

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦИН

© 2007 О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.С. Шаманаева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Изучена кинетика электровосстановления ионов никеля из водных электролитов, содержащих глицин, в зависимости от ряда факторов: концентрации аминокислоты, рН раствора, природы фона, температуры, скорости сканирования потенциала и частоты вращения дискового электрода. На основании полученных данных и термодинамических расчетов предложен возможный механизм процесса, предполагающий, что все существующие в растворе комплексы восстанавливаются одновременно, и регистрируемый катодный ток определяется долей каждого из них. При этом восстановление комплексных ионов Ni(II) происходит необратимо в смешанно-диффузионном режиме с преимущественным контролем стадией переноса заряда. Процесс осложнен адсорбцией реагентов и предшествующей химической реакцией.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных нетоксичных комплексообразователей, широко используемых в современной гальванотехнике для нанесения никелевых покрытий, важное место занимают аминокислоты, поскольку их применение с одной стороны значительно повышает лабильность внутренней координационной сферы комплексов, открывая практически неограниченные возможности управления процессом электровосстановления, а с другой – позволяет решить проблему утилизации отходов [1]. Одной из часто используемых в электролитах никелирования аминокислот является глицин (HGly), который помимо комплексообразующих проявляет высокие буферные свойства и позволяет поддерживать относительное постоянство рН при катодного слоя [2]. Изучению характерных особенностей выделения никеля из электролитов, содержащих глицин, был посвящен целый ряд работ [3-9 и ссылки в них], однако до сих пор вопрос о природе разряжающейся частицы и механизме процесса остается открытым. Такое положение дел обусловлено, с одной стороны, сложным составом электролита, а с другой – значительным различием экспериментальных условий, даже у одних и тех же авторов. Исследования проводились как на твердом никелевом [3-5, 7-9], так и на ртутном капельном [6] электродах при разных соотношениях концентраций основных компонентов раствора (при-

чем сами эти концентрации различаются иногда на порядок), с фоновым электролитом [5, 6, 9] или без [3, 4]; с поддержанием постоянной ионной силы [6, 9] или концентрации фона [5]. В связи с этим целью данного исследования было установление влияния ряда факторов на кинетику электровосстановления ионов никеля из глицинсодержащих электролитов и уточнение механизма этого процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Базовый электролит для исследования кинетики катодного восстановления ионов Ni²⁺ из комплексов с глицином имел следующий состав (моль/л): NiCl₂·6H₂O – 0.08; NH₂CH₂COOH·H₂O – 0.20; Na₂SO₄·10H₂O – 0.60. Варьировали концентрацию аминокислоты от 0.02 до 2.00 М, рН раствора (2.5–9.0) и природу аниона фона (SO₄²⁻, Cl⁻, Ac⁻). При этом концентрацию фона выбирали таким образом, чтобы ионная сила раствора была постоянна и равна 2 моль/л. Нужного значения кислотности достигали прибавлением 10%-ных растворов HCl и NaOH и контролировали посредством универсального иономера ЭВ-74 (точность ± 0.05).

Электрохимические исследования проводили при помощи потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и лабораторным двухкоординатным самописцем ПДА-1. Применяли трехэлектродную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих использовали Ni(99.99)-электроды – статичный (S=0.52 см²) и

вращающийся дисковый ($S=0.71 \text{ см}^2$). Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платина большой площади. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед каждым экспериментом рабочий электрод подвергали механической зачистке на наждачной бумаге с последовательно уменьшающимся размером зерна, затем полировали оксидом магния и мягкой замшей и обезжиривали этиловым спиртом. Подготовленный таким образом электрод поляризовали от стационарного значения потенциала (E_{st}) до -1.2 В и обратно. Скорость сканирования потенциала v варьировали в пределах $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$. Частоту вращения дискового электрода ω изменяли от 2 до 25 об/с. Температурные исследования проводили при помощи универсального термостата УТ-15 (точность поддержания температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$) в интервале $20 - 70^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было исследовано влияние на параметры процесса электровосстановления ионов никеля двух групп факторов. Первая группа включает в себя факторы, определяющие состав электролита: рН, концентрация аминокислоты C_{HGly} и природа аниона фона; вторая – условия эксперимента: скорость развертки потенциала v , частота вращения дискового электрода ω и температура T .

Рассмотрим вначале основные аспекты влияния факторов первой группы. Роль рН раствора и концентрации аминокислотной кислоты была рассмотрена на примере сульфатных электролитов никелирования. Было установлено, что варьирование указанных величин сказывается, прежде всего, на значении стационарного потенциала никелевого электрода. Данный параметр становится более отрицательным как с ростом C_{HGly} , так и с повышением рН (табл. 1). Потенциал пика (E_p) сдвигается в отрицательную область по мере подкисления раствора; при увеличении концентрации аминокислоты этот сдвиг менее заметен (табл. 1). Изменяется также и величина катодного тока пика (I_p). Зависимости¹ I_p от C_{HGly} для различных значений рН представлены на рис. 1. Характерно, что малые концентрации аминокислоты ($0.04 - 0.08 \text{ М}$) способствуют ускорению процесса, тогда как дальнейшее увеличение C_{HGly} вызывает его замедле-

¹ Здесь и далее анализируются значения токов пика, исправленные на величину фоновго тока.

Таблица 1
Влияние концентрации глицина на стационарный потенциал никелевого электрода и потенциал пика катодных поляризационных кривых, снятых в сульфатных растворах с различными значениями рН ($v = 0.05 \text{ В/с}$)

C_{HGly} М	$E_{st}, \text{ В}$				$E_p, \text{ В}$			
	рН 2.5	рН 5.5	рН 7.5	рН 9.0	рН 2.5	рН 5.5	рН 7.5	рН 9.0
0.02	-0.017±0.004	0.005±0.007	0.000±0.042	-	-0.930±0.014	-0.910±0.014	-0.890±0.006	- ¹
0.04	-0.015±0.003	0.007±0.006	-0.050±0.020	- ¹	-0.947±0.031	-0.925±0.028	-0.910±0.017	- ¹
0.08	-0.014±0.006	0.017±0.012	-0.070±0.017	- ¹	-0.998±0.025	-0.957±0.012	-0.940±0.036	- ¹
0.20	-0.015±0.004	0.017±0.035	-0.053±0.011	-0.220±0.003	-0.950±0.013	-0.950±0.010	-0.938±0.046	-0.905±0.018
0.40	-0.013±0.003	0.006±0.006	-0.065±0.022	-0.244±0.017	-0.942±0.010	0.955±0.035	-0.970±0.017	-0.970±0.017
0.80	-0.012±0.003	-0.013±0.006	-0.105±0.007	-0.265±0.009	-0.965±0.036	-0.965±0.036	-0.990±0.020	- ²
2.00	-0.015±0.010	-0.035±0.007	-0.140±0.007	-0.315±0.023	-0.955±0.014	-1.017±0.048	-	- ²

¹ Раствор нестабилен (выпадает осадок гидроксида никеля); ² Пик на катодной кривой отсутствует

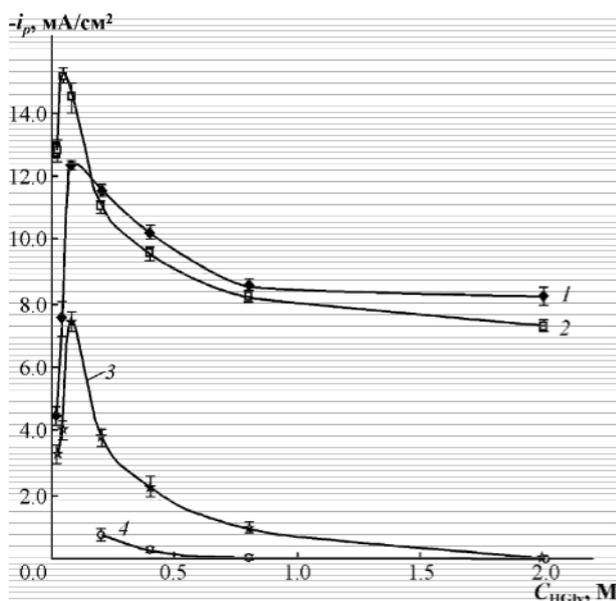


Рис. 1. Зависимости плотности тока катодного пика вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах с различными значениями pH, от концентрации глицина; $\nu = 0.05$ В/с, pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0.

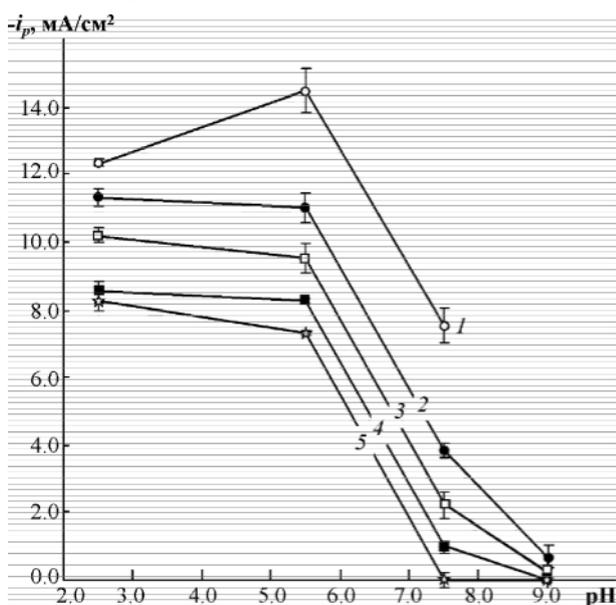


Рис. 2. Зависимости плотности тока катодного пика от кислотности раствора для разных концентраций аминокислоты: 1 – 0.08; 2 – 0.20; 3 – 0.40; 4 – 0.80; 5 – 2.00 моль/л (сульфатные электролиты, $\nu = 0.05$ В/с).

ние. На рис. 2 показана зависимость плотности тока пика от pH для разных C_{HGly} . Видно, что чем выше концентрация аминокислоты, тем быстрее ток пика спадает до нуля.

Для изучения роли природы фона был выбран электролит с pH 5.5 и $C_{\text{HGly}} = 0.20$ М, $C_{\text{Ac}^-} @ C_{\text{Cl}^-} @ 1.8$ М; $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60$ М (для получения

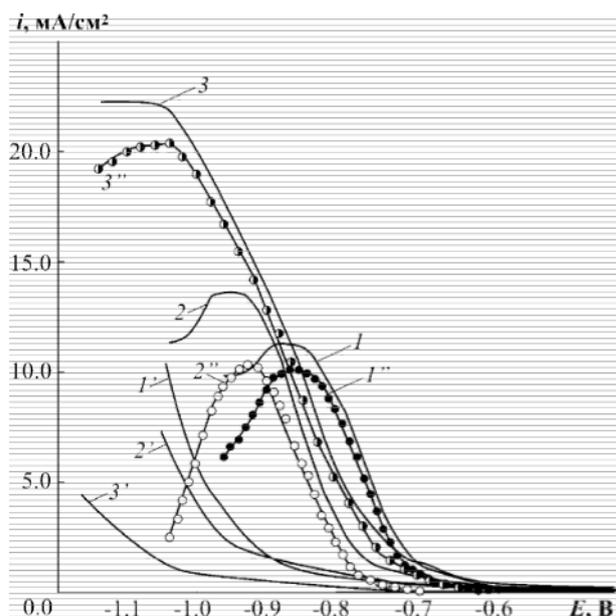


Рис. 3. Вольтамперные кривые электровосстановления ионов никеля, полученные в растворах с различной природой фонового аниона: 1 – SO_4^{2-} , 2 – Cl^- , 3 – Ac^- , соответствующие фоновые кривые (I' – I''') и вольтамперограммы за вычетом фона (I' – I'''). $C_{\text{HGly}} = 0.20$ М; $C_{\text{Cl}^-} @ C_{\text{Ac}^-} @ 1.80$ М, $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60$ М; $\nu = 0.05$ В/с.

постоянной ионной силы $I=2$). На рис. 3 представлены катодные вольтамперограммы, снятые в сульфатном (1), хлоридном (2) и ацетатном (3) электролитах никелирования, и соответствующие фоновые (I' – I''')

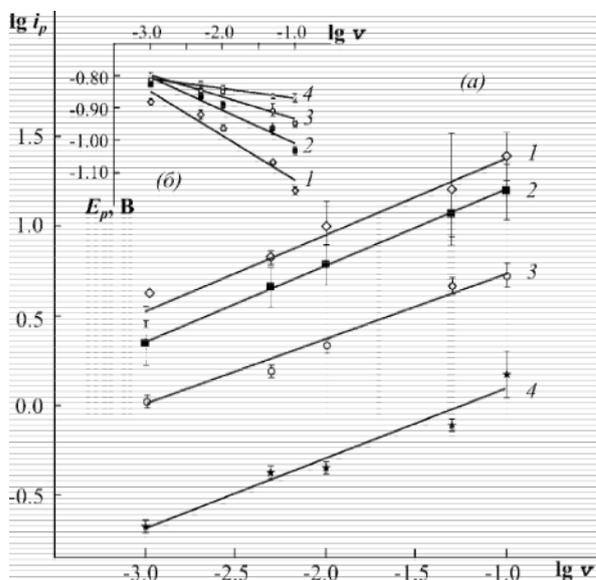


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на величину плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах никелирования с различными значениями pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0. ($C_{\text{HGly}} = 0.20$ М, $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60$ М).

кривые. Оказалось, что природа аниона фона оказывает заметное влияние на величину и положение катодного максимума: i_p увеличивается, а сам пик сдвигается в область более отрицательных потенциалов в ряду $\text{Cl}^- \circ \text{SO}_4^{2-} \circ \text{Ac}^-$. После вычитания фонового тока скорости процесса в сульфатном и хлоридном электролитах выравниваются; в то же время скорость восстановления ионов никеля в ацетатном растворе остается аномально высокой.

Влияние факторов второй группы на параметры исследуемого процесса изучали в базовом электролите никелирования с различными значениями pH. Было установлено, что увеличение скорости развертки, как в кислых, так и в щелочных средах, вызывает заметное возрастание плотности тока пика, пропорциональное ν^n с коэффициентом корреляции не хуже 0.97 (рис. 4а), а также сдвиг потенциала пика в отрицательном направлении, причем последний линейно зависит от $\ln \nu$ (рис. 4б). Полученные зависимости плотности тока от частоты вращения дискового электрода для различных pH раствора приведены на рис. 5 в критериальных координатах $i/\sqrt{z} \circ 1/z$. Рост z от 2.0 до 17.0 об/с приводит к заметному возрастанию скорости процесса в сильноокислых средах; по мере подщелачивания раствора скорость меняется с частотой менее резко. Дальнейшее увеличение z до 25 об/с во всех случаях практически не оказывает влияния на величину тока пика. Рост температуры оказывает существенное влияние на параметры процесса: при всех значениях pH раствора $GE @ E_p \circ E_{st}$ выделения никеля существенно снижается, а скорость процесса увеличивается. Рассчитанные по полученным данным значения эффективной энергии активации ($W_{акт}$) приведены в табл. 2 в зависимости от pH раствора и поляризации ΔE ,

Таблица 2

Значения эффективной энергии активации процесса электроосаждения ионов никеля из сульфатно-глицинатных электролитов с разными значениями pH

$GE @ E \circ E_{st}$, мВ	$W_{акт}$, кДж/моль			
	pH 2.5	pH 5.5	pH 7.5	pH 9.0
-500	27.94	51.39	40.57	36.48
-600	25.33	38.66	50.40	31.65
-700	25.13	23.61	48.14	26.66
-800	15.89	17.33	43.71	24.34

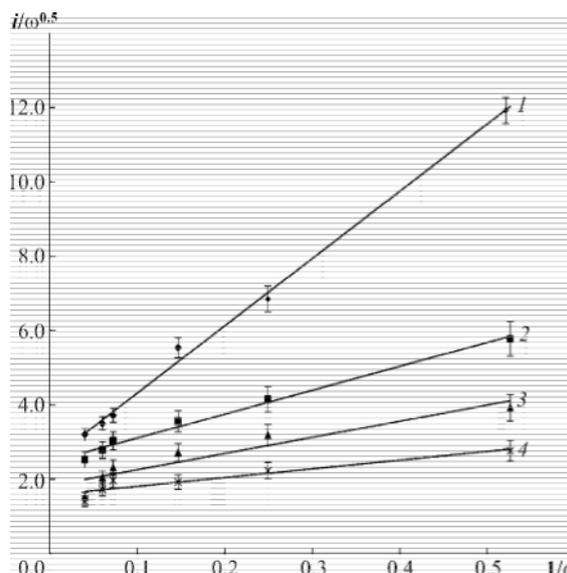


Рис. 5. Влияние частоты вращения дискового электрода на величину плотности тока пика вольтамперограмм, снятых в сульфатных электролитах никелирования с различными значениями pH: 1 – 2.5; 2 – 5.5; 3 – 7.5; 4 – 9.0 ($C_{\text{Hgly}} = 0.20 \text{ M}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}} @ 0.60 \text{ M}$, $\nu = 0.05 \text{ В/с}$).

при которой измерялась плотность тока. Согласно данным табл. 2, энергия активации процесса восстановления ионов никеля, вне зависимости от поляризации, максимальна в растворе с pH 7.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В водных растворах ионы никеля в зависимости от соотношения концентраций компонентов и кислотности раствора образуют с б-аминоуксусной кислотой комплексы трех типов: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$ и $[\text{NiGly}_3]^-$, а также существуют в виде гексагидратов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Анионы фона также способны к комплексообразованию с ионами Ni^{2+} . В результате в растворе устанавливаются сложные ионные равновесия, представленные в табл. 3. Распределительные диаграммы для систем $\text{Ni}^{2+} - \text{Gly}^- - \text{X}^-$ (где X^- – это SO_4^{2-} , Cl^- или Ac^-), полученные на основании стандартного термодинамического анализа, представлены на рис. 6 в зависимости от концентрации глицина C_{Hgly} и pH раствора. В кислой среде в ацетатных и сульфатных электролитах в широкой области концентраций глицина преобладают комплексы никеля с анионами фона, в то время как в растворах, содержащих в качестве фона NaCl, основным видом частиц являются аквакомплексы. При pH в интервале от 3.0 до 8.0 в электролитах никелирования обнаруживаются комплексы различ-

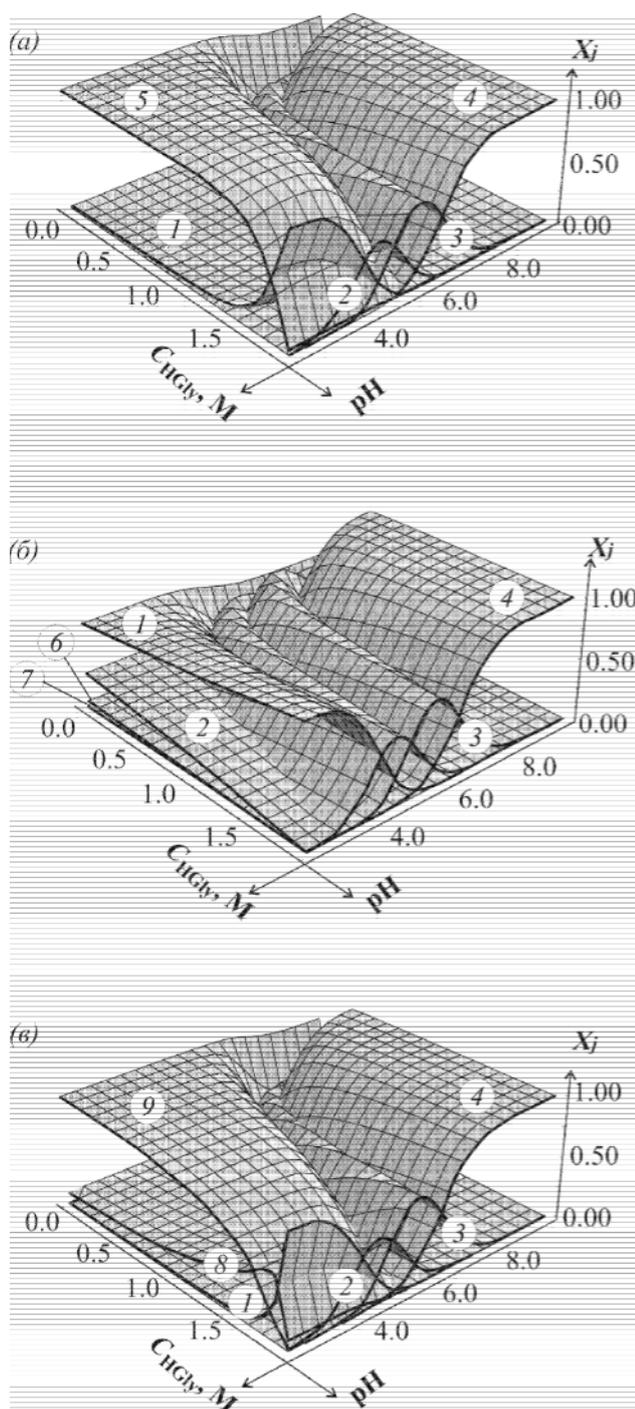


Рис. 6. Зависимости степеней накопления комплексов Ni(II) в электролитах никелирования с различной природой фона от концентрации глицина и pH: *а* – сульфатный; *б* – хлоридный, *в* – ацетатный. 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$; 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$; 5 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$; 6 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$; 7 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$; 8 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ac}]^+$; 9 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ac}_2]^0$.

ного состава в зависимости от соотношения $C_{\text{Ni}^{2+}} : C_{\text{HGly}}$. Дальнейшее повышение pH (8-10) приводит к тому, что Ni(II) находится преимущественно в виде $[\text{NiGly}_3]^-$.

Различия потенциалов катодных пиков на *i*,*E*-кривых, полученных в сульфатных, хлоридных и ацетатных растворах (рис. 3), могут быть связаны, с одной стороны, с пассивацией поверхности, характерной для никелевых электродов, а с другой – с различием устойчивости комплексов Ni²⁺ с анионами фона. Известно, что Cl-ионы, в отличие от SO₄²⁻ и Ac⁻, являются хорошими активаторами, чем, возможно, и объясняется меньшая поляризация выделения никеля ($GE @ E \circ E_{sr}$) в хлоридных растворах. Высокая поляризация при осаждении из ацетатных электролитов обусловлена, вероятно, большой прочностью комплексов $[\text{NiAc}]^+$ и особенно $[\text{NiAc}_2]^0$ (см. табл. 3). Несмотря на это скорость осаждения никеля в этих растворах остается аномально высокой по сравнению с хлоридными и сульфатными электролитами даже после вычета фонового тока. Это явление отмечалось и ранее в работах авторов [12] и объяснялось миг-

Таблица 3

Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с различной природой фона (*l* = 2) [10, 11].

Равновесие		lg K
с участием глицина	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiGly}]^+$	5.87
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Gly} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiGly}_2]^0$	10.54
	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{Gly} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiGly}_3]^-$	14.26
	$\text{H}^+ + \text{Gly} \cdot \rightleftharpoons \text{HGly}$	9.72
	$\text{H}^+ + \text{HGly} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Gly}^+$	2.56
с участием ионов SO ₄ ²⁻	$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$	2.32
	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	3.00
	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	-1.92
с участием ионов Cl ⁻	$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiCl}]^+$	-0.69
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiCl}_2]^0$	-1.89
	$\text{H}^+ + \text{Cl} \cdot \rightleftharpoons \text{HCl}$	7.00
с участием ионов Ac ⁻	$\text{Ni}^{2+} + \text{Ac} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiAc}]^+$	1.43
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl} \cdot \rightleftharpoons [\text{NiAc}_2]^0$	2.12
	$\text{H}^+ + \text{Ac} \cdot \rightleftharpoons \text{HAc}$	-4.76

рацией монолигандных ацетатных комплексов. Анализ приведенных на рис. 6 распределительных диаграмм позволяет объяснить наблюдаемый сдвиг в отрицательном направлении E_{st} с ростом pH и концентрации глицина (а E_p – с уменьшением pH) перераспределением ионов никеля между комплексами различного состава: при подкислении раствора заметно уменьшается доля глицинатных комплексов никеля, что приводит к накоплению свободной аминокислоты. Последнее, в свою очередь, вызывает сдвиг равновесного потенциал а разряда комплексных ионов в отрицательном направлении согласно уравнению [13]:

$$E_{[NiGly_i]^{2+/Ni}} @ E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=0}^m e_i [Gly]^i \cdot \frac{RT}{zF} \ln C_{Ni^{2+}},$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал пары $[NiGly_i]^{2oi} / Ni$; β_i – константа устойчивости соответствующего комплекса. Наличие зависимости i_p от C_{HGly} в кислых растворах (pH 2.5), где никель существует лишь в виде комплексов с анионами фона или гидратированных ионов может быть связано только с влиянием адсорбированного глицина: его малые концентрации облегчают процесс выделения никеля за счет мостикового механизма [4], а дальнейшее накопление на поверхности приводит к ее блокировке. В растворах с преобладанием глицинатных комплексов никеля вид кривой $i_p @ f(C_{HGly})$ однозначно определяется плавным изменением качественного и количественного состава раствора по мере увеличения концентрации аминокислоты. Спад тока до нуля при высоких C_{HGly} и pH раствора связан с накоплением комплексов $[NiGly_3]^-$, разряд которых в обычных условиях затруднен.

Если в кислых (pH 2.5) и щелочных (pH 9.0) растворах пик на поляризационной кривой (или его отсутствие) однозначно определяется только одним видом комплексов, то в растворах с промежуточными значениями pH, где одновременно присутствуют несколько частиц, способных разряжаться, единственность катодного пика порождает вопрос об установлении природы электроактивного комплекса. Здесь возможны следующие варианты:

- восстанавливается лишь один вид ионов (преобладающий в растворе при данных условиях), а другие комплексные частицы в разряде не участвуют;
- разряжается только какой-либо конкретный комплекс, а остальные переходят в него в резуль-

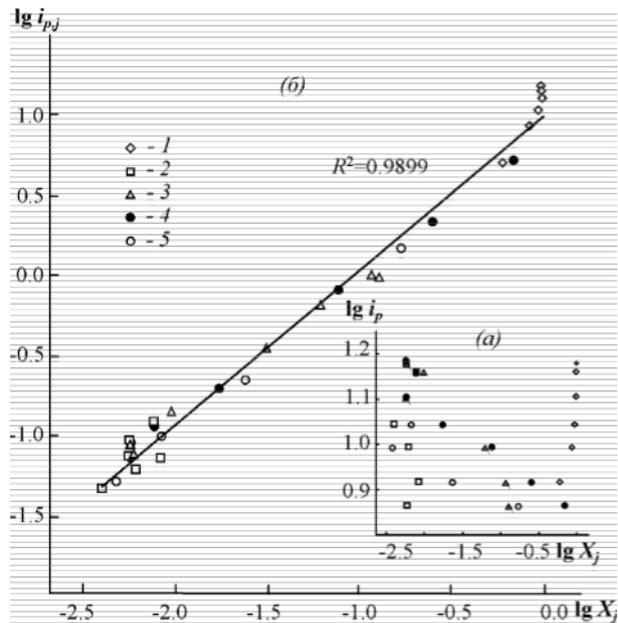


Рис. 7. Зависимости полного (а) и парциальных (б) токов восстановления комплексов никеля (II) от их степени накопления в сульфатном электролите в бимолярных координатах ($v = 0.05$ В/с).

тате предшествующей диссоциации, как это предполагалось в работе [7];

- все существующие в растворе частицы восстанавливаются параллельно.

В первом случае следовало бы ожидать пропорциональной зависимости тока пика от доли электроактивного комплекса. Вместе с тем представленные на рис. 7а данные не выявляют такой зависимости. i_p не зависит от долей сульфатных и аквакомплексов и уменьшается с ростом концентрации глицинатных.

Если же электроактивны все частицы, присутствующие в растворе, то суммарный ток катодного процесса i_p в отсутствие специфической адсорбции на металлическом электроде выражается уравнением [14]:

$$i_p @ \sum_{j=1}^n i_{p,j} @ \sum_{j=1}^n i_p \phi X_j, \quad (\dagger)$$

$i_{p,j}$ – парциальный ток восстановления j -го комплекса, X_j – доля j -го комплекса в растворе. Рассчитанные по уравнению (†) значения парциальных токов для всех исследованных pH электролита и концентраций аминокислоты показаны на рис. 7б в зависимости от соответствующих долей комплексов в объеме раствора. Тот факт, что эти зависимости представляют собой прямую линию, на кото-

рую укладываются данные для всех изученных условий эксперимента, на наш взгляд, свидетельствует в первую очередь о том, что состав комплексов в объеме раствора коррелирует с составом приповерхностного слоя, а также об участии в осаждении всех присутствующих комплексов металла.

Итак, мы установили, что все существующие в растворе комплексы металла восстанавливаются параллельно. Для уточнения механизма протекающих реакций полученные экспериментальные данные были проанализированы с помощью ряда диагностических критериев метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (табл. 4). Наиболее распространенным критерием для качественной оценки обратимости электродного процесса является скоростной критерий Семерано $X_v @ \gg \lg i_p / \gg \lg v$, величины которого в зависимости от pH раствора составляют 0.36-0.43. Такие значения свидетельствуют о необратимости изучаемого процесса. На это же указывает и разность потенциалов катодного и анодного пиков поляризационной кривой, составляющая более 1.0 В [15].

Независимость параметра i_p / \sqrt{v} от v , имеющая место в нашей системе, является признаком того, что изучаемый процесс может лимитироваться диффузией, химической реакцией или стадией переноса заряда [16-18]. Однако наличие прямолинейной зависимости скорости реакции от частоты вращения дискового электрода (рис. 5) свидетель-

ствует о том, что диффузия не является скоростью-определяющей стадией процесса [15]. С другой стороны, при переходе от кислых к щелочным средам параметр i_p / \sqrt{z} все слабее зависит от v , указывая тем самым на нарастание диффузионных ограничений в системе, связанных с накоплением отрицательно заряженных комплексов $[\text{NiGly}_3]^-$. Быстрый рост отношения i_p / C_{HGly} при малых концентрациях глицина наряду с линейной зависимостью параметра i_p / v от $1/v$ также указывает на то, что диффузия не является скоростью-определяющей стадией процесса электровосстановления ионов никеля, а наблюдаемое смещение потенциала пика в отрицательном направлении с ростом скорости развертки и линейная зависимость E_p от $\lg v$ являются отчетливыми признаками контроля процесса стадией переноса заряда [18]. Частичным подтверждением этого служат данные зависимости плотности тока от температуры (табл. 2). Тот факт, что значения энергии активации меняются в зависимости от поляризации, свидетельствует о контроле процесса стадией переноса заряда. Вместе с тем, порядок полученных величин $W_{\text{акт}}$ указывает, скорее, на смешанный контроль. По данным [19], энергия активации реакции примерно равняется энергии образования реагирующего комплекса, тогда изменение величины $W_{\text{акт}}$ в зависимости от pH раствора можно объяснить изменением количественного состава раствора, а максимальное значение

Таблица 4

Диагностические критерии.

№ п/п	Критерий	Поведение			
		pH 2.5	pH 5.5	pH 7.5	pH 9.0
1	$X_v = (\gg \lg i_p / \gg \lg v)_c$	0.4388	0.4332	0.3682	0.3931
2	$X_c = (\gg \lg i_p / \gg \lg C)_v$	0.0802	-0.1539	-0.1980	-
3	$i_p - v^n$	Прямая пропорциональность			
3	i_p / \sqrt{v}	Не зависит от v			
4	$i_p / \sqrt{v} - i_p$	Линейная зависимость			
5	i_p / C_{HGly}	Быстрый рост при малых значениях C_{HGly}			
6	i / \sqrt{z}	Линейная зависимость			
7	$E_p - v$	Смещение E_p в область более отрицательных значений с ростом v			
8	$E_p - \ln v$	Линейная зависимость			

энергии активации процесса при pH 7.5 приписать разряду нейтральных комплексов $[\text{NiGly}_2]^0$, доля которых при этих условиях максимальна.

Осложняющими электродный процесс факторами могут быть адсорбция реагирующих частиц на поверхности электрода и химическая реакция. О наличии стадии адсорбции свидетельствует быстрый рост отношения i_p/C_{HGly} при малых концентрациях глицина, а также нецелочисленность значений концентрационного критерия Семерано [15]. Для решения вопроса о роли химических реакций в процессе были проанализированы дополнительные критерии. Основным признаком того, что химическая реакция с участием аминокислоты не лимитирует исследуемый процесс, является наблюдаемое увеличение плотности тока пика с ростом скорости сканирования потенциала и отсутствие прямой пропорциональности i_p концентрации реагента. Вместе с тем параметр i_p/v линейно, хотя и с небольшим наклоном, зависит от i_p , свидетельствуя о существовании предшествующей разряду химической стадии. Такой стадией может являться, например, диссоциация комплексов никеля [3]



или взаимный переход между комплексами различного состава в результате изменения pH при электродного слоя в процессе электролиза [6]. Для выяснения природы этих реакций необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. // Л.: Химия. 1990. 288 с.
2. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилуски Я.Б. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 4. С. 447.
3. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Украинский химический журнал. 1990. Т. 56. № 10. С. 1062.

4. Иванов С.В., Манорик П.А., Глушко Т.И. // Украинский химический журнал. 1991. Т. 57. № 1. С. 51.
5. Иванов С.В. // Украинский химический журнал. 1992. Т. 58. № 8. С. 665.
6. Ohnaka N., and Matsuda H. // Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1975. V. 62. P. 245.
7. Городынский А.В., Кублановская А.И., Кузьминская Г.Е. Теоретические вопросы электрохимической кинетики. // Киев: Наук. думка. 1984. С. 67.
8. Будников Г.К., Михайлов В.А., Гайнутдинова Н.А., Белавин В.А. / «Известия ВУЗов». Химия и химическая технология. 1971. Т. 14. С. 38.
9. Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 7. С. 923.
10. Kiss T., Syvögy I., Gergely A. // Pure & Appl. Chem. 1991. V. 63. No. 4. P. 597.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. // С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. С. 103.
12. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л.И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. №9. С. 1190-1193.
13. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. // Л.: Химия. 1985. С. 28.
14. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. // Киев: Наук. думка. 1989. С. 464.
15. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа // М.: Мир. 1974. С. 554.
16. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа // М.: Высш. школа. 1983. С. 121.
17. Иванов С.В. // Химия и технология воды. 1996. Т. 18. № 1. С. 3.
18. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications // N.-Y.: Wiley. 2001. P. 833.
19. Измайлов А.В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 12. С. 2813.