

УДК 544.654.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2017.114559

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОПИОНОВОЙ И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ

**О. В. Демчишина**

Кандидат химических наук, ассистент  
Кафедра обогащения полезных ископаемых и химии  
Криворожский национальный университет  
ул. Виталия Матусевича, 11, г. Кривой Рог, Украина, 50027  
E-mail: demchyshynaov@gmail.com

**В. Ф. Варгальок**

Доктор химических наук, профессор\*  
E-mail: Chemistry.dnu@gmail.com

**В. А. Полонский**

Кандидат химических наук, доцент\*  
E-mail: polva57@gmail.com

**И. В. Снар**

Кандидат химических наук, доцент\*\*  
E-mail: juventa2011@gmail.com

**Е. А. Плясовская**

Кандидат химических наук, доцент\*  
E-mail: pea1975@list.ru

**А. А. Черемисинова**

Кандидат технических наук, доцент\*\*  
E-mail: Anna\_Sokol\_@i.ua

**А. А. Сигунов**

Кандидат технических наук, доцент  
Кафедра химической технологии вяжущих материалов\*\*\*  
E-mail: alsigunov@ukr.net

\*Кафедра физической и неорганической химии  
Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара  
пр. Гагарина, 72, г. Днепр, Украина, 49010

\*\*Кафедра процессы, аппараты и  
общая химическая технология\*\*\*

\*\*\*Украинский государственный  
химико-технологический университет  
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, Украина, 49005

*Проведено квантово-хімічне моделювання процесу електровідновлення комплексів нікелю з пропионовою та акриловою кислотами. Встановлено природу інтермедіатів та можливі хімічні і електрохімічні перетворення. Показано, що в процесі електровідновлення пропионатного і акрилатного комплексів нікелю локалізація заряду різна. Елімінування відновлення внутрішньосферної молекули води в акрилатному комплексі обумовлює меншу зміну рН приелектродного шару. Встановлено, що виділення нікелю з акрилатного комплексу протікає з меншими кінетичними утрудненнями, ніж з пропионатного*

*Ключові слова: електроосадження, квантово-хімічне моделювання, пропионова кислота, акрилова кислота, монозаміщені комплекси нікелю*

*Проведено квантово-химическое моделирование процесса электровосстановления комплексов никеля с пропионовой и акриловой кислотами. Установлены природа интермедиагов и возможные химические и электрохимические превращения. Показано, что в процессе электровосстановления пропионатного и акрилатного комплексов никеля локализация заряда различна. Элиминирование восстановления внутрисферной молекулы воды в акрилатном комплексе обуславливает меньшее изменение рН приелектродного слоя. Установлено, что выделение никеля из акрилатного комплекса протекает с меньшими кинетическими затруднениями, чем из пропионатного*

*Ключевые слова: электроосаждение, квантово-химическое моделирование, пропионосовая кислота, акриловая кислота, монозамещенные комплексы никеля*

## 1. Введение

Электролитическое никелирование является широко распространенным процессом в гальванотехнике. Это обусловлено наличием комплекса ценных свойств гальваноосадков на основе никеля. Так, в машиностроительной отрасли промышленности постоянно возрастает спрос на коррозионно-стойкие, твердые и износостойкие покрытия. Современные электротехнические производства нуждаются в пластичных, не-напряженных защитных покрытиях, которые склонны

к пайке. Развитие водородной энергетики инициирует усовершенствование технологий получения каталитически активных материалов. Высокие декоративные характеристики никелевых покрытий обеспечивают никелированию лидирующие позиции в отделке фурнитуры, аксессуаров, автомобильной символики, в ювелирном производстве. Никелевые дисперсии используют при изготовлении сложных металлических деталей с помощью 3D-принтеров.

Одним из направлений развития электрохимического никелирования является использование элект-

тролитов содержащих карбоновые кислоты. Высокие буферные свойства карбоновых кислот демпфируют изменения pH электролита вблизи электрода. Это позволяет повысить рабочую плотность тока осаждения никеля. Кроме того, в присутствии карбоновых кислот в электролите ионы никеля связываются в комплексы. Последнее используют для регулирования скорости разряда и условий кристаллизации катодного осадка.

Таким образом, не вызывает сомнений актуальность исследования особенностей химических и электрохимических стадий электровосстановления монозамещенных форм аквакомплексов никеля с карбоновыми кислотами, как основного компонента комплексных электролитов никелирования.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Кинетические характеристики электровосстановления ионов никеля и свойства получаемых осадков определяются, прежде всего, составом электролита никелирования. Необходимость интенсифицировать процесс осаждения никеля побудил научное сообщество к поиску новых видов электролитов. Одним из вариантов модифицирования процесса является использование комплексных электролитов. При электроосаждении сплавов наличие комплексов необходимо для сближения стационарных потенциалов выделения компонентов сплава [1, 2]. Введение карбоновых кислот в электролит никелирования влияет на кинетику электровосстановления ионов никеля. Процесс осаждения покрытий на основе никеля в значительной мере зависит от буферных свойств электролита [3–5] и устойчивости комплексных соединений никеля [6].

Электроосаждение никеля из водных растворов сопровождается протеканием параллельной реакции выделения водорода. В результате этого происходит увеличение pH приэлектродного слоя. Повышенные значения pH могут приводить к образованию труднорастворимых гидроксидных соединений никеля [7]. Внедрение таких соединений в катодный осадок негативно отражается на качестве никелевых покрытий. Авторы [8] показали, что использование цитрата натрия в качестве буферной добавки позволяет получать мелкокристаллические компактные никелевые осадки при высоких значениях выхода по току. В качестве буферной добавки в [9] предложено использовать глюконат натрия. Для увеличения предельной плотности тока осаждения никеля, авторы [10] вводили в электролит никелирования янтарную кислоту. В янтарно-кислом электролите практически вся кислота связана в комплекс с никелем  $[\text{NiHSucc}]^+$ . Высокая буферная емкость растворов обеспечивается диссоциацией этих соединений.

Одной из карбоновых кислот, которые часто используют в электролитах электроосаждения металлов и сплавов, является глицин (HGly) [11–14]. В [15] проведено исследование буферных свойств ацетатных, сульфатных и хлоридных глицинсодержащих электролитов никелирования. Показано, что различные формы аминокислоты и анионы фона действуют в растворе как две буферные системы. Буферные свойства электролита являются аддитивной величиной действия этих систем.

Авторы [16] указывают на то, что помимо буферного действия карбоновые кислоты влияют на кинетику электроосаждения никеля посредством комплексобразования. Было установлено, что все глицинатные комплексы в электролите никелирования восстанавливаются одновременно. Восстановление этих комплексов протекает необратимо с преимущественным контролем стадией переноса заряда. Процесс осложнен адсорбцией реагентов и предварительной химической реакцией. Анализ парциальных вольтамперограмм выделения никеля из глицинсодержащего сульфатного электролита показал [17], что лимитирующей электрохимической стадией является перенос первого электрона. Эта стадия осложнена адсорбцией глицина.

Анализ литературы [15–17] указывает на то, что многофакторность исследуемых систем не позволяет научно обоснованно оптимизировать состав электролита на основании только эмпирических данных. Учитывая это, представляется целесообразным исследовать влияние карбоновых кислот на электрохимические свойства монозамещенных аквакомплексов никеля с использованием квантово-химического моделирования. Для исследований были выбраны близкие по буферным свойствам пропионовая и акриловая кислоты.

## 3. Цель и задачи исследования

Цель работы заключается в установлении влияния природы карбоновой кислоты на химические и электрохимические стадии процесса электровосстановления монозамещенных аквакомплексов никеля (II). Это позволит проводить прогнозируемую оптимизацию составов комплексных электролитов никелирования, обеспечивающих высокую производительность процесса электроосаждения никеля.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- с помощью квантово-химического моделирования выявить природу интермедиатов и определить термодинамически возможные маршруты электровосстановления монозамещенных аквакомплексов никеля с пропионовой и акриловой кислотами;
- установить кинетические особенности электроосаждения никеля в присутствии пропионовой и акриловой кислот и провести сопоставление эмпирических данных с результатами квантово-химических расчетов.

## 4. Материалы и методы исследований электроосаждения никеля из комплексных электролитов

Квантово-химическое моделирование проводилось с помощью неэмпирических методов программы WinGAMES [18]. Кластерные системы рассчитывались с помощью неограниченного по спину метода Хартри-Фока. Центральный атом металла описывался базисом 6-31G\*\*, атомы лигандов базисом 6-311G. Использовался гибридный B3LYP метод теории функционала плотности, включающий пять функционалов: обменные функционалы Becke, Slater и Хартри-Фока, а также LYP и VWN5 корреляционные функционалы [19]. В процессе моделирования оптимизировались исследуемые ионы в окружении первой сольватной оболочки и

рассчитывались энергии оптимизированных комплексов. Затем энергии уточнялись с учетом сольватации с помощью модели поляризационного континуума [20].

Использование DFT теории, в частности гибридного потенциала B3LYP, существенно улучшает сходимость результатов [20]. Использование же более тяжелого полноразмерного базиса 6-31G центрального атома заметно ухудшает корреляционную сходимость результатов. Более точные результаты получались при использовании центрального атома базиса CRENBL ECP. Для катиона  $Ni^{2+}$  рассчитывались энергии в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях.

Поляризационные измерения выполнены при использовании потенциостата ПИ-50-1 (Беларусь) в комплекте с программатором ПР-8 (Беларусь). Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке. В качестве регистрирующего прибора использовался USB-осциллограф (Украина), подключенный к компьютеру Pentium Celeron (США). При проведении исследований использовали золотой рабочий электрод. Электродом служил торец запрессованного в тефлон золотого стержня площадью сечения  $0,4 \text{ см}^2$ . Подготовка электрода перед исследованиями заключалась в полировании суспензией оксида магния и промывке бидистиллированной водой.

Эмпирические исследования проводили в электролитах, содержащих в качестве фона одномолярный раствор перхлората натрия. Источником ионов никеля служил перхлорат никеля. Для приготовления растворов использовали хлорную кислоту (60 %) и карбонат никеля квалификации «ч.д.а». Пропионовая (HPr) и акриловая (HAc) кислоты соответствовали квалификации «ч».

Значение pH растворов доводили до заданного значения раствором гидроксида натрия. Кислотность растворов контролировали с использованием универсального иономеров ЕВ-74 (Беларусь).

## 5. Результаты исследования электроосаждения никеля из электролитов, содержащих пропионовую и акриловую кислоты

Для установления роли комплексообразования в процессе электроосаждения никеля исследовались пропионовая и акриловая кислоты. Константы диссоциации этих кислот составляют  $1,34 \cdot 10^{-5}$  и  $5,53 \cdot 10^{-5}$ , соответственно [21]. Следовательно, буферные свойства растворов пропионовой и акриловой кислот близки. Унификация величины pH приэлектродного слоя позволяет провести сопоставительный анализ влияния этих кислот на кинетику электроосаждения никеля с позиции строения и электрохимического поведения соответствующих комплексов с никелем.

Результаты энергетического расчета возможных структур монозамещенных аквакомплексов никеля(II) приведены на рис. 1, а. Введение анионов пропионовой кислоты в состав аквакомплекса вызывает смещение значений энергии в отрицательную сторону для частиц, содержащих четыре молекулы воды во внутренней координационной сфере. Таким образом, доминирующей формой системы являются пенталигандные комплексы никеля.

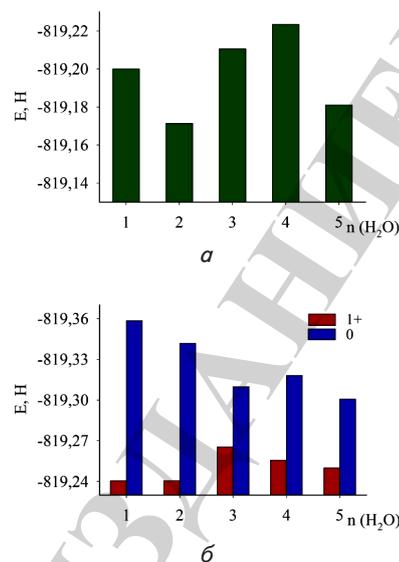


Рис. 1. Зависимость энергии кластеров  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Pr}^-)]$  ( $\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  от количества молекул воды во внутренней координационной сфере ( $n$ ): а –  $z=2$ ; б –  $z=0$  и  $z=1$

Так, энергия комплекса  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Pr}^-]$  больше энергии комплекса  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pr}^-]$  на величину, составляющую 33,61 кДж/моль. Вместе с тем, отличие энергий комплексов  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Pr}^-]$  и  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pr}^-]$  составляет 111,06 кДж/моль.

Следует отметить, что уменьшение координационного числа энергетически выгодной формы аквакомплексов никеля не является следствием бидентантности карбоксильной группы пропионат-иона (рис. 2, а).

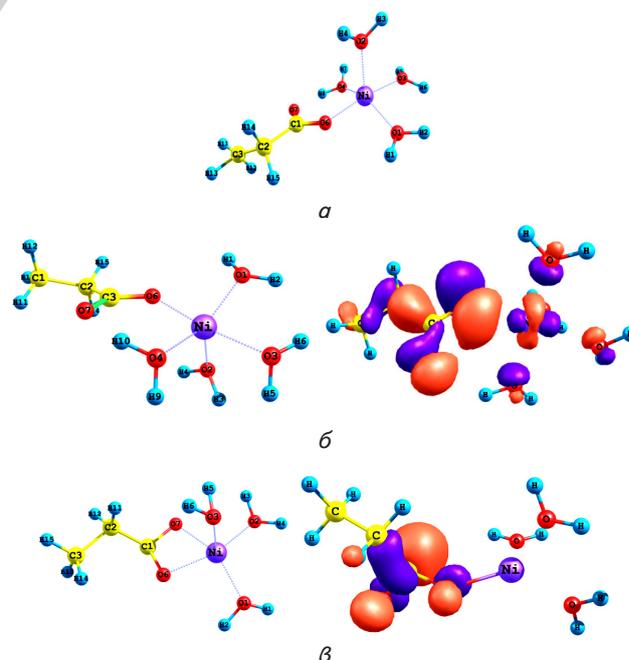


Рис. 2. Пространственное строение: а – исходных частиц  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]$ ; б – переходных частиц  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4-1(\text{Pr}^-)]^*$ ; б – интермедиата  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$

В переходных частицах и интермедиате показана высшая занятая молекулярная орбиталь.

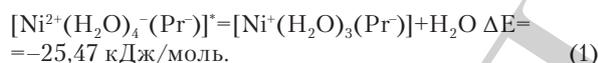
Предположим, что неполное электровосстановление комплекса  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]$  с участием одного электрона происходит с образованием переходной частицы  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]^*$  (рис. 2, б). Квантово-химический расчет показывает, что суммарный заряд молекул воды изменяется с +0,120 до -0,427 (табл. 1). Следовательно, имеет место акцептирование заряда молекулами воды.

Таблица 1

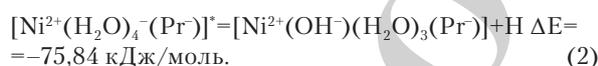
Распределение зарядов в кластерных структурах  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Pr}^-)](\text{H}_2\text{O})_{4-n}$  на никеле и лигандах

Элемент структуры	$z=+2, n=4$	$z=+1, n=4$	$z=+1, n=3$	$z=0, n=3$	$z=0, n=1$
Ni	+1,526	+1,309	+1,318	+0,507	-0,247
H <sub>2</sub> O	+0,015	-0,108	-0,040	-0,021	+0,038
H <sub>2</sub> O	+0,049	-0,102	+0,128	-0,102	-
H <sub>2</sub> O	+0,015	-0,108	-0,06	+0,226	-
H <sub>2</sub> O	+0,041	-0,109	-	-	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-
Pr <sup>-</sup>	-0,646	-0,882	-1,346	-1,610	-0,791
$\Sigma q(\text{H}_2\text{O})$	+0,120	-0,427	+0,028	+0,103	+0,038

Согласно расчетным данным (табл. 1), электрон локализуется на ионе никеля в случае дегидратации внутренней координационной сферы переходной частицы  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pr}^-)]^*$ . Данный процесс является энергетически выгодным и протекает с выделением теплоты (рис. 1, б):



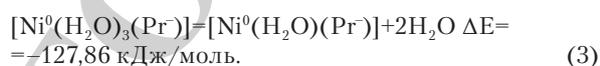
Также энергетически выгодным является процесс восстановления внутрисферных молекул воды переходной частицы:



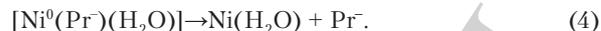
Очевидно, эти реакции будут конкурировать между собой.

Координационное число в  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$  остается равным 5 (рис. 2, в). Это обусловлено активизацией второго атома кислорода карбоксильной группы, которая становится бидентантной. Ассимиляция второго электрона интермедиатом  $[\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$  приводит к тому, что пропионат-анион снова становится монодентантным.

Образованная структура  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pr}^-)]$  является неустойчивой и будет быстро распадаться с образованием билигандного комплекса и выделением значительного количества теплоты (рис. 1, б):



Так как в билигандном агрегате  $[\text{Ni}^0(\text{H}_2\text{O})(\text{Pr}^-)]$  заряд атомов никеля и пропионат-ионов отрицательные (табл. 1), то он склонен к распаду на составляющие компоненты:



То есть, конечным продуктом электровосстановления пропионатных комплексов будут моногидратированные атомы никеля.

Результаты энергетического расчета комплексных структур никеля с акриловой кислотой оказались отличными от таковых для никеля с пропионовой кислотой. Сопоставление энергетики оптимизированных кластеров комплексов  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ak}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  показало (рис. 3, а), что в качестве исходной структуры следует выбрать октаэдрический комплекс  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$ .

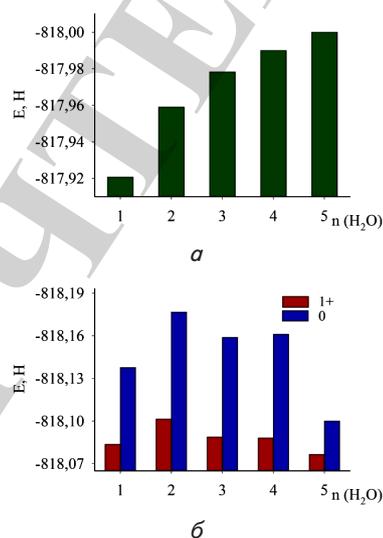
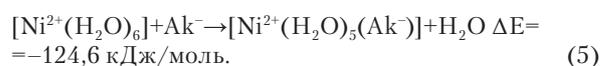
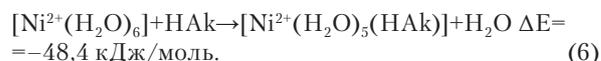


Рис. 3 Зависимость энергии кластеров  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Ak}^-)](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$  от количества молекул воды во внутренней координационной сфере (n): а –  $z=2$ ; б –  $z=0$  и  $z=1$

При образовании  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$  из гексааквакомплекса никеля выделяется значительное количество теплоты:



Энергетически возможным является связывание в комплекс акриловой кислоты в молекулярной форме:



При pH 3–4 в электролите никелирования преобладают комплексы никеля с акрилат-ионами (рис. 4, а).

Перенос первого электрона на внешнюю незанятую орбиталь акрилатного комплекса  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$  приводит к следующим трансформациям. Связь с карбоксильным кислородом акрилат-иона укрепляется (расстояние Ni-O уменьшается с 2,032 Å до 1,886 Å). Несколько увеличивается энергия связи с одной внутрисферной молекулой воды.

Переходная структура  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^{2-})]^*$  (рис. 4, б) сохраняет геометрию исходного комплекса  $[\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Ak}^-)]$ . Ассимилированный электрон локализуется на винильном фрагменте акрилат-иона.

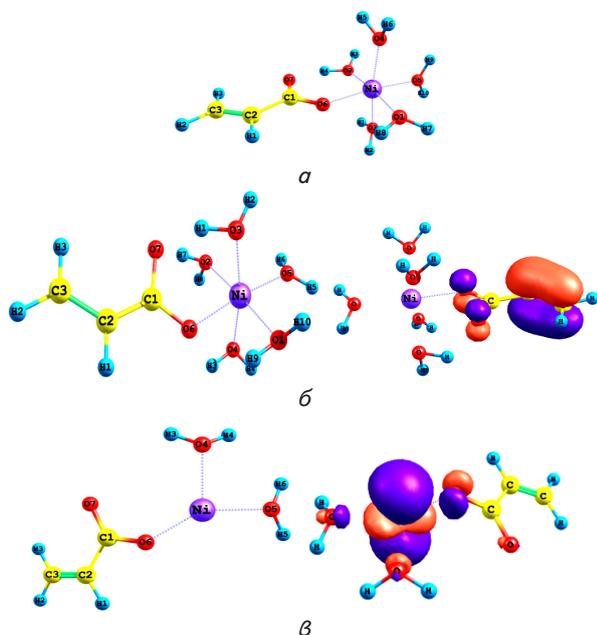


Рис. 4. Пространственное строение: а – исходных частиц  $[Ni^{2+}(H_2O)_5(Ak^-)]$ ; а – переходных частиц  $[Ni^{2+}(H_2O)_5(Ak^{2-})]^*$ ; б – интермедиата  $[Ni^+(H_2O)_2(Ak^-)]$

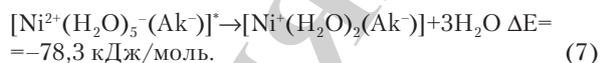
В переходных частицах и интермедиате показана высшая занятая молекулярная орбиталь.

В зависимости от мультиплетности, величины зарядов на центральных атомах несколько изменяются. Однако заряд на никеле в переходном комплексе (+1,473) близок к соответствующей величине в комплексе  $[Ni^{2+}(H_2O)_5(Ak^-)]$  (+1,650).

Согласно энергетической диаграмме (рис. 3, б) устойчивым интермедиатом является частица  $[Ni^+(H_2O)_2(Ak^-)]$ . Отщепление трех молекул воды при его формировании дает возможность электрону занять одну из орбиталей иона  $Ni^{2+}$  и перевести его в восстановленную форму  $Ni^+$  (рис. 4, в).

Заряд центрального атома образованного интермедиата  $[Ni^+(H_2O)_2(Ak^-)]$  уменьшается до +0,645, а заряд, локализованный на акрилат-ионе становится равным -0,754.

Процесс реорганизации внутренней координационной сферы частично восстановленных комплексов никеля сопровождается дополнительным выделением энергии:



При переносе второго электрона на интермедиат  $[Ni^+(H_2O)_2(Ak^-)]$  заряд локализуется не на орбиталях никеля, а на винильном фрагменте акрилат-иона. Анализ структур с меньшим координационным числом никеля не выявил более энергетически выгодных вариантов, чем  $[Ni^0(H_2O)_2(Ak^-)]$ .

**6. Обсуждение результатов исследования электроосаждения никеля из электролитов, содержащих пропионовую и акриловую кислоты**

Экспериментальные данные по электроосаждению никеля в присутствии пропионовой и акриловой кис-

лот свидетельствуют об экспоненциальной зависимости потенциала от плотности тока. Следовательно, разряд ионов никеля в исследуемом диапазоне потенциалов протекает в соответствии с уравнением замедленного разряда, что характерно для электроосаждения никеля [3]. Вольтамперограммы, линейризованные в полулогарифмических координатах, представлены на рис. 5. Введение исследуемых карбоновых кислот в электролит, содержащий ионы никеля, приводит к снижению кинетических затруднений выделения никеля.

Возможной причиной этого является различная степень блокировки катодной поверхности гидроксидными соединениями никеля в исследуемых электролитах. Наиболее замедлено процесс протекает в электролите, не содержащем буферных добавок. Отличие в кинетике выделения никеля, наблюдаемое в присутствии пропионовой и акриловой кислот, может быть объяснено следующим образом.

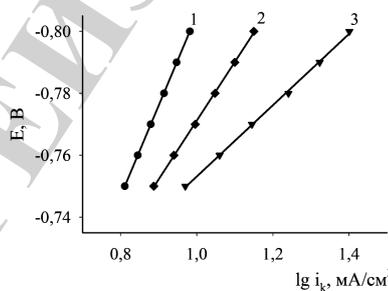


Рис. 5. Вольтамперограммы выделения никеля при pH 3 из электролита: 1 – 1 M NaClO<sub>4</sub>+0,1M Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 2 – 1 M NaClO<sub>4</sub>+0,1M Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+0,1 M HPr; 3 – 1 M NaClO<sub>4</sub>+0,1M Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+0,1 M HAK

Особенности электронного строения переходных частиц пропионатных никелевых комплексов указывают на возможность электровосстановления внутрисферных молекул воды. Это может происходить из-за того, что стадия трансформации переходных частиц в интермедиат является замедленной. Электровосстановление воды приводит к повышению pH приэлектродного слоя. В этих условиях возможно образование труднорастворимых гидроксидных соединений никеля. Последние могут блокировать катодную поверхность и ингибировать выделение никеля.

При электроосаждении никеля из акрилатных комплексов электровосстановление внутрисферных молекул воды энергетически не выгодно. Следовательно, в этом случае изменение pH приэлектродного слоя будет меньшим. Указанное сопоставление представляется правомерным в силу того, что буферные свойства исследуемых кислот близки.

Таким образом, для интерпретации экспериментальных данных по кинетике электроосаждения никеля из электролитов, содержащих карбоновые кислоты, были использованы результаты квантово-химических расчетов. Отмечается удовлетворительная корреляция между эффектами, наблюдаемыми в эксперименте и ожидаемыми на основании моделирования. Преимуществом использования квантово-химических расчетов является возможность установления природы промежуточных частиц, обнаружение которых in situ затруднительно. Вместе с тем, достоверность резуль-

татов моделирования зависит от учета максимального количества факторов влияния. Следовательно, эмпирические и расчетные данные являются взаимодополняющими.

## 7. Выводы

1. С помощью квантово-химических расчетов установлено, что координационное число акрилатного комплекса никеля равно шести. В случае пропионатного комплекса никеля энергетически выгодной формой является пенталигандный комплекс.

2. Установлено, что при электровосстановлении пропионатного комплекса никеля заряд локализуется на молекулах воды промежуточной частицы. Это может приводить к электровосстановлению внутрисферной молекулы воды, которое сопровождается повышением pH электролита. В акрилатном комплексе

локализация заряда происходит на винильном фрагменте акрилат-иона. Электрохимическая реакция восстановления координированных молекул воды в такой частице энергетически не выгодна.

3. Вольтамперные исследования показали, что выделение никеля из электролита, не содержащего карбоновых кислот, весьма затруднено. Предположительно это связано с блокировкой поверхности катода труднорастворимыми гидроксидными соединениями никеля. В отсутствие буферной добавки pH при электродном слое возрастает вследствие протекания реакции выделения водорода. Введение в электролит исследуемых карбоновых кислот отчасти нивелирует этот эффект. Акриловая кислота способствует большему растормаживанию выделения никеля, чем пропионовая. Поскольку буферные свойства этих кислот близки, наблюдаемое отличие в кинетике электроосаждения никеля объясняется особенностями электронного строения переходных частиц, содержащих акрилат- и пропионат-ионы.

## Литература

- Karakurkchi, A. V. Electrochemical deposition of Fe–Mo–W alloy coatings from citrate electrolyte [Text] / A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Yermolenko, N. D. Sakhnenko // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52, Issue 1. – P. 43–49. doi: 10.3103/s1068375516010087
- Karakurkchi, A. V. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten [Text] / A. V. Karakurkchi // *Functional materials*. – 2015. – Vol. 22, Issue 2. – P. 181–187. doi: 10.15407/fm22.02.181
- Danilov, F. I. Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte [Text] / F. I. Danilov, I. V. Sknar, Yu. E. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 47, Issue 9. – P. 1035–1042. doi: 10.1134/s1023193511090114
- Danilov, F. I. Electrodeposition of nickel-based nanocomposite coatings from cerium(III)-ion-containing methanesulfonate electrolytes [Text] / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, I. G. Tkach, I. V. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 51, Issue 4. – P. 294–298. doi: 10.1134/s1023193515040023
- Danilov, F. I. Kinetics of electrodeposition of Ni–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from methanesulfonate electrolytes [Text] / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52, Issue 5. – P. 494–499. doi: 10.1134/s1023193516050037
- Mech, K. Influence of organic ligands on electrodeposition and surface properties of nickel films [Text] / K. Mech // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 315. – P. 232–239. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.042
- Balakai, V. I. Alkalization of the near-cathode layer in electrodeposition of nickel from a chloride electrode [Text] / V. I. Balakai, A. V. Arzumanova, K. V. Balakai // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2010. – Vol. 83, Issue 1. – P. 65–71. doi: 10.1134/s1070427210010143
- Li, C. Nickel electrodeposition from novel citrate bath [Text] / C. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2007. – Vol. 17, Issue 6. – P. 1300–1306. doi: 10.1016/s1003-6326(07)60266-0
- Rudnik, E. Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths [Text] / E. Rudnik, M. Wojnicki, G. Włoch // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 207. – P. 375–388. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.027
- Sedoikin, A. A. The role of migration mass transfer in the electrodeposition of nickel from sulfate-chloride and chloride solutions containing succinic acid [Text] / A. A. Sedoikin, T. E. Tsupak // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 44, Issue 3. – P. 319–326. doi: 10.1134/s1023193508030099
- Ibrahim, M. A. M. Role of Glycine as a Complexing Agent in Nickel Electrodeposition from Acidic Sulphate Bath [Text] / M. A. M. Ibrahim, R. M. Al Radadi // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – Vol. 10. – P. 4946–4971.
- Mosavat, S. H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive [Text] / S. H. Mosavat, M. E. Bahrololoom, M. H. Shariat // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, Issue 20. – P. 8311–8316. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.017
- Nagai, T. Relationship between film composition and microhardness of electrodeposited Ni–W–B films prepared using a citrate-glycinate bath [Text] / T. Nagai, K. Hodouchi, H. Matsubara // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 253. – P. 109–114. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.022
- Ergeneman, O. Morphology, structure and magnetic properties of cobalt-nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine [Text] / O. Ergeneman, K. M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A. M. Hirt et. al. // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56, Issue 3. – P. 1399–1408. doi: 10.1016/j.electacta.2010.10.068
- Dolgikh, O. V. The influence of the nature of background anions on the buffer capacity of glycine-containing electrolytes for nickel electroplating [Text] / O. V. Dolgikh, V. T. Zuen, N. V. Sotskaya // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 83, Issue 9. – P. 939–944. doi: 10.1134/s0036024409060120

16. Taranina, O. A. Electrodeposition of nickel from sulfate solutions in the presence of aminoacetic acid [Text] / O. A. Taranina, N. V. Evreinova, I. A. Shoshina, V. N. Naraev, K. I. Tikhonov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 93, Issue 1. – P. 58–61. doi: 10.1134/s107042721001012x
17. Sotskaya, N. V. Nickel electroplating from glycine containing baths with different pH [Text] / N. V. Sotskaya, O. V. Dolgikh // Protection of Metals. – 2008. – Vol. 44, Issue 5. – P. 479–486. doi: 10.1134/s0033173208050123
18. Foresman, J. B. Solvent Effects. 5. Influence of Cavity Shape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations [Text] / J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100, Issue 40. – P. 16098–16104. doi: 10.1021/jp960488j
19. Cramer, C. J. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry [Text] / C. J. Cramer, D. G. Truhlar // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11, Issue 46. – P. 10757. doi: 10.1039/b907148b
20. Seredyuk, V. A. Estimation of reliability of quantum-chemical calculations of electronic transitions in aqua complexes of transition metals [Text] / V. A. Seredyuk, V. F. Vargalyuk // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44, Issue 10. – P. 1105–1112. doi: 10.1134/s1023193508100042
21. Рабинович, В. А. Краткий справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин; под ред. А. А. Потехина, А. И. Ефимова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ПЕРВИЗДАТОМ

