 3) показало, що потенціали нульового заряду мають близькі значення. Таким чином, метансульфонатні аніони проявляють незначну поверхневу активність, а зміна  $E_{q=0}$  є результатом використання як робочого електрода гальванічного Рb-покриття.

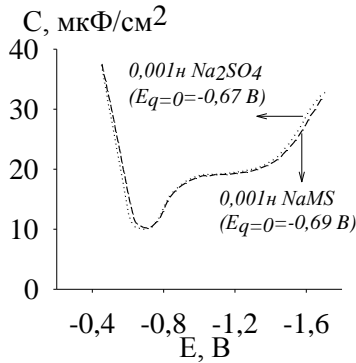


Рис. 3. Криві диференційної ємності свинцевого електрода у розчинах натрій метансульфонату і натрій сульфату

десорбції спиртів, що свідчить про достатньо високий ступінь однорідності поверхні електрода.

Параметри адсорбції н-бутилового спирту у метансульфонатному середовищі у порівнянні з наведеними у літературі даними для сульфатного середовища, надано у табл. 2. Відзначимо, що отримані експериментальні результати задовільно описуються ізотермою адсорбції Фрумкіна (рис. 4).

Як видно з наведеної таблиці, для сульфатного та метансульфонатного розчинів адсорбційні параметри практично співпадають, що свідчить про відсутність специфічного впливу метансульфонатних аніонів на перебіг процесів адсорбції у досліджуваному розчині.

Таблиця 2  
Параметри, що характеризують адсорбцію н-бутанолу на свинцевому електроді у сульфатному та метансульфонатному розчинах

Розчин	$a$	$C^l$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$E_N$ , В	$B^o$ , л/моль
0,1 М NaMS	1,1	5,45	0,22	10,3
0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	4,90	0,24	10,0

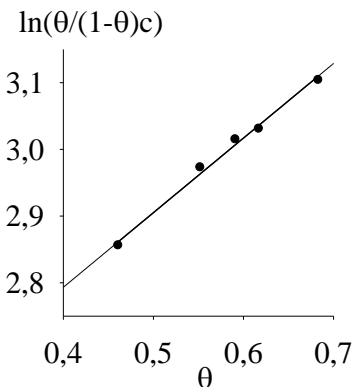


Рис. 4. Ізотерма адсорбції н-бутанолу на Рb-електроді у розчині 0,1 М NaMS у координатах рівняння Фрумкіна

Таким чином, виконані на свинцевому електроді імпедансні вимірювання вперше дозволили встановити відсутність значної поверхневої активності метансульфонатних аніонів на межі поділу Рb-електрод/метансульфонатний розчин.

У четвертому розділі описано особливості кінетики реакції електровідновлення іонів Cr(III) до Cr(II) із метансульфонатних розчинів тривалентного хрому, вплив температури та адсорбції аліфатичних спиртів на перебіг досліджуваного електродного процесу.

Добре відомо, що кінетика електродних процесів багато у чому залежить від природи електроактивних частинок, тому доцільним було проаналізувати склад та будову комплексів, які формуються у метансульфонатних розчинах Cr(III). Згідно з отриманими спектральними даними, метансульфонат тривалентного хрому, як і сульфат та хлорид, у водних розчинах може існувати у вигляді двох модифікацій – фіолетової та зеленої (рис. 5). Фіолетова модифікація – свіжеприготовані метансульфонатні розчини Cr(III), у яких переважна більшість комплексів – це аква-комплекси та комплекси, де одна внутрішньосферна молекула води замінена на метансульфонатний аніон (рис. 6).

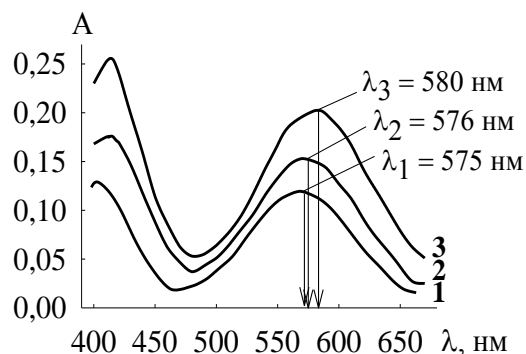


Рис. 5. Спектри поглинання 0,01 М водних розчинів хрому(III):  
(1) Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;  
(2) Cr(MS)<sub>3</sub> фіол. модифікація;  
(3) Cr(MS)<sub>3</sub> зел. модифікація.  
T = 298 К, pH 2,5

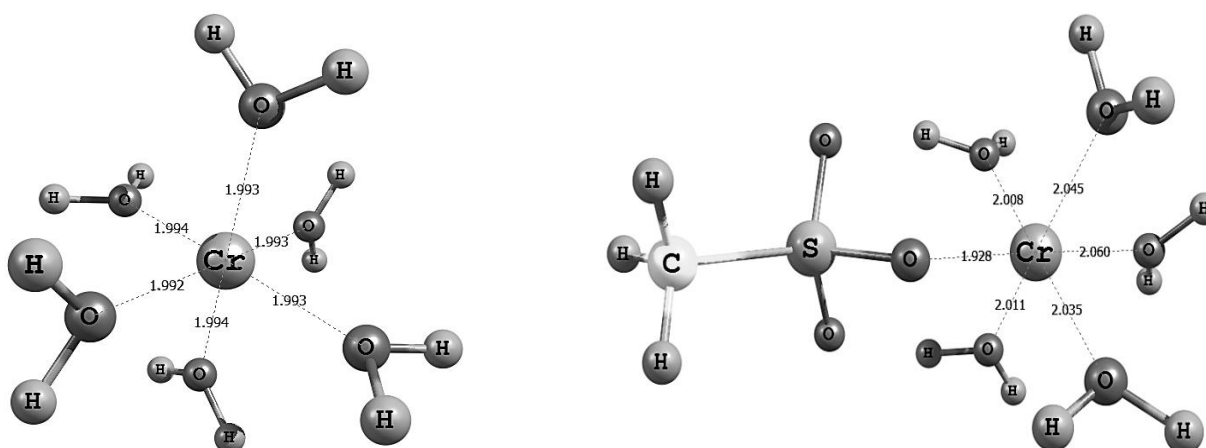


Рис. 6. Рівноважні геометрії комплексних частинок  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  і  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{CH}_3\text{SO}_3]^{2+}$

З часом за рахунок реакцій окволяції, оліфікації та полімеризації фіолетова форма трансформується у зелену. Розчини зеленої модифікації Cr(MS)<sub>3</sub> представлені більш складними за структурою моноядерними комплексами (декілька молекул води замінені на метансульфонатні аніони) і поліядерними комплексами, де атоми хрому поєднуються оксо- та гідроксо-місточками. Підкреслимо, що зелену форму можна знову перевести у фіолетову, ввівши надлишок кислоти на холод.

Вольтамперні вимірювання (рис. 7) продемонстрували, що електровідновлення Cr(III)→Cr(II) з розчинів фіолетової та зеленої модифікацій відбувається різним чином, про що свідчать різні значення потенціалів ( $E_p$ ) і струмів піків розряду ( $I_p$ ). Процес Cr(III)+e<sup>-</sup>→Cr(II) в обох випадках є необоротним, з одного боку, це підтверджують сильно розділені катодна та анодна хвилі струму, а з іншого – зсув піків струму розряду в область більш від'ємних потенціалів зі збільшенням швидкості сканування потенціалу.



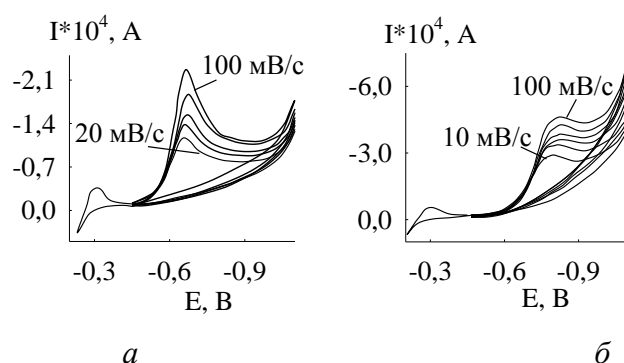


Рис. 7. Вольтамперограми Pb-електрода, одержані у  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчинах фіолетової (а) та зеленої (б) модифікацій  $\text{Cr}(\text{MS})_3$  при різних швидкостях сканування потенціалу ( $T = 298$  К)

У зв'язку з тим, що досліджений електродний процес є необоротним, для кількісної обробки експериментального матеріалу були використані рівняння Делакса і Гохштейна, які дозволяють за відомими значеннями  $I_p$  та  $E_p$  розрахувати основні кінетичні параметри (табл. 3):

$$I_p = 3,01 \cdot 10^5 \alpha^{1/2} s D^{1/2} C_0 \nu^{1/2}, \quad (1)$$

$$I_p = 0,23 F C_0 k_s \exp \left[ - \frac{\alpha F (E_p - E^0)}{RT} \right], \quad (2)$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{Db} \right], \quad (3)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт перенесення;  $S$  – площа електрода;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $C_0$  – концентрація в об'ємі розчину;  $\nu$  – швидкість сканування потенціалу;  $E^0$  – формальний стандартний електродний потенціал;  $k_s$  – стандартна константа швидкості;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура;  $F$  – стала Фарадея;  $b = \frac{\alpha F}{RT} \nu$ .

Таблиця 3

Кінетичні параметри електровідновлення  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  з різних водних розчинів тривалентного хрому

Тип розчину	Матеріал електрода	Коефіцієнт перенесення, $\alpha$	Коефіцієнт дифузії, $D$ см <sup>2</sup> /с	Стандартна константа швидкості, $k_s$ см/с
$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	Cd	0,48	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$6,04 \cdot 10^{-4}$
	Pb	0,49		$6,09 \cdot 10^{-4}$
	Sn	0,46		$9,35 \cdot 10^{-4}$
$\text{CrCl}_3$ фіол. форма	Cd	0,51	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$
	Pb	0,48		$1,37 \cdot 10^{-4}$
	Sn	0,46		$2,77 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}(\text{MS})_3$ фіол. форма	Cd	0,46	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$9,41 \cdot 10^{-5}$
	Pb	0,49		$9,16 \cdot 10^{-5}$
	Sn	0,44		$1,94 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cr}(\text{MS})_3$ зел. форма	Cd	0,49	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-5}$
	Pb	0,50		$2,92 \cdot 10^{-5}$
	Sn	0,49		$3,83 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ зел. форма	Cd	0,49	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$
	Pb	0,49		$2,79 \cdot 10^{-5}$
	Sn	0,47		$2,51 \cdot 10^{-5}$

Якщо проаналізувати отримані кінетичні параметри (табл. 3), то можна відзначити, що стандартна константа швидкості електровідновлення  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  зменшується при переході від аква-комплексів перхлоратного розчину  $\text{Cr(III)}$ , моноядерних комплексів фіолетових модифікацій хлориду та метансульфонату  $\text{Cr(III)}$  до більш складних моноядерних та поліядерних комплексів, які формуються у розчинах зелених модифікацій  $\text{Cr(MS)}_3$  і  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Явної залежності кінетичних параметрів від природи робочого електрода не спостерігається, що свідчить про відсутність адсорбційних явищ під час перебігу досліджуваного електродного процесу.

Викликає інтерес помітне збільшення коефіцієнту дифузії комплексів зелених модифікацій  $\text{Cr(MS)}_3$  та  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  у порівнянні з комплексами розчинів фіолетових модифікацій сполук  $\text{Cr(III)}$ . Таке збільшення  $D$  вірогідніше за все пов'язано зі зміненням ефективного розміру комплексних частинок (за рахунок зміни ступеня сольватації) унаслідок зменшення заряду комплексу. Літературні дані підтверджують той факт, що частинки, які мають менший заряд, характеризуються більшим значенням коефіцієнту дифузії.

Відомо, що для більшості комплексів тривалентного хрому перенесення електрону за перебігу електровідновлення  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  відбувається за зовнішньосферним механізмом. За допомогою методу Вів'єра, який базується на впливі специфічно адсорбованих іонів на швидкість електрохімічної реакції, встановлено, що розряд  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  з метансульфонатного розчину  $\text{Cr(III)}$  обох модифікацій також відбувається за зовнішньосферним механізмом.

З підвищенням температури спостерігається суттєве прискорення процесу  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  як для метансульфонатного, так і для сульфатного розчинів  $\text{Cr(III)}$  (рис. 8). Значення кінетичних параметрів, розрахованих згідно з рівняннями (1) – (3) за різних температур, дозволяють одержати параметри активації розряду та дифузії (табл. 4, класичний метод):

$$k_s = A_a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

$$D = A_D \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (5)$$

де  $E_a$ ,  $E_D$  – енергії активації стадій розряду та дифузії,  $A_a$ ,  $A_D$  – відповідні передекспоненційні множники.

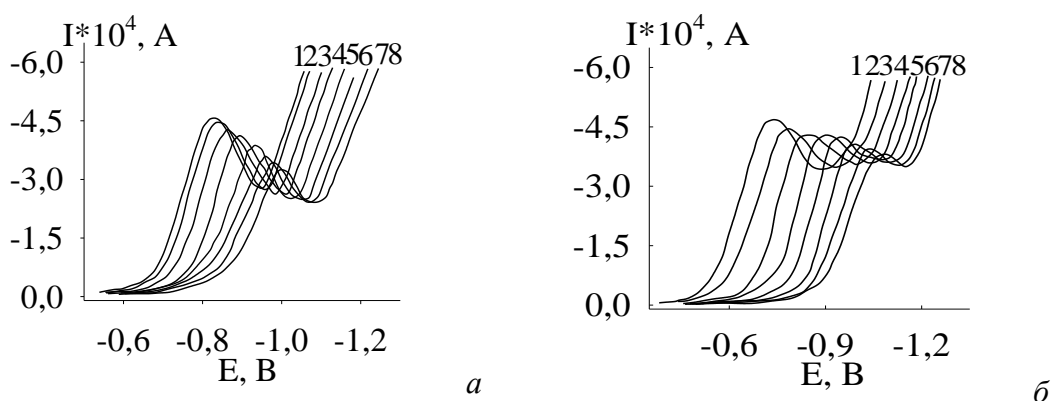


Рис. 8. Вольтамперограми Pb-електрода в  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчинах  $\text{Cr(MS)}_3$  (а) і  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (б), одержані за різних температур, К:

(1) 333; (2) 328; (3) 323; (4) 318; (5) 313; (6) 308; (7) 303; (8) 298 ( $\nu = 50$  мВ/с)

У рамках виконаного дослідження запропоновано і перевірено альтернативний метод отримання значень енергій активації розряду та дифузії. Згідно з цим методом вводяться дві

функції  $f(T) = \ln i_p + \frac{1}{2} \ln T$  та  $q(T) = \ln i_p + \frac{\alpha n F (E_p - E_0)}{RT}$ , аналіз експериментальних значень яких у ареніусовських координатах дозволяє визначити  $E_a$  і  $E_D$  (табл. 4):

$$f(T) = \ln K - \frac{E_D}{2RT} \quad (6)$$

де  $K = 0,28 n F s c_0 \sqrt{\pi A_D \nu} \frac{\alpha n F}{R}$ .

$$q(T) = \ln B - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

де стала  $B = 0,227 n F s c_0 A_a$ .

Таким чином, за допомогою запропонованого методу є можливість отримати параметри активації, використовуючи первинний експериментальний матеріал.

Таблиця 4

Експериментальні та теоретично розраховані енергії активації дифузії та розряду одноелектронного переходу Cr(III)→Cr(II)

Тип розчину	$E_D$ , кДж/моль (класичний метод)	$E_a$ , кДж/моль (класичний метод)	$E_a$ , кДж/моль теоретичний розрахунок	$E_R$ , кДж/моль теоретичний розрахунок
Cr(MS) <sub>3</sub>	19,5 (19,5)	52,5 (52,7)	48,4	193,6
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	11,6 (11,7)	61,3 (61,6)	57,9	231,6

Енергія активації дифузії для метансульфонатного розчину виявилася помітно більша, ніж для сульфатного, що, напевно, пов'язано з різною сольватацією досліджуваних іонів. Як відомо, аніони тетраедричної форми (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) можуть розташовуватися у порожнинах, що не призводить до помітної зміни структури води, а органічні іони навпаки суттєво впливають на її структуру. Різна структура рідини, що формується під впливом CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> аніонів вірогідніше за все і є основною причиною відмінностей у енергіях активації масоперенесення.

Енергія активації одноелектронного переходу Cr(III)→Cr(II), отримана з даних температурно-кінетичного експерименту, навпаки, дещо більша у випадку сульфатного розчину. Як виявилось з результатів квантово-хімічного розрахунку відмінності у значеннях  $E_a$  обумовлені різною енергією реорганізації розчинника ( $E_R$ ) у метансульфонатному та сульфатному середовищах, що також може бути результатом різного впливу CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> і SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> аніонів на структуру цих розчинів. Для сульфатного розчину Cr(III) значення  $E_R$  дещо більше, ніж для метансульфонатного (див. табл. 4), що призводить до відмінностей у енергіях активації одноелектронного переходу ( $E_a \approx E_R/4$ ).

Цікавим є той факт, що незважаючи на зростання енергії активації електровідновлення Cr(III)→Cr(II) при переході від Cr(MS)<sub>3</sub> до Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> значення стандартних констант швидкостей для досліджуваних розчинів дуже близькі. Це стає можливим у результаті так званого «компенсаційного» ефекту, коли збільшення енергії активації компенсується зростанням передекспоненційного множника.

Введення спиртів у метансульфонатний і перхлоратний розчини Cr(III) призводить до помітного зниження струмів розряду та зміщення потенціалу піка електровідновлення до ділянки більш негативних значень (рис. 9).

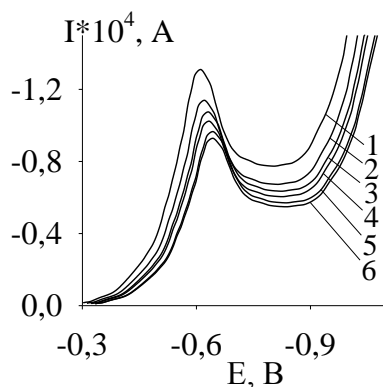


Рис. 9. Вольтамперограми Pb-електрода у  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчинах фіол. мод.  $\text{Cr}(\text{MS})_3$  у присутності ізоамілового спирту, М: (1) 0; (2) 0,075; (3) 0,100; (4) 0,125; (5) 0,175; (6) 0,200

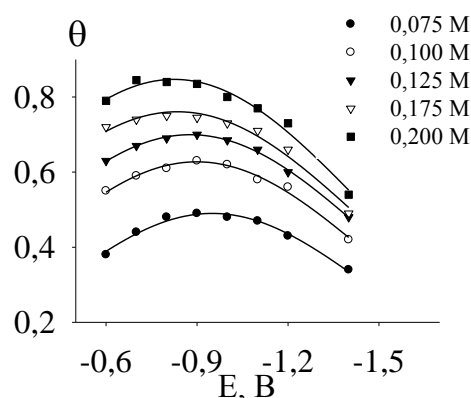


Рис. 10. Залежності ступеня заповнення поверхні свинцю ізоаміловим спиртом від потенціалу електрода ( $\theta$  розраховані з використанням рівняння моделі двох паралельних конденсаторів)

Слід відзначити, що використання експериментальних вольтамперограм (див. рис. 9), які отримані в умовах зміни ступеня заповнення поверхні електрода молекулами адсорбату ( $\theta$ ) з потенціалом (рис. 10), для розрахунку кінетичних параметрів є недоцільним. Тому нами проведена оцінка ступеня інгібування електрохімічної реакції  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  введеними добавками аліфатичних спиртів ( $\gamma_\theta = k_{s,\theta} / k_{s,\theta=0}$ ), яка ілюструє зміну константи швидкості інгібованого процесу ( $k_{s,\theta}$ ) у порівнянні з неінгібованим ( $k_{s,\theta=0}$ ) (Рис. 11).

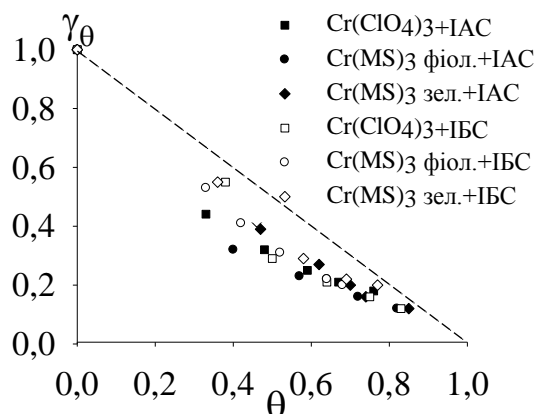


Рис. 11. Залежності ступеня інгібування процесу  $\text{Cr}(\text{III}) + e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  від ступеня заповнення поверхні Pb-електрода ізобутиловим та ізоаміловим спиртами ( $T = 298 \text{ K}$ )

Відзначимо той факт, що отримані залежності для всіх розчинів не відповідають моделі звичайного блокування поверхні електрода молекулами адсорбату (пунктирна лінія на рис. 11). Це свідчить про суттєвий вклад в параметр інгібування активаційного фактору.

Як видно з наданих на рис. 11 даних, ступінь інгібування процесу електровідновлення  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  не залежить від довжини вуглеводневого радикалу спирту і від природи досліджуваного розчину, тобто специфіки адсорбційних явищ у метансульфонатному розчині не спостерігається.

**П'ятий розділ** дисертаційної роботи присвячено особливостям кінетики катодних процесів при електроосажденні хрому з сульфатних і метансульфонатних електролітів.

Кінетичні закономірності перебігу першого етапу стадійного процесу електроосаждення хрому  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  у метансульфонатному розчині на Cd, Sn і Pb-електродах висвітлені вище. Проте, як було встановлено з результатів попередніх експериментів, вивчення кінетики процесу відновлення  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(0)$  можливе лише з використанням «комплексних» електролітів та електродів, які дозволяють позбутися труднощів обумовлених загальмованістю на них процесу електрокристалізації хрому. У зв'язку з цим дослідження кінетики розряду  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(0)$  виконано з використанням методу визначення парціальних швидкостей електродних реакцій на Au-

електроді у метансульфонатному та сульфатному розчинах, що містять мурашину кислоту. Парціальні вольтамперограми катодних процесів, що перебігають у цих електролітах, наведені на рис. 12.

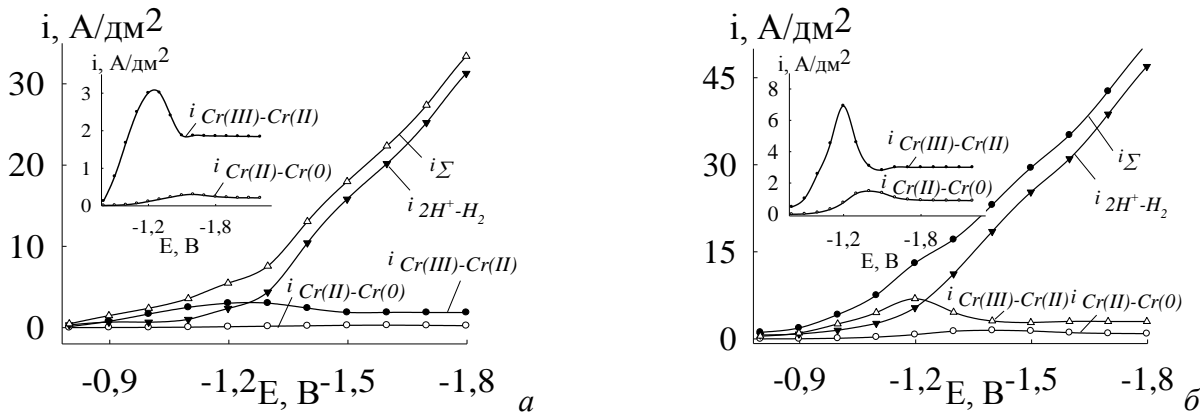


Рис. 12. Парціальні вольтамперограми катодних процесів, що перебігають в електролітах наступного складу:

- a* – «метансульфонатний електроліт»: 0,5 М  $\text{Cr}(\text{MS})_3$ , 0,75 М  $\text{HCOOH}$ , 0,5 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 4 М  $\text{NH}_4\text{MS}$ ;  
*б* – «сульфатний електроліт»: 0,5 М  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 0,75 М  $\text{HCOOH}$ , 0,5 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  
 2 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\tau_{\text{oc}} = 20 \text{ хв}$ ,  $\text{pH } 3,0$

Відмітимо, що в умовах інтенсивного виділення водню швидкість електровідновлення іонів  $\text{Cr}(\text{II})$  до металу значно поступається швидкості процесу  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  навіть у режимі граничного струму, тобто лише незначна частка іонів  $\text{Cr}(\text{II})$ , які утворюються на першому етапі розряду, відновлюється до металу, решта – переноситься в об'єм розчину.

Звертає увагу на себе поява екстремумів на стаціонарних кривих електровідновлення  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  та  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{0})$  (див. рис. 12), які співпадають з помітним прискоренням процесу електролітичного виділення водню. Електродний процес  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  призводить до помітного збільшення  $\text{pH}$  у прикатодному шарі ( $\text{pH}_s$ ), за рахунок чого можливе досягнення  $\text{pH}$  гідроксоутворення  $\text{Cr}(\text{III})$ . Гідроксидні сполуки  $\text{Cr}(\text{III})$  адсорбуються на поверхні катоду, блокують її, внаслідок чого спостерігається зниження струму відновлення  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{0})$ ,  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  та поява максимуму на відповідних  $i - E$  кривих.

Як видно з рис. 12, струми електровідновлення іонів хрому з сульфатного розчину помітно більші, аніж з метансульфонатного, що, можливо, пов'язано з особливостями гідроксоутворення. Дійсно, з результатів потенціометричного титрування витікає, що буферна ємність сульфатного електроліту помітно вища, аніж метансульфонатного, що є основною причиною незначної зміни  $\text{pH}$  приелектродного шару у ході електролізу і як наслідок великих струмів розряду  $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}(\text{II})$  і  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{0})$ .

Вплив утворення хром(III) гідроксиду на електродний процес  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{0})$  також ілюструється парціальними вольтамперограмами, що отримані за різних значень кислотності сульфатного і метансульфонатного електролітів (рис. 13). При збільшенні  $\text{pH}$  піки струму електровідновлення  $\text{Cr}(\text{II}) \rightarrow \text{Cr}(\text{0})$  для обох розчинів зменшуються, однак на початковій ділянці кривих навпаки відбувається збільшення струму розряду  $\text{Cr}(\text{II})$  (див. рис. 13). Зростання швидкості реакції електроосадження хрому при збільшенні об'ємного значення  $\text{pH}$  (відповідно і  $\text{pH}_s$ ) свідчить на користь каталітичного впливу  $\text{OH}^-$  іонів при відновленні  $\text{Cr}(\text{II})$ , що неодноразово описано у літературі.

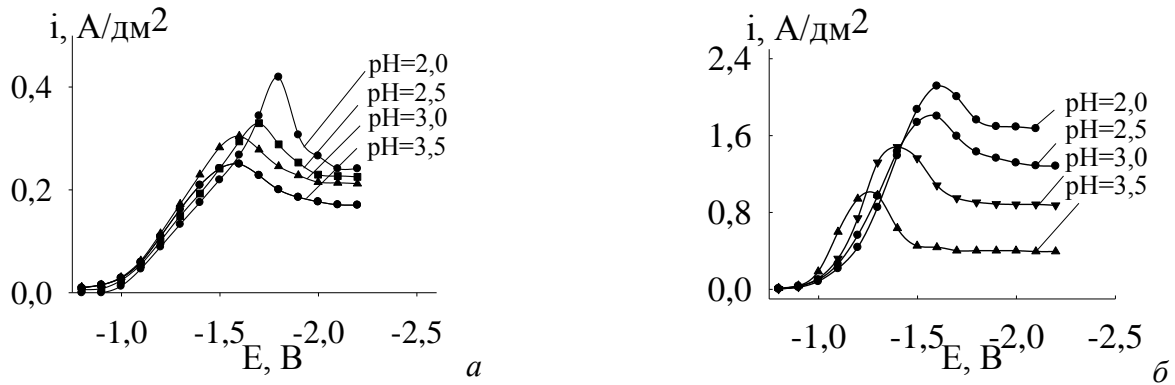
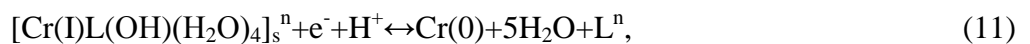
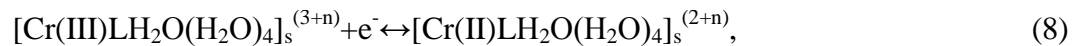


Рис. 13. Парціальні вольтамперограми процесу розряду  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  з метансульфонатного (а) та сульфатного (б) електролітів, отримані при різних значеннях рН

Напевно, електродний процес  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  відбувається при розряді гідросокомплексів  $\text{Cr(II)}$ , що сформувалися у приелектродному шарі, а група  $\text{OH}^-$  при цьому є електронним «місточком», який полегшує перенесення заряду.

З урахуванням експериментальних даних можна вважати, що електроосадження хрому з метансульфонатного і сульфатного електролітів відбувається згідно з умовною реакційною схемою:



де  $\text{L}^n$  – ліганд, заряд якого дорівнює  $n$ ; індекс  $s$  означає, що вказані хімічні та електрохімічні перетворення відбуваються поблизу поверхні електрода.

З наведеної схеми видно, що зміна рН приелектродного шару впливає на зміщення рівноваги реакції (9). При зростанні рН електроліту збільшується кількість електроактивних гідросокомплексів  $\text{Cr(II)}$ , що узгоджується з отриманим експериментальним матеріалом.

Відмітимо, що рівняння (9) – (11) не враховують можливості досягнення у прикатодній зоні рН гідроксоутворення, в наслідок якого виникає ефект блокування поверхні електрода і екстремальна форма відповідних вольтамперограм.

Таким чином, відмінності, які спостерігаються при осадженні хрому з сульфатного і метансульфонатного електролітів, пов'язані з низькою буферною ємністю останніх; вони певною мірою можуть бути усунені спеціально підібраними буферуючими добавками та органічними лігандами, що беруть участь у комплексоутворенні.

## ВИСНОВКИ

1. Метансульфонатні аніони характеризуються незначною поверхневою активністю, про що свідчать параметри ПЕШ і адсорбції аліфатичних спиртів на межі поділу Рв-електрод/метансульфонатний розчин.

2. Показано, що метансульфонат тривалентного хрому у водних розчинах може існувати у вигляді двох модифікацій: фіолетової та зеленої. Фіолетова модифікація представлена аквакомплексами  $\text{Cr(III)}$  і моноядерними комплексами, де у внутрішній координаційній сфері одна або декілька молекул води заміщені метансульфонатними аніонами, зелена модифікація – більш складними за структурою моноядерними та поліядерними комплексами.

3. Електровідновлення  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  в метансульфонатному середовищі (як для фіолетовою, так і для зеленої модифікацій) на  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  та  $\text{Cd}$  електродах перебігає необоротно за

зовнішньосферним механізмом. Електродний процес не ускладнений адсорбційними явищами, про що свідчить незмінність кінетичних параметрів для різних електродів.

4. Виявлено, що структура рідини при внесенні в неї аніонів метансульфонової кислоти змінюється, що відбивається у зміні величин енергії активації дифузії частинок в метансульфонатних середовищах та енергії реорганізації розчинника і, як наслідок, енергії активації електровідновлення  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  у метансульфонатному розчині.

5. Встановлено, що електроосадження хрому з метансульфонатних розчинів  $\text{Cr(III)}$  перебігає стадійно з утворенням проміжного продукту  $\text{Cr(II)}$ . З підвищенням рН сульфатного і метансульфонатного електролітів спостерігається прискорення процесу розряду  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$ , що узгоджується з припущенням про каталітичну дію  $\text{OH}^-$  іонів.

6. Вихід за струмом хрому у метансульфонатному розчині суттєво нижчий аніж у сульфатному, що обумовлено насамперед більш високою буферною ємністю останнього.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ

1. **Китык А.А.** Электровосстановление ионов трехвалентного хрома из метансульфонатного электролита на свинцовом электроде / А.А. Китык, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 5. – С. 133–137.

*Здобувачем виконано дослідження закономірностей електровідновлення  $\text{Cr(III)}$  на свинцевому електроді з метансульфонатного розчину, обробку і аналіз експериментальних даних.*

2. **Китык А.А.** Взаимосвязь электрохимических и спектральных характеристик различных комплексов  $\text{Cr(III)}$  в водных растворах / А.А. Китык, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 135–137.

*Особистий внесок автора полягає в отриманні експериментальних даних з впливу природи комплексів  $\text{Cr(III)}$  на кінетику електровідновлення і встановленні взаємозв'язку між спектральними та електрохімічними характеристиками досліджуваних комплексів.*

3. Protsenko V.S. Voltammetry study of  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$  system in aqueous methanesulfonate solutions / V.S. Protsenko, **А.А. Китык**, F.I. Danilov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2011. – Vol. 661. – P. 213–218.

*Особистий внесок здобувача полягає у здійсненні вольтамперометричного дослідження кінетики перенесення електрону  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$  у метансульфонатному розчині та аналізі отриманих результатів.*

4. **Китык А.А.** Электровосстановление ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в метансульфонатных электролитах / А.А. Китык, С.А. Артюшенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – Т. 1, № 4. – С. 232–234.

*Здобувачем особисто отримані експериментальні дані, які дозволили встановити природу комплексних частинок, що формуються у метансульфонатних розчинах тривалентного хрому.*

5. Проценко В.С. Влияние температуры на кинетику электрохимических реакций в системе  $\text{Cr(III)}$  – метансульфоокислота / В.С. Проценко, **А.А. Китык** // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 152–155.

*Здобувачем виконано температурно-кінетичні випробування та аналіз отриманих експериментальних даних.*

6. Protsenko V.S. Electroreduction of  $\text{Cr(III)}$  Ions in Methanesulphonate Solution on Pb Electrode / V.S. Protsenko, **А.А. Китык**, F.I. Danilov // E-Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 8. – P. 1714–1719.

*Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні комплексоутворення у метансульфонатних розчинах  $\text{Cr(III)}$  та встановленні кінетичних параметрів електровідновлення  $\text{Cr(III)/Cr(II)}$ .*

7. Данилов Ф.И. Параметры двойного электрического слоя и адсорбции *n*-бутанола на свинце в метансульфонатных растворах / Ф.И. Данилов, **А.А. Китык**, В.С. Проценко // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 9. – С. 1026–1030.

*Здобувачем отримано необхідні експериментальні дані для опису особливостей будови ПЕШ та адсорбційних явищ у метансульфонатних розчинах.*

8. **Китык А.А.** Кинетические закономерности электродного процесса  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  в метансульфонатном растворе / А.А. Китык // VIII Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 11-14 травня 2010 р. : тези доповідей. – Харків, 2010. – С. 99.

*Здобувачем особисто отримано та проаналізовано експериментальні дані стосовно особливостей перебігу процесу розряду  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  у метансульфонатному середовищі.*

9. **Китык А.А.** Электровосстановление ионов Cr(III) в метансульфонатных растворах / А.А. Китык // VII Регіональна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 травня 2010 р. : тези доповідей. – Дніпропетровськ : Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, 2010. – С. 63.

*Особистий внесок здобувача полягає у встановленні кінетичних особливостей електровідновлення іонів тривалентного хрому з метансульфонатних розчинів різних модифікацій.*

10. **Китык А.А.** Особенности кинетики электровосстановления Cr(III)→Cr(II) в метансульфонатных растворах / А.А. Китык, В.С. Проценко // V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14-17 березня 2011 р. : тези доповідей.– Донецьк : Донецький національний університет, 2011. – С. 48.

*Здобувачем отримано необхідні спектральні та вольтамперометричні дані для встановлення особливостей перебігу електровідновлення Cr(III)→Cr(II) і природи та складу електроактивних частинок Cr(III), що присутні у метансульфонатних розчинах.*

11. **Китык А.А.** Кинетика электролитического выделения водовода на Pb-электроде в водном растворе метансульфонокислоты / А.А. Китык, В.С. Проценко // Технологія-2011 : XIV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 22-23 квітня 2011 р. : тези доповідей. – Сєверодонецьк, 2011. – ч. 1. – С. 100–102.

*Здобувачем отримано необхідні експериментальні дані для опису кінетики електролітичного виділення водню на свинцевому електроді з водних розчинів метансульфонокислоти.*

12. **Кітик А.А.** Будова подвійного електричного шару на свинцевому електроді у метилсульфонатних розчинах / А.А. Кітик, В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов // ССТ-2011 : II Міжнародна конференція молодих вчених, 24-26 листопада 2011 р. : тези доповідей. – Львів : Львівська політехніка, 2011. – С. 218–219.

*Здобувачем експериментально визначено потенціал нульового заряду свинцевого електрода у метилсульфонатному розчині, виявлено, що метилсульфонатні аніони характеризуються незначною специфічною адсорбцією.*

13. **Китык А.А.** Закономерности электровосстановления комплексных ионов Cr(III) на твердых электродах / А.А. Китык, С.А. Артюшенко // V-th International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduate students, 20-22 квітня 2011 р. : тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 124.

*Здобувачем виконано необхідні експерименти для розрахунку кінетичних параметрів електродного процесу Cr(III)→Cr(II) у метансульфонатному, сульфатному та перхлоратному розчинах тривалентного хрому.*

14. Метансульфонаты – новое поколение электролитов для электрохимических систем / **А.А. Китык**, А.А. Гречанюк, Е.А. Васильева, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // VIII Mezinárodní vědecko-praktická conference «Dnyvědy-2012», 27 березня – 5 квітня 2012 р. : тези доповідей. – Прага, 2012. – С. 35–38.

*Здобувачем описано основні властивості метансульфонокислоти та виконані експерименти з визначення особливостей перебігу електродних процесів та комплексоутворення у системі Cr(III) – метансульфонокислота.*

15. **Китык А.А.** Влияние адсорбции изо-спиртов на кинетику разряда



Cr(III)-Cr(II) из метансульфонатных растворов / А.А. Китьк, В.С. Проценко, Ф.И. Данилов // IV Міжнародна конференція студентів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4-6 квітня 2012 р. : тези доповідей. – Київ, 2012. – С. 159.

*Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментів та аналізі отриманих результатів відносно впливу адсорбції із-спиртів на кінетику розряду Cr(III)→Cr(II) з метансульфонатних розчинів.*

16. **Китьк А.А.** Взаимосвязь между электрохимическими свойствами и структурой комплексов Cr(III) / А.А. Китьк, В.С. Проценко // IX-th International scientific students conference «Trans-Mech-Art-Chem», 11-13 квітня 2012 р. : тези доповідей. – Дніпропетровськ : ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 2012. – С. 92.

*Здобувачем особисто отримано масив експериментальних даних, що дозволив встановити взаємозв'язок між електрохімічними властивостями і природою комплексів Cr(III).*

17. **Китьк А.А.** Электроосаждение хрома из метансульфонатных растворов на основе Cr(III) / А.А. Китьк, В.С. Проценко // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р. : тези доповідей. – Харків, 2012. – С. 49.

*Здобувачем виконано низку експериментів і аналіз отриманих результатів стосовно особливостей електроосадження хрому з метансульфонатних електролітів.*

18. **Китьк А.А.** Влияние температуры на кинетику разряда Cr(III)/Cr(II) из метансульфонатного и сульфатного растворов / А.А. Китьк, В.С. Проценко // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 25-27 квітня 2012 р. : тези доповідей. – Дніпропетровськ : Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара, 2012. – С. 41.

*Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментів із встановлення впливу температури на кінетику розряду Cr(III)/Cr(II) з метансульфонатних і сульфатних електролітів.*

## АНОТАЦІЯ

**Китьк А.А.** Електродні процеси в системі Cr(III) – метансульфо кислота. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена встановленню особливостей кінетики та механізму електрохімічних реакцій перенесення заряду у метансульфонатних розчинах Cr(III).

Досліджено особливості будови ПЕШ на межі поділу електрод/метансульфонатний розчин та адсорбційні явища у метансульфонатних середовищах. Встановлено, що метансульфонатні аніони характеризуються незначною поверхневою активністю, а адсорбція в метансульфонатному середовищі протікає неспецифічно.

Показано, що метансульфонат тривалентного хрому може існувати у вигляді двох модифікацій – фіолетової та зеленої. Фіолетова модифікація представлена аква-комплексами та простими моноядерними комплексами хрому(III), де одна молекула води у внутрішній координаційній сфері заміщена аніоном метансульфо кислоти. З часом за рахунок реакцій окволяції, оліфікації та полімеризації фіолетова форма трансформується у зелену, яка представлена більш складними за структурою моноядерними та поліядерними комплексами.

Процес електровідновлення Cr(III)→Cr(II) з розчинів обох модифікацій метансульфонату хрому є необоротним і перебігає за зовнішньосферним механізмом. Кінетичні параметри розряду для фіолетової та зеленої форм відрізняються, як і спектральні характеристики досліджуваних розчинів. Особливий вплив присутності метансульфонатних аніонів на структуру води призводить до суттєвих відмінностей у процесах дифузії та розряду, що відбуваються у метансульфонатних середовищах у порівнянні з сульфатними. Так, енергія активації дифузії у метансульфонатному розчині практично у два рази перевищує відповідне значення у сульфатному, енергія активації розряду Cr(III)→Cr(II) навпаки має дещо менше значення.

Досліджено закономірності електроосадження хрому з сульфатного та метансульфонатного розчинів. Показано, що відмінності, які виникають при електровідновленні  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  і  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  у ході осаження хрому з цих розчинів, обумовлені не різною природою електроактивних частинок, а більш високої буферною ємністю сульфатного розчину.

**Ключові слова:** метансульфонова кислота, сполуки  $\text{Cr(III)}$ , кінетика електродних процесів, будова ПЕШ, адсорбція ПАВ, електроосадження хрому.

## АННОТАЦИЯ

**Китык А.А.** Электродные процессы в системе  $\text{Cr(III)}$  – метансульфонокислота. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. – Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет", Днепропетровск, 2012.

Диссертация посвящена исследованию кинетики и механизма электрохимических реакций переноса заряда в метансульфонатных растворах  $\text{Cr(III)}$ .

Определены особенности строения ДЭС на границе раздела электрод/метансульфонатный раствор и протекания адсорбционных явлений в метансульфонатных средах. Установлено, что метансульфонатные анионы характеризуются незначительной поверхностной активностью, а адсорбция в метансульфонатной среде протекает неспецифично.

Показано, что метансульфонат трехвалентного хрома может существовать в виде двух модификаций – фиолетовой и зеленой. Фиолетовая модификация представлена аква-комплексами и простыми моноядерными комплексами хрома(III), где одна молекула воды во внутренней координационной сфере замещена анионом метансульфонокислоты. Со временем за счет реакций окволяции, олификации и полимеризации фиолетовая форма трансформируется в зеленую, которая представлена более сложными по структуре моноядерными и полиядерными комплексами.

Процесс электровосстановления  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  из растворов обеих модификаций метансульфоната хрома является необратимым и протекает согласно внешнесферному механизму. Кинетические параметры разряда для фиолетовой и зеленой форм отличаются, как и спектральные характеристики исследуемых растворов. Особое влияние присутствия метансульфонатных анионов на структуру воды приводит к существенным различиям в процессах диффузии и разряда, происходящих в метансульфонатных средах по сравнению с сульфатными. Так, энергия активации диффузии в метансульфонатном растворе практически в два раза превышает соответствующее значение в сульфатном, энергия активации разряда  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$ , наоборот, имеет несколько меньшее значение.

Исследованы закономерности электроосаждения хромовых покрытий из сульфатных и метансульфонатных электролитов. Показано, что различия, которые возникают при электровосстановлении  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  и  $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$  в ходе осаждения хрому из этих растворов, обусловлены не разной природой электроактивных частиц, а более высокой буферной емкостью сульфатного раствора.

**Ключевые слова:** метансульфонокислота, соединения  $\text{Cr(III)}$ , кинетика электродных процессов, строение ДЭС, адсорбция ПАВ, электроосаждения хрому.

## SUMMARY

**Kityk A.A.** Electrode processes in  $\text{Cr(III)}$  – methanesulfonic system. - Manuscript.

Ph.D. thesis, specialization 02.00.05 – electrochemistry. – State institute of higher education "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnepropetrovsk, 2012.

The thesis is devoted to the identification and description of the features of the kinetics and mechanism of electrochemical reactions of charge transfer in methanesulfonate  $\text{Cr(III)}$  solutions.

The structures of DEL and adsorption phenomena in methanesulfonate solutions are investigated. Found that the methanesulfonate anions are not characterized by a significant surface activity and adsorption processes in methanesulfonate medium nonspecific.

It is shown that the methanesulfonate of trivalent chromium can exist in two modifications – the violet and green one. Violet modification presented in form of aqua complexes and simple mononuclear complexes of chromium (III), where one of the water molecules in the inner coordination sphere substituted with the anion of methanesulfonate acid. Over time, due to the polymerization reactions violet form is transformed into the green – more difficult mononuclear and polynuclear complexes of Cr(III).

Electroreduction process  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  in solutions of both modifications of  $\text{Cr(MS)}_3$  is irreversible and proceeds according to the outer-sphere mechanism. Kinetic parameters of the discharge  $\text{Cr(III)}$  and spectral characteristics for the solutions of violet and green forms of  $\text{Cr(MS)}_3$  are different. The special effect of the presence methanesulfonate anions on water structure leads to substantial differences in the processes of diffusion and discharge occurring in the methanesulfonate solutions compared to sulfate. Thus, the activation energy for diffusion in the methanesulfonate solution almost twice higher than that in the sulphate, the activation energy of the discharge  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$  in front has a somewhat smaller value.

Chromium coatings in sulfate and methanesulfonate electrolytes are deposited differently. This fact due to the higher buffer capacity of the sulfate electrolyte, but not different nature of electroactive species in these solutions.

**Keywords:** methanesulfonic acid, Cr(III) complexes, kinetics of electrode processes, structure of DEL, adsorption, chrome plating.