

Міністерство освіти і науки України

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

СЕРЕДЮК ВОЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 544.65

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

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2014

Дисертацією є рукопис.

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

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

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

доктор хімічних наук, професор
Кузнєцов Олександр Олександрович
Дніпродзержинський державний технічний університет,
професор кафедри промислової біотехнології і загальної
хімії

Захист відбудеться «15» січня 2015 року о 11 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 «28» жовтня 2014 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

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

У той же час, хромовоокислі розчини, з яких осаджують твердий зносостійкий хром, є надзвичайно шкідливими, тому проблемі переходу на екологічно сприйнятливі електроліти хромування на основі солей хрому(III) закономірно приділялося багато уваги.

Певного прогресу вдалося досягти при використанні електролітів, що містять значні кількості органічних кислот (мурашина, оксалатна тощо), однак з таких розчинів за рахунок активного електровідновлення добавок електролітично виділяється лише карбідний хром, що не завжди відповідає технічним вимогам. Для створення сучасних технологій, які б повною мірою задовольняли потреби промисловості з врахуванням екологічного аспекту, необхідно мати чіткі уявлення про механізм процесу електроосадження хрому з розчинів його солей і природу чинників ефективного впливу на перебіг цього процесу у необхідному напрямі.

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дослідження виконано на кафедрі фізичної та неорганічної хімії хімічного факультету Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і розчинення металів з участю електроннодонорних поверхнево-активних речовин» (2006 – 2008 рр., номер держреєстрації 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009 – 2011 рр., номер держреєстрації 01009U000125), «Полідерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012 – 2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

Мета і задачі дослідження

Метою роботи було виявлення можливих шляхів процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}^0$ та супутніх хімічних та електрохімічних реакцій, що з ним пов'язані, а також встановлення чинників впливу на кінетику стадії, що лімітує швидкість процесу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

– за допомогою кореляційного аналізу підібрати методику квантово-хімічних розрахунків енергетики електрохімічних реакцій комплексів перехідних металів IV періоду (модель, базиси, поле розчинника тощо), які б надійно забезпечували високу точність отриманих результатів;

– розрахувати параметри усіх форм комплексів Хрому, які можуть існувати у типових електролітах хромування на основі солей Cr(III) та виникати в процесі їх електрохімічного відновлення;

– виходячи з результатів квантово-хімічних розрахунків визначити вірогідний механізм стадії трансформації стабільного інтермедіату (комплексів Cr^{2+}) в електрохімічно активну перехідну форму;

– дослідити вплив природи лігандів на кінетичні можливості швидкість визначальної стадії процесу електровідновлення катіонів Хрому;

– результати теоретичного дослідження перевірити шляхом застосування відповідних методів електрохімічної кінетики.

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

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

Методи дослідження:

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

– вольтамперометрія в стаціонарному потенціостатичному режимі та з лінійною розгорткою потенціалів, метод обертового дискового електрода, стріпінгова вольтамперометрія (для дослідження кінетики реакцій електроосадження хрому та виділення водню в присутності катіонів Хрому)

– рентгенофазний аналіз (для дослідження складу катодних осадів).

Наукова новизна одержаних результатів

У наданій роботі вперше:

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

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

– показано, що кінетичні можливості стадії дисоціації інтермедіатів, а значить і швидкість граничного струму сумарного процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$, визначаються електроннодонорними властивостями лігандів L_1 і L_2 ;

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

Практичне значення одержаних результатів

Відомості щодо природи стадії, яка лімітує швидкість процесу $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$ та чинників ефективного впливу на її перебіг відкривають перспективи науково-обґрунтованої розробки оптимального складу електролітів хромування на основі солей хрому(III). Так, для одержання безкарбідного твердого хрому запропоновано використовувати сульфатно-флуоридний електроліт зі спеціальною неелектроактивною буферною добавкою. На основі результатів температурно-кінетичних вимірів визначено режим електролізу, який забезпечує виділення товстих шарів безкарбідного хрому.

Особистий внесок здобувача

Постановка завдань, вибір об'єкта та предмета досліджень здійснено науковим керівником проф. В.Ф. Варгалюком. Побудова моделей об'єктів дослідження, виконання квантово-хімічних розрахунків, розробка методу перевірки адекватності їх результатів, та виконання електрохімічних досліджень здійснено безпосередньо автором. Узагальнення даних і формулювання висновків здійснено разом із науковим керівником. Рентгенофазові дослідження виконані на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів ДНУ імені Олеся Гончара.

Апробація результатів дисертації

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

Публікації

Результати дисертаційної роботи опубліковано у 16 наукових працях, з них 10 статей у наукових фахових та 6 тез доповідей і матеріалів конференцій.

Структура та обсяг роботи

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, здійснено вибір об'єктів дослідження і використаних методів дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі на основі аналізу існуючих літературних даних за темою дисертації розкрито сучасні уявлення про механізм електровідновлення катіонів Хрому як з водних, так і з безводних електролітів на основі солей хрому (III).

У другому розділі наведено опис матеріалів, методик досліджень та вимірювальної апаратури. В якості робочого електрода використовували або

платинову пластину, на яку попередньо осаджували мідь, або золотий обертовий дисковий електрод. У якості анодів використовували платинову фольгу. Електродом порівняння слугував насичений хлоридсрібний напівелемент. В роботі потенціали подано відносно хлоридосрібного електрода.

Кінетичні вимірювання проводили в триелектродній скляній комірці за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 в комплекті з програматором ПР-8. Термостатування забезпечувалось термостатом УТУ-2/77.

На етапі приготування електролітів внутрішня структура комплексів формувалася шляхом стабілізації розчину витримуванням упродовж 20 хв при 95°C до завершення лігандного обміну.

За час виконання електрохімічних вимірювань при 25°C зберігалась практично незмінною нерівноважна концентрація лігандів, які додатково вносились у електроліт, та концентрація рівноважних комплексних форм у попередньо стабілізованому розчині.

Рентгенофазні дослідження виконувались за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 в монохроматизованому CuK_α випромінюванні.

У третьому розділі наводяться відомості щодо ефективності використання різноманітних методик квантово-хімічного моделювання електрохімічних реакцій за участю катіонів d-металів IV періоду. Параметрами, що розраховувались, були енергії переходів $\text{Me}^{3+} + \bar{e} = \text{Me}^{2+}$, $\text{Me}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Me}^0$ та $\text{Me}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Me}^0$ (ΔE). Кореляційним параметром були величини відповідних стандартних потенціалів (φ^0).

Система $\text{Me}^{z+}(\text{H}_2\text{O})_m$ розраховувалась за допомогою програми GAMESS необмеженим за спіном методом Хартрі-Фока з використанням різних базисів (6-31G, 6-311G, CRENBL ECP, Stuttgart RSC 1997 ECP) та моделей (Кірквуда-Онзагера, поляризаційного континуума). Отримані $\varphi^0, \Delta E$ залежності виявились чітко лінійними. Найкращі коефіцієнти кореляції (0,994 для системи $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$; 0,993 для системи $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^0$; 0,992 для системи $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^0$) відповідали випадку використання необмеженого за спіном методу Хартрі-Фока разом з поправками DFT, врахуванням впливу розчинника через модель поляризаційного континуума та використанням базисного набору CRENBL ECP/6-311G, що свідчить про високий ступінь адекватності результатів квантово-хімічних розрахунків, виконаних у означеному форматі, реальним електрохімічним об'єктам.

Тому всі подальші розрахунки енергетики реакцій, які можуть перебігати при електровідновленні катіонів Хрому, здійснювали з використанням саме цього варіанту.

Результати виконаних розрахунків показали, що при перенесенні першого електрона не відбувається суттєвої реорганізації внутрішньої координаційної сфери у продуктів реакції – комплексів хрому(II). У аквакомплексів хрому(II) спостерігається тільки відносно невелике збільшення відстаней між центральним атомом і молекулами води, що обумовлено зміною гібридизації валентних орбіталей катіона Хрому з d^2sp^3 на sp^3d^2 . Комплекси $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})]$ з монодентатними лігандами мають схильність переходити в структуру чотиригональної піраміди з

dsp^3 -гібридизацією валентних орбіталей катіона Cr^{3+} . При цьому координаційне число центрального атома зменшується до 5.

Принципово за іншим механізмом відбувається електровідновлення комплексів Cr^{2+} . Як видно з табл. 1, для усіх багатолігандних структур енергія активації процесу $Cr^{2+} + \bar{e} \rightarrow Cr^+$ виявляється надзвичайно великою, що практично забороняє подібний перехід.

Таблиця 1

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE), ентальпії електронного переходу (ΔH), енергії реорганізації внутрішньої координаційної сфери реагуючих комплексів (E_R) та енергії активації (E_a) реакції $Cr^{2+} + \bar{e} = Cr^+$, кДж/моль

Реагуюча частинка	ΔE	ΔH	E_R	E_a
$[Cr^{2+}(H_2O)_6]$	-131	223	13,2	1057
$[Cr^{2+}(H_2O)_4(HCOO^-)]$	-117	236	50,4	407
$[Cr^{2+}(H_2O)_4(HC_2O_4^-)]$	-125	229	49,9	390
$[Cr^{2+}(H_2O)_4(C_2O_4^{2-})]$	-107	250	38,9	535
$[Cr^{2+}(H_2O)_4(H_3N^+CH_2COO^-)]$	-135	219	53,2	347
$[Cr^{2+}(H_2O)_5(SO_4^{2-})]$	-101	252	39,1	543
$[Cr^{2+}(H_2O)_4(OH^-)]$	-104	250	33,5	598
$[Cr^{2+}(H_2O)_4(F^-)]$	-109	246	32,1	505
$[Cr^{2+}(H_2O)_3(F^-)]$	-163	190	29,5	186
$[Cr^{2+}(H_2O)_2(F^-)]$	-228	125	26,4	125
$[Cr^{2+}(H_2O)_2]$	-458	-104	28,2	4,8
$[Cr^{2+}(H_2O)(HCOO^-)]$	-425	-71	31,3	1,5
$[Cr^{2+}(H_2O)(HC_2O_4^-)]$	-432	-78	33,6	1,2
$[Cr^{2+}(C_2O_4^{2-})]$	-246	107	23,1	108,3
$[Cr^{2+}(H_2O)(H_3N^+CH_2COO^-)]$	-442	-88	42,0	2,1
$[Cr^{2+}(H_2O)(SO_4^{2-})]$	-411	-58	45,6	1,1
$[Cr^{2+}(H_2O)(OH^-)]$	-425	-72	25,2	1,0
$[Cr^{2+}(H_2O)(F^-)]$	-420	-68	25,0	1,3

Крім того, під час електронного переходу $Cr^{2+} + \bar{e} = Cr^+$ енергія оптимізованих комплексів Cr^+ завжди виявляється суттєво вищою, ніж у комплексів Cr^{2+} за тієї ж геометрії, тому зворотний перехід $Cr^+ - \bar{e} = Cr^{2+}$ в таких випадках повинен відбуватись з великою швидкістю (рис. 1а).

Така поведінка катіонів Хрому пов'язана зі специфікою розподілу валентних електронів на d-орбіталах. Сильне відштовхування $d(x^2-y^2)$ -орбіталі октаедричним, п'ятигональним чи чотиригональним полем лігандів робить процес $Cr^{2+} + \bar{e} = Cr^+$ у таких структурах неможливим. Усі п'ять d-орбіталей в перехідному комплексі Cr^+ , мають негативну енергію тільки в структурах з кількістю лігандів не більше 2 (табл. 1, рис. 1б).

Звідси витікає, що для практичної реалізації реакції $Cr^{2+} + \bar{e} = Cr^+$ необхідна суттєва перебудова внутрішньої координаційної сфери електронеактивних багатолігандних комплексів хрому(II), щоб забезпечити їх перехід в реакційно здатну форму – монодентатнокоординовані білігандні комплекси.

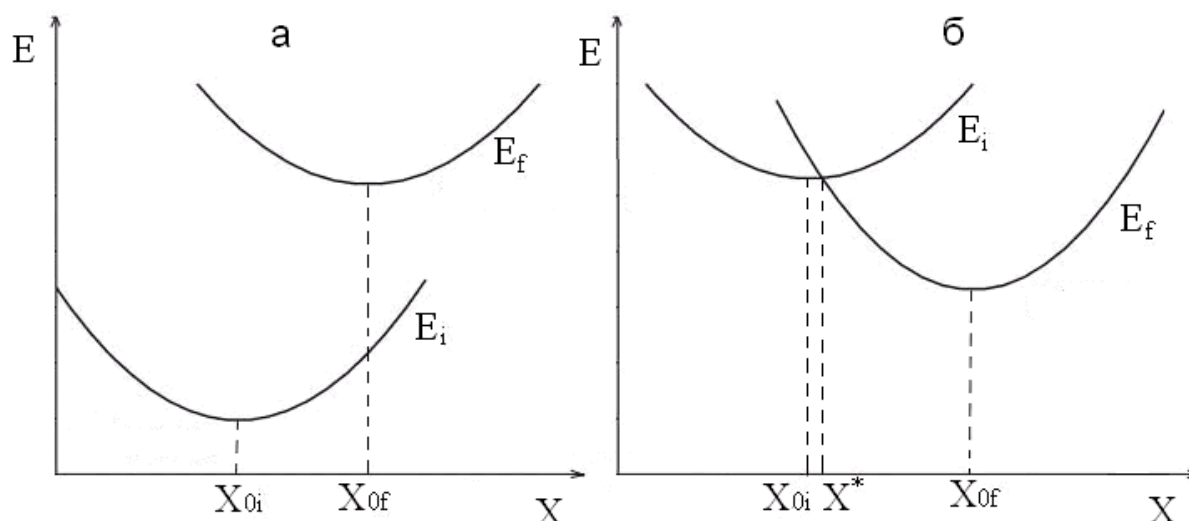
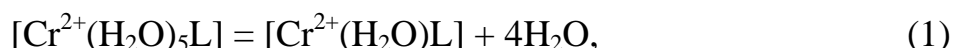


Рис. 1. Схема потенціальних кривих початкового E_i та кінцевого E_f стану реакції розряду часток $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (а) та $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б).

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

Необхідно відзначити, що у присутності бідентатних лігандів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, які координуються з центральним атомом обома карбоксильними групами та утворюють два зв'язки під кутом 83° , електронний перехід $\text{Cr}^{2+} + \bar{e} = \text{Cr}^+$ практично заборонений через різке зростання енергії $d(x^2-y^2)$ -орбіталі. Але, як видно з табл. 2, таке перенесення електрона ідеально протікає в лінійних комплексах з монодентатними лігандами HC_2O_4^- . Вірогідно з цієї причини в діапазоні робочих $\text{pH} = 2 \div 3$ добавка оксалат аніонів серед розглянутих органічних кислот є єдиною, що підвищує ефективність своєї дії зі зменшенням pH електроліту хромування.

Виконані розрахунки показали, що необхідна для розряду Cr^{2+} трансформація реагенту за схемою:

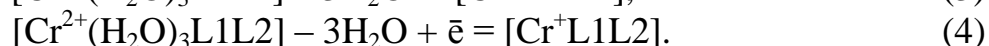
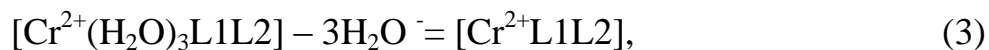


вимагає дуже високої енергії, набагато більшої, ніж виділяється при наступному електронному переході.

В табл. 2 наведені дані щодо енергетики розпаду октаедричних комплексів хрому(II) до лінійних за реакцією (1), а також сумарна ентальпія їх відновлення до комплексів хрому(I) за реакцією:



Як видно з табл. 2, введення до складу інтермедіату одного аніону суттєво полегшує появу білігандних часток через дисоціацію октаедричних комплексів, але при цьому ентальпія утворення електроактивної частки залишається високою. Серед можливих варіантів дещо більш продуктивними виявилися схеми, що передбачають участь в електродних процесах інтермедіатів з двома аніонами (табл. 3):



Таблиця 2

Зміна внутрішньої енергії системи при дисоціації октаедричних комплексів до лінійних білігандних (ΔE_1) та ентальпія (ΔH_2) реакції (2), кДж/моль

Перехідна частинка	ΔE_1	ΔH_2
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2]$	228	157
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO}^-)]$	184	113
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	187	109
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	196	107
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4^{2-})]$	172	114
$[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})(\text{F}^-)]$	196	118

Таблиця 3

Зміна внутрішньої енергії системи (ΔE_3) під час реакції (3) та ентальпія (ΔH_4) реакції (4), кДж/моль

Реагуюча частинка	ΔE_3	ΔH_4
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	120	71
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	130	82
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	137	85
$[\text{Cr}^{2+}(\text{OH}^-)(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})_3]$	141	91
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	128	75
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	137	88
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	142	93
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{HCOO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	125	83
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{HC}_2\text{O}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	138	88
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	148	95
$[\text{Cr}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})(\text{F}^-)(\text{H}_2\text{O})_3]$	121	87
$[\text{Cr}^{2+}(\text{F}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$	115	81

Згідно з даними, наданими у табл. 3, аніоном, що сприяє найбільшій лабільності катіонів Хрому, є аніон OH^- . Але через високу можливість утворення місточкових зв'язків, гідроксокомплекси хрому під час електролізу агрегуються в золь, що ускладнює подальше відновлення хрому до металу.

Спеціальної уваги заслуговує аналіз механізму утворення гідроксокомплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]$, як небажаного продукту у процесі електроосадження хрому. Ми разом з традиційним варіантом:



розглядали і менш вивчений процес, пов'язаний з локалізацією заряду на молекулах води внутрішньої координаційної сфери комплексів Хрому, так як в літературі є відомості, щодо каталітичного характеру впливу катіонів Cr^{3+} на реакцію виділення водню (Ю.М.Полукаров).

В табл. 4 наведені дані за енергетики відновлення внутрішньосферної води в комплексах Хрому



і для порівняння – величина енергії приєднання електрона молекулою води, що знаходиться у кластері $(\text{H}_2\text{O})_6$:



Таблиця 4

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

Реагуюча частинка	ΔE	ΔH
$(\text{H}_2\text{O})_6$	-222	-28
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$	-288	-93
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO}^-)]$	-237	-45
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$	-234	-42
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]$	-230	-38
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)]$	-245	-53
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	-231	-39
$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$	-235	-43

Як видно з табл. 4, відновлення води у всіх випадках енергетично вигідніше, ніж відновлення катіонів Cr^{2+} за реакцією (2) або (4) (див. табл. 3). Причому найбільш високі показники ентальпії реакції (7) характерні для аквакомплексів хрому(III) в результаті сильної поляризації внутрішньосферних молекул води. Поява ж у внутрішній координаційній сфері негативно заряджених лігандів зменшує ефективний заряд центрального атома і, тим самим, робить відновлення внутрішньосферної води менш вигідним за відношенням до реакції у простому аквакластері.

Наведене свідчить про те, що у випадку присутності в електроліті значної кількості аквакомплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ катодна реакція буде протікати шляхом утворення золю $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Значною мірою реакцію (7) можна загальмувати, коли принаймні одна, а краще декілька молекул води у вихідних комплексних структурах будуть заміщені на ліганди аніонного типу.

В четвертому розділі наведені результати вольтамперометричного дослідження кінетики реакцій електровідновлення за участю комплексів Хрому та мікроструктури катодних осадів.

На рис. 2 надані вольтамперні криві у фонових розчинах 1 М NaClO_4 , 1 М NaCl , 1 М Na_2SO_4 , 1 М $\text{NaClO}_4 + 0,1$ М NaF та після додавання 0,1 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ і термічної стабілізації одержаних електролітів.

Як видно з рис. 2, введення у розчин солі хрому приводить до появи на і,ф – кривій хвилі в інтервалі потенціалів $-0,7$ В ÷ $-1,8$ В, висота якої залежить від складу електроліту.

Ми припустили, що ця хвиля обумовлена реакцією (7), або подібною до неї реакцією:



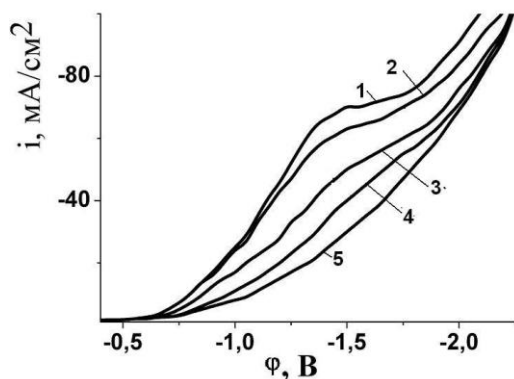
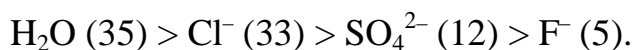


Рис.2. Вольтамперні криві виміряні у 1 М розчинах NaClO_4 (1), NaCl (2), Na_2SO_4 (3), $\text{NaClO}_4 + 0,1 \text{ M NaF}$ (4) після стабілізації з $0,1 \text{ M Cr}(\text{ClO}_4)_3$, (5) – фонові розчини

Таким чином величина каталітичного струму виділення водню повинна залежати від величини заряду, локалізованому на атомах гідрогену внутрішньосферної води $q(\text{H})$ в комплексах Хрому. У той же час, на $q(\text{H})$ впливає заряд центрального атома $q(\text{Cr})$, який у свою чергу залежить від електроннодонорності лігандів. Електроннодонорність лігандів можна оцінити за величиною зміни заряду центрального атома ($\Delta q(\text{Cr})$) при заміщення ними молекули внутрішньосферної води в аквакомплексах. За цим показником згідно з результатами виконаних нами розрахунків вони розташовуються у ряд:



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



Величину $i(\text{H}_2)$ визначали з врахуванням того, що каталітичний струм, виміряний в розчинах $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ у присутності надлишку фонових солей, є арифметичною сумою парціальних струмів реакцій (7) та (9). З наведеного витікає, що для елімінування небажаної реакції (7) до розчину солей хрому(III) необхідно вводити речовини, здатні забезпечити зменшення $q(\text{Cr})$ приблизно на 0,2 одиниці заряду.

Як і слід було очікувати, якщо в електроліті катіони Хрому надані лише однорідними аквакомплексами $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, то, незважаючи на присутність у об'ємі розчину значної кількості додаткових лігандів, металевий хром не осаджується (табл. 5, електроліти №1 – №4).

Таблиця 5

Вплив складу електроліту $0,2 \text{ M Cr}(\text{ClO}_4)_3$, $0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, $1,0 \text{ M NaClO}_4$, $0,2 \text{ M L}$ на величину парціального струму електроосадження хрому, $\text{pH} = 2,5$, $\phi = -1,35 \text{ V}$

№	Тип та концентрація (в дужках) комплексних форм катіонів Хрому, моль/л	Тип та концентрація (в дужках) нез'язаних у комплекси додаткових лігандів (L), моль/л	$i(\text{Cr})$, mA/cm^2
1	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,20)	-	0
2	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,20)	F^- (0,20)	0
3	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,20)	HCOO^- (0,20)	0
4	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,20)	HC_2O_4^- (0,20)	0
5	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,01) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F})]$ (0,19)	F^- (0,01)	1,1
6	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,04) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HCOO}^-)]$ (0,16)	HCOO^- (0,04)	1,3
7	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,03) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HC}_2\text{O}_4^-)]$ (0,17)	HC_2O_4^- (0,03)	0,8

Процес $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}^0$ стає можливим лише за умови введення до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів Хрому принаймні одного додаткового ліганду (див. табл. 5, електроліти №5 – №7).

Швидкість електроосадження суттєво збільшується, якщо перейти до розчинів, у яких стає можливим утворення вихідних двозаміщених комплексів хрому(III). Так, $i(\text{Cr})$, виміряний при $\phi = -1,35$ В, порівняно з розчином, у якому превалюючою формою є однозаміщений сульфатний аквакомплекс $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4^{2+}]$, зростає при введенні до внутрішньої координаційної сфери ще одного ліганду: у випадку HCOO^- в 2,5 разів, у випадку HC_2O_4^- – в 1,6 разів, у випадку $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ – в 1,7 разів.

Оскільки, як відмічалось у літературі, при введенні в електроліт органічних кислот електроосадження хрому супроводжується їх каталітичним відновленням до карбідів, що різко впливає на кінетику процесу у цілому, для кореляційного аналізу квантово-хімічних розрахунків використовувалися результати кінетичних вимірів у сульфатно-флуоридних і перхлоратно-флуоридних розчинах. Необхідна буферна ємність у таких розчинах підтримувалась спеціальною електрохімічно інертною буферною добавкою ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{NaOH}$).

Для кількісного оцінювання впливу аніонів на процес $\text{Cr}^{2+}\text{L}_6 \rightarrow \text{Cr}^{2+}\text{L}_2$ була проведена серія дослідів з електролітами, в яких забезпечувалось різне співвідношення концентрацій монозаміщених комплексів Cr^{3+} та аніонів F^- . Отримані результати кінетичних вимірювань надані на рис. 3, 4.

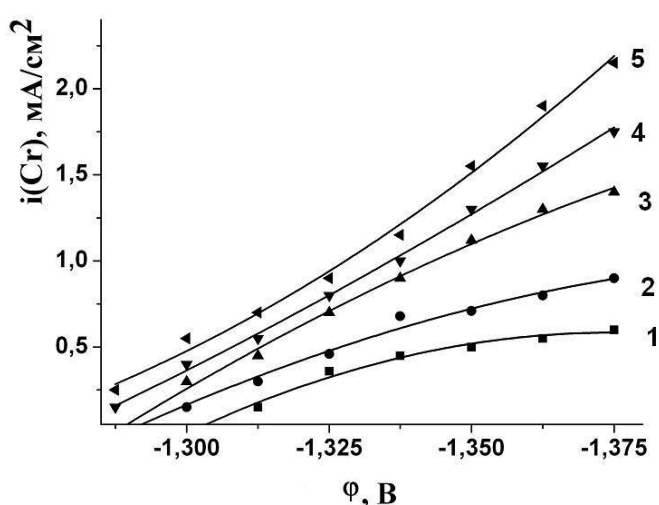


Рис. 3. Парціальні поляризаційні криві осадження хрому зі стабілізованого розчину 0,1 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 1,0 М NaClO_4 , 0,5 М H_3BO_3 , 0,1 М NaF , 0,08 М $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, при рН 2,5 та при додатковому внесенні F^- (моль/л): 1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,10; 4 - 0,15; 5 - 0,20

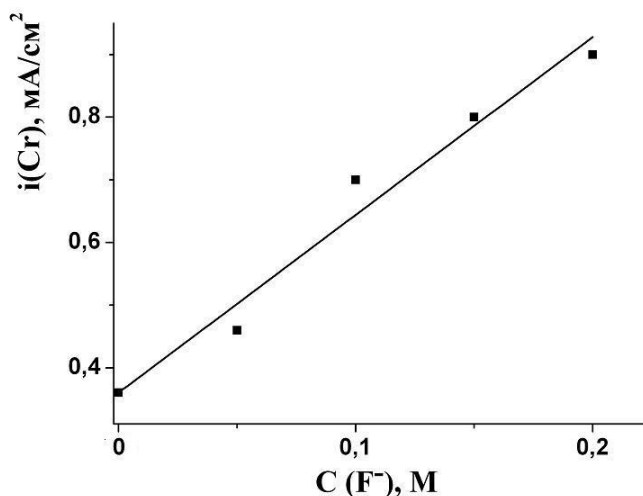


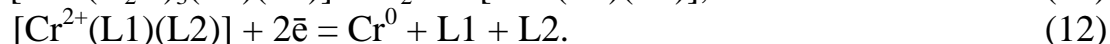
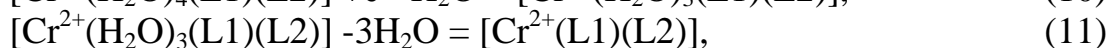
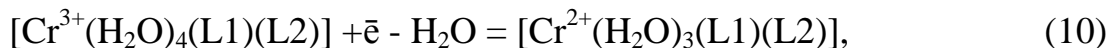
Рис. 4. Залежність густини парціального струму осадження хрому зі стабілізованого розчину 0,1 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, 1,0 М NaClO_4 , 0,5 М H_3BO_3 , 0,1 М NaF , 0,08 М $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, при рН 2,5 від концентрації незв'язаних у комплекс аніонів F^- , $\phi = -1,325$ В

Як видно з рис. 3, введення флуорид-іонів до розчину, у якому було стабілізовано комплекс $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}^-]$, приводить до пропорційного збільшення швидкості електроосадження хрому. Це вказує на суттєво більші кінетичні можливості катодної реакції з участю двозаміщених комплексів $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)_2]$, у

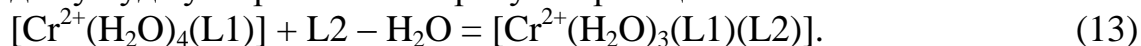
порівнянні з однозаміщеними комплексами $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}^-]$, що узгоджується з результатами квантово-хімічних розрахунків (див. табл. 4 і табл. 5).

Для визначення ймовірного порядку реакції утворення двозаміщеного комплексу за лігандом, проводилась лінеаризація залежності $i(\text{Cr})$ від концентрації незв'язаних у комплекс аніонів F^- . Найкраща кореляція (0,962) спостерігалася в лінійних координатах (рис. 4), що відповідає реакції першого порядку.

Таким чином, за наявності у робочому розчині достатньої кількості лігандів, здатних заміщувати у аквакомплексах молекули води, електроосадження хрому перебігає за наступним превалюючим маршрутом:



Оскільки в помітній кількості в електроліті можуть бути присутні й іони $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L1})]$, паралельно з відносно невеликою швидкістю протікатиме й їх електровідновлення за тією ж схемою. В розчинах з превалюючою монозаміщеною формою вихідних комплексів при наявності надлишку додаткових лігандів активна форма інтермедіату буде утворюватись за рахунок реакції:



Ми виміряли величини граничного струму електроосадження хрому з розчинів, у яких варіювався якісний склад внутрішньої координаційної сфери вихідних комплексів хрому(III), результати наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Густини граничного струму електроосадження хрому, виміряного в електроліті що містить 0,02 М Cr^{3+} , ентальпія дисоціації вихідного комплексу до білігандної перехідної частки та зміна заряду центрального атома в комплексах Хрому під впливом додаткових лігандів

Склад вихідного комплексу	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4^{2-})]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{F}^-)]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4^{2-})(\text{F}^-)]$	$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{F}^-)_2]$
$\Delta q(\text{Cr})$	0,136	0,163	0,171	0,185
ΔH , кДж/моль	124	196	205	217
$i(\text{Cr})$, мА/см ²	0,3	0,7	0,9	1,2

З табл. 6 видно, що швидкість електроосадження хрому змінюється симбатно зі зміною енергетики проміжної хімічної стадії перетворення неактивного інтермедіату в електрохімічно активну перехідну форму (реакція (11)). Оскільки на здатність інтермедіату до дисоціації повинен впливати заряд його центрального атома, ми проаналізували кореляцію між $i(\text{Cr})$ та цим параметром. Надані у табл. 6 дані вказують на те, що подібно до реакції виділення водню, швидкість електроосадження хрому теж прямо пропорційно залежить від ступеня зміни лігандом заряду центрального атома. В цілому, зв'язок $i(\text{Cr})$ з $\Delta q(\text{Cr})$ повинен мати складний характер, однак, у відносно вузькому інтервалі величин $\Delta q(\text{Cr})$ він може бути апроксимований простою функцією. З рис. 5 видно, що в області $\Delta q(\text{Cr})$ 0,13 ÷ 0,19 $i(\text{Cr}), \Delta q(\text{Cr})$ –залежність лінеаризується з коефіцієнтом кореляції 0,978.

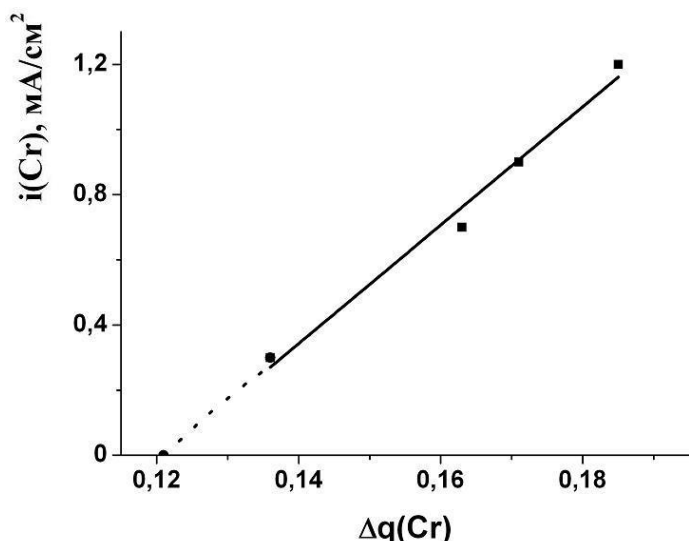


Рис. 5. Кореляційна залежність величини граничного струму електроосадження хрому, вимірюваного в електроліті що містить 0,02 М Cr^{3+} , від зміни заряду центрального атому в комплексах хрому

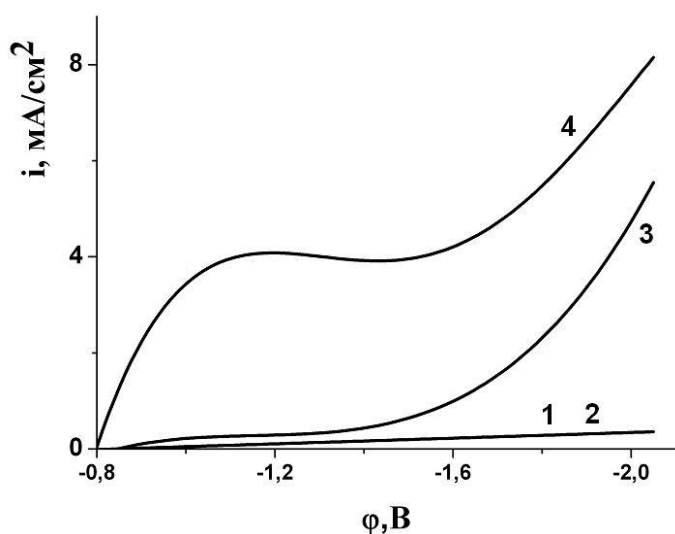


Рис. 6. Потенціодинамічні криві електровідновлення катіонів хрому у розчинах ДМСО 1 – 0,6 М LiCl; 2 – 0,6 М LiCl; 1,2 М H_2O ; 3 – 0,2 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 – 0,2 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,6 М LiCl, швидкість обертання електрода 600 об/хв

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

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

Однак виконані нами розрахунки та кінетичні дослідження процесу $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$ в диметилсульфооксидних (ДМСО) розчинах показали, що катіони $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ залишаються інертними до потенціалів відновлення розчинника. Для реалізації реакції $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$, як і у випадку водних розчинів, необхідно до внутрішньої координаційної сфери комплексів хрому(III) ввести принаймні один ліганд з високою електроннодонорною здатністю.

Так, при введенні до розчину 0,2 М $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ в ДМСО літій хлориду, на вольтамперній кривій з'являється характерне плато в області $\phi = -1,0 \div -1,6$ В, яке відповідає реакції $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ (рис. 6), а при катодній поляризації -1,6 В і вище починається осаджуватись металевий хром. У той же час, аналогічно водним розчинам, катіони Cr^{3+} каталізують електровідновлення молекул розчинника (рис. 6, крива 3). Тобто, в електролітах на основі ДМСО електроосадження металевого хрому є також спряженою реакцією з електровідновленням розчинника, що негативно впливає як на кінетику реакції

$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$, так і на склад одержаного осаду. Це вказує на безперспективність заміни водних електролітів хромування на апротонні.

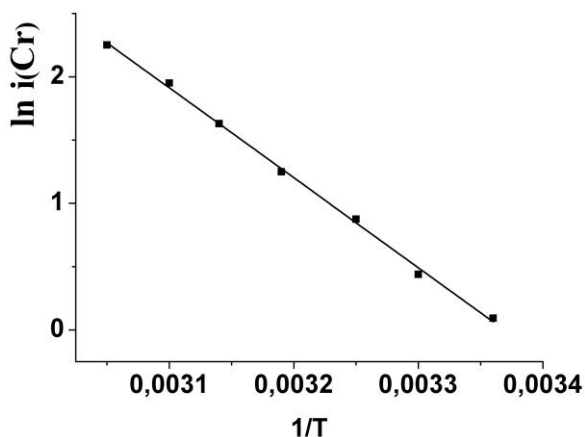


Рис. 7. Залежність логарифму парціального струму електроосадження хрому з електроліту складу 0,1 М $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, 0,1 М NaF , 0,8 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,08 М $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, від оберненої температури (рН 2,5, $\varphi = -1,45$ В)

хрому з флуоридно-сульфатного електроліту становить 60 ± 1 кДж/моль, що є типовим для кінетичного контролю.

Для отримання безкарбідних осадів хрому було запропоновано флуорид-сульфатний електроліт хромування. При кімнатній температурі з таких електролітів можливо осадження тільки тонких шарів хрому з низьким виходом за струмом (~10%). Кінетика електроосадження та якість осадів суттєво покращується при підвищенні температури, що очевидно пов'язано з високою енергоємністю швидкістю визначальної реакції (11).

На рис. 7 приведена залежність логарифму густини струму електроосадження хрому від температури. Величина енергії активації процесу електроосадження

ВИСНОВКИ

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

2. Квантово-хімічним моделюванням процесу встановлено, що електровідновлення комплексів хрому(III) перебігає за ECE-механізмом, в рамках якого після перенесення першого електрона відбувається трансформація утворених стабільних інтермедіатів у електрохімічно активну перехідну форму – білігандні комплекси хрому(II) з подальшим їх двоелектронним відновленням до атомарного хрому.

3. Показано, що при введенні до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів хрому(III) неорганічних лігандів (F^- , SO_4^{2-}) та аніонів карбонових кислот (HCOO^- , HC_2O_4^- , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$) в катодному процесі утворюються пенталігандні інтермедіати, здатні до заміщення молекул води наявними у розчині лігандами і переходу за рахунок цього у лабільну форму.

4. Конкретизована природа швидкість визначальної стадії процесу електроосадження хрому. Показано, що незалежно від складу вихідних комплексних структур, найбільш енергоємним є відщиплення трьох молекул води від інтермедіатів $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}1)(\text{L}2)]$ або $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L}1)]$ на етапі формування перехідної електрохімічно активної форми. Експериментально підтверджено, що найбільш продуктивним є процес електровідновлення двозаміщених аквакомплексів хрому.

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

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

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

Список опублікованих праць за темою дисертації

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

Здобувачем виконано аналіз енергетики електронних переходів $\text{Me}^{3+} + \bar{e} = \text{Me}^{2+}$ 3d-металів та їх кореляцію з стандартними потенціалами відповідних реакцій.

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

Здобувачем виконано за допомогою кореляційного аналізу перевірка адекватності результатів, отриманих різними методами квантово-хімічного моделювання.

3. Варгалюк В.Ф. Особливості процесу електровідновлення катіонів хрому(III) / В.Ф. Варгалюк, **В.О. Середюк** // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Випуск 399-400 – С. 185-189.

Здобувачем виконано квантово-хімічне моделювання можливих шляхів електровідновлення катіонів хрому (III) до металу.

4. **Середюк В.О.** Квантово-химическое исследование одноэлектронных реакций аква- и смешанолигандных комплексов хрома(III) / **В.О. Середюк**, В.Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Т.15 – 2008. – С. 96-98.

Здобувачем виконано розрахунок ентальпії та енергії активації процесу електровідновлення комплексів хрому (III).

5. **Середюк В.О.** Вплив складу внутрішньої координаційної сфери катіонів Cr^{3+} на динаміку електроосадження хрому / **В.О. Середюк**, В.Ф. Варгалюк // Вопросы химии и химической технологии. – 2011 – № 4(2) – С. 174-176.

Здобувачем здійснено експериментальні хроновольтамперні дослідження залежності кінетики електроосадження хрому від будову комплексів хрому (III).

6. **Середюк В.О.** Механізм утворення електроактивних інтермедіатів у процесі електроосадження хрому / **В.О. Середюк**, В.Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 9-12.

Здобувачем за допомогою квантово-хімічного моделювання проведено аналіз процесу утворення перехідних часток при електроосадження хрому.

7. Борщевич Л.В. Вплив аніонного складу на динаміку реакцій електровідновлення в розчинах солей хрому(III) / Л.В. Борщевич, В.Ф. Варгалюк, **В.О. Середюк**, Н.М. Нікітенко // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 17-22.

Здобувачем здійснено експериментальні хроновольтамперні дослідження залежності динаміки електроосадження хрому.

8. Борщевич Л.В. Електроосадження хрому на золотому електроді із сульфатних електролітів / Л.В. Борщевич, **В.О. Середюк**, С.М. Беседіна // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 17, Т.19 – 2011. – С. 22-25.

Здобувачем здійснено дослідження впливу умов електроосадження на кінетику електроосадження хрому.

9. **Середюк В.О.** Електровідновлення катіонів хрому у диметисульфооксиді / **В. О. Середюк**, В. Ф.Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 18, Т. 20, № 3/1 – 2012. – С. 85-89.

Здобувачем здійснено дослідження кінетики електроосадження хрому в розчинах ДМСО.

10. **Середюк В.О.** Оцінка механізму обміну молекул води у аквакомплексах 3d катіонів / **В. О. Середюк**, В. Ф.Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету, сер. Хімія. – Випуск 20, Т.21. №3-1 – 2013. – С. 96-101.

Здобувачем виконано квантово-хімічне моделювання різних механізмів обміну молекул води у внутрішній координаційній сфері 3d-металів та виконаний кореляційний аналіз з відомими літературними даними.

11. **Середюк В.О.** Електровідновлення іонів Cr(III) в присутності карбонових кислот та фторидів / **В.О. Середюк**, М.В. Рудюк // Тези доповідей VII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 1 – 4 червня 2009 р. – Дніпропетровськ. – 2009. – С. 119.

Здобувачем здійснено вольтамперне дослідження кінетики електроосадження хрому.

12. **Середюк В.А.** Квантово-хімічне дослідження електронних переходів з участю комплексів хрому / **В.А. Середюк**, В.Ф. Варгалюк // Современные проблемы физической химии материалы IV Международной конференции, 31 серпня – 3 вересня 2009 р. – Донецьк. – 2009. С. 232.

Здобувачем виконано квантово-хімічне моделювання можливих шляхів електроосадження хрому з електролітів на основі солей хрому (III).

13. Нікітенко Н.М. Особливості електровідновлення хрому із сульфатних електролітів на основі солей хрому(III) / Н.М. Нікітенко, **В.О. Середюк** // Тези доповідей IX Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 30 травня – 2 червня 2011 р. – Дніпропетровськ. – 2011. – С. 89.

Здобувачем здійснено дослідження впливу умов електроосадження на динаміку електроосадження хрому з сульфатних електролітів.

14. **Середюк В.О.** Квантово-хімічне та електрохімічне дослідження електроосадження хрому з сульфатних електролітів / **В.О. Середюк** // Тези доповідей IX Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, 30 травня – 2 червня 2011 р. – Дніпропетровськ. – 2011. – С. 93.

Здобувачем виконано квантово-хімічне моделювання можливих шляхів електроосадження хрому та кореляція результатів теоретичного дослідження з результатами відповідних методів електрохімічної кінетики.

15. Мордалюк Н.М. Особливості електровідновлення катіонів хрому в апротонних розчинниках / Мордалюк Н.М., **Середюк В.О.** // Тези доповідей X Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 25 – 27 квітня 2012 р. – Дніпропетровськ. – 2012. – С. 45

Здобувачем здійснено дослідження кінетики електроосадження хрому з електролітів на основі диметилсульфооксиду.

16. Буткова А.А. Особливості електродних реакцій на хромовому катоді в апротонних розчинниках / Буткова А.А., Середюк В.О. // Тези доповідей XI Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 3 – 5 червня 2013 р. – Дніпропетровськ. – 2013. – С. 78

Здобувачем виконано порівняння кінетики одноелектронних реакцій $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$ та $Cr^{3+} + \bar{e} = Cr^{2+}$ на хромовому та інших катодах.

АНОТАЦІЯ

Середюк В.О. Вплив природи лігандів на електрохімічні реакції з участю комплексів катіонів хрому. – 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, 2014.

Дисертація присвячена виявленню можливих шляхів процесу $Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr^0$ та супутніх хімічних та електрохімічних реакцій, що з ним пов'язані, а також встановлення чинників впливу на кінетику швидкість визначальної стадії. В роботі виявлено, що електровідновлення комплексів хрому(III) перебігає за ЕСЕ-механізмом, в рамках якого після перенесення першого електрону відбувається трансформація утворених стабільних інтермедіатів у електрохімічно активну перехідну форму – білігандні комплекси хрому(II) з подальшим їх двоелектронним відновленням до атомарного хрому.

Показано, що при введенні до внутрішньої координаційної сфери аквакомплексів хрому(III) неорганічних лігандів (F^- , SO_4^{2-}) та аніонів карбонових кислот ($HCOO^-$, $HC_2O_4^-$, $H_2NCH_2COO^-$) в катодному процесі утворюються пенталігандні інтермедіати, здатні до заміщення молекул води наявними у розчині лігандами і переходу за рахунок цього у лабільну форму.

Конкретизована природа стадії, що лімітує швидкість процесу електроосадження хрому. Показано, що незалежно від складу вихідних комплексних структур, найбільш енергоємним є відщеплення трьох молекул води від інтермедіатів $[Cr^{2+}(H_2O)_3(L1)(L2)]$ або $[Cr^{2+}(H_2O)_4(L1)]$ на етапі формування перехідної електрохімічно активної форми.

Ключові слова: комплекси Хрому, механізм електровідновлення, квантово-хімічне моделювання, кінетика електроосадження.

АННОТАЦИЯ

Середюк В.О. Влияние природы лигандов на электрохимические реакции с участием комплексов катионов хрома. - 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, 2014.

Диссертация посвящена выявлению возможных путей процесса $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$ и сопутствующих химических и электрохимических реакций, которые с ним связаны, а также установление факторов, которые влияют на кинетику скоростьопределяющей стадии. В работе выявлено, что электровосстановление комплексов хрома (III) перебегаёт по ЕСЕ-механизму, в рамках которого после перенесения первого электрона происходит трансформация образованных стабильных интермедиатов в электрохимически активную переходную форму – билигандные комплексы хрома (II) с дальнейшим их двухэлектронным восстановлением до атомарного хрома.

Показано, что при введении во внутреннюю координационную сферу аквакомплексов хрома (III) неорганических лигандов (F^- , SO_4^{2-}) и анионов карбоновых кислот (HCOO^- , HC_2O_4^- , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$) в катодном процессе образуются пенталигандные интермедиаты, способные к замещению молекул воды имеющимися в растворе лигандами, и перехода за счет этого в лабильную форму.

Конкретизирована природа скоростьопределяющей стадии процесса электроосаждения хрома. Показано, что независимо от состава исходных комплексных структур, наиболее энергоёмким есть процесс отщепления трех молекул воды от интермедиатов $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$ или $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L}_1)]$ на этапе формирования переходной электрохимически активной формы. Экспериментально подтверждено, что наиболее продуктивно проходит процесс электровосстановления двухзамещенных аквакомплексов хрома.

Влияние природы лигандов, которые замещают молекулы воды в аквакомплексах хрома(III), на кинетику процесса $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^0$ количественно оценено по их электронодонорности, которая проявляется через изменение заряда центрального атома – $\Delta q(\text{Cr})$. Выявлена близкая к линейной корреляционная зависимость плотности парциального тока электроосаждения хрома от $\Delta q(\text{Cr})$ в интервале $0,13 \div 0,19$ единиц заряда с высоким коэффициентом корреляции (0,978), что открывает перспективу надежного прогнозирования эффективности действия исследуемых лигандов на кинетику электроосаждения хрома.

Установлена природа каталитического действия аквакомплексов хрома (III) на реакцию выделения водорода. Показано, что при наличии в растворе комплексов $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ или $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]$ энергетически выгодным становится процесс электровосстановления молекул воды из внутренней координационной сферы. Выявлена корреляционная зависимость парциального тока этой реакции от величины заряда центрального атома в комплексах хрома (III), что позволяет осознанно подбирать ингибиторы реакции выделения водорода и, тем самым, - улучшать технологические характеристики электролитов хромирования.

Ключевые слова: комплексы Хрома, механизм электровосстановления, квантово-химическое моделирование, кинетика электроосаждения.

SUMMARY**Sereduyk V.O. Effect of the nature of ligands on the electrochemical reactions with the participation of chromium cation complexes.- Manuscript.**

Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences on specialty 02.00.05 – electrochemistry. State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dniepropetrovsk, 2014.

This research focuses on the detailed investigation of $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$ process. Special attention has been paid to determination of possible ways of reaction and factors influencing the kinetics of the rate determining step. It has been found that the electroreduction of chromium (III) complexes proceeded by ECE mechanism. According to this mechanism, the stable intermediates formed in the first electron transfer, transform further into the electrochemically active transitional form - biligand complexes of chromium (II).

It has been shown that the introduction of inorganic ligands (F^- , SO_4^{2-}) and anions of carboxylic acids (HCOO^- , HC_2O_4^- , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$) into the inner coordination sphere of aqua complexes of chromium (III) leads to the formation of pentaligand intermediates. These intermediates are able to form a labile structure due to the replacement of water molecules by ligands existing in the solution.

The nature of chromium electrodeposition rate determining step has been established. It has been shown that the most endothermic process is removing of the three water molecules from intermediates $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L1})(\text{L2})]$ and $[\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L1})]$. It has been shown that the highest value of kinetic current occurred in the case of chromium disubstituted aqua complexes electroreduction.

Keywords: chromium complex, the mechanism of electroreduction, quantum-chemical modeling, the kinetics of electrodeposition.