



КВАНТОВО-МЕХАНІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ ЧАСТИНОК УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗУ З ЙОНАМИ НІКЕЛЮ

В. В. Титаренко¹, В. О. Заблудовський²

¹НТУ “Дніпровська політехніка”,

просп. Д. Яворницького, 19, Дніпро, 49005, Україна,

²Український державний університет науки і технологій,

вул. Лазаряна, 2, Дніпро, 49010, Україна

e-mails: tytarenko.valentina@gmail.com; physicsdiit@ukr.net

(Отримано 06 серпня 2023 р.; в остаточному вигляді — 23 жовтня 2023 р.; прийнято до друку — 09 листопада 2023 р.; опубліковано онлайн — 28 листопада 2023 р.)

Методом електроосадження з водного розчину електроліту нікелювання, що містить частинки ультрадисперсного алмазу (УДА), отримані металеві композиційні покриття. Результати досліджень катодних поляризаційних залежностей свідчать про збільшення опору перенесення заряду через можливу адсорбцію йонів металу на поверхні частинок УДА.

Для встановлення механізму співосадження йонів металу та частинок УДА автори запропонували квантово-механічну модель формування металовуглецевого комплексу йонів нікелю з коміркою кристалічної ґратки алмазу, що відповідає точковій групі симетрії T_d ($4/m - 3 2/m$). Методом теорії функціонала густини з використанням гібридного функціонала B3LYP досліджено адсорбційні властивості атомів нікелю з коміркою алмазу. Запропоновано моделі комірки алмазу з одним, двома та трьома зв'язаними йонами металу. Розрахунки енергій зв'язку виконані з використанням пакета програм GAUSSIAN 09. Результати розрахунків енергій зв'язку адсорбованих йонів нікелю з коміркою алмазу показали, що у водному розчині електроліту можлива адсорбція йонів нікелю на поверхні частинок УДА з утворенням стабільних комплексів метал-вуглецевий наноматеріал. За послідовного приєднання одного та двох йонів металу до комірки алмазу енергія зв'язку зменшується від 0.200 еВ до 0.126 еВ. Три і більше йони нікелю не утримуються на поверхні кристалічної ґратки алмазу, оскільки їхня енергія зв'язку менша від енергії теплового руху 0.025 еВ.

Металовуглецеві комплекси, що утворилися у водному розчині електроліту, унаслідок адсорбції атомів нікелю на поверхні частинок УДА, набувають позитивного заряду й рухаються до катода під дією електричного поля, створеного різницею потенціалів між анодом і катодом. Результати досліджень растрової електронної мікроскопії (РЕМ) поверхні та металографії торцевих шліфів електролітичних нікелевих покриттів підтверджують припущення щодо механізму сумісного осаження йонів металу та частинок УДА на катоді. Наявність частинок УДА в композиційному нікелевому покритті реєструється у вигляді темних включень.

Ключові слова: металовуглецевий комплекс, квантово-механічна модель, енергія зв'язку, електроосадження, вуглецевий наноматеріал, композиційне електролітичне покриття.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.27.4602>

ВСТУП

Створення композиційних електролітичних покриттів (КЕП) — один із актуальних напрямків фізики твердого тіла. Принцип отримання КЕП ґрунтується на тому, що разом з металами з водних розчинів електролітів співосаджуються частинки дисперсної фази. Включаючись у покриття, частинки суттєво покращують їхні експлуатаційні властивості (твердість, зносостійкість, корозійну стійкість) та надають їм нові якості (антифрикційні, магнітні, каталітичні) [1–6]. Завдяки своїм механічним властивостям, включаючи високу міцність, велику пластичність і низьку щільність, нановуглеці, як-от графен, нанотрубки вуглецю, ультрадисперсні алмази — стали потенційними зміцнювальними елементами в композитах з металевою матрицею. Завдяки цьому композити з металевою матрицею широко застосовують у різних галузях промисловості, а розробка нових видів композиційних покриттів та пошук шляхів керування їхніми властивостями є важливим науковим та прикладним завданням.

Ефективність використання КЕП багато в чому визначається природою дисперсної фази. Особливий інтерес як модифікатори композиційних гальванічних покриттів становлять частинки ультрадисперсного алмазу, який належить до класу надтвердих матеріалів [7–11]. Унікальні фізико-хімічні властивості електроосаджених металевих плівок значною мірою залежать від концентрації частинок вуглецевого наноматеріалу (ВНМ) у металевій матриці. Тому особливу увагу останнім часом викликає контроль та керування вмістом частинок ВНМ у композиційних металевих плівках. Розв'язання подібної задачі неможливе без вивчення механізму формування структури вуглецевмісних композиційних металевих покриттів.

Останнім часом багато досліджень зосереджено на технології отримання та механічних властивостях композитів на основі металу, зміцнених графітом та/або вуглецевими нанотрубками (ВНТ) [12–15]. Через складні композитні структури й міжфазні мікроструктури виникають великі труднощі у визначенні на мікрорівні взаємозв'язків структура-властивість за допомогою експериментальних підходів. Одноча-



сно межі розділу нановуглець/метал також важливі для механічних характеристик композитів, зміцнених нановуглецем. Дислокації можуть гальмуватися на межах зерен або межах розділу, а зовнішні навантаження можуть передаватися поблизу меж розділу від металу до нановуглецю, що призводить до зміцнювальних ефектів металевої матриці [16]. Моделювання в атомному масштабі, включаючи перші принципи, підходить для дослідження на мікрорівні взаємозв'язків між структурою та властивостями метало-матричних композитів, зміцнених нановуглецем. Останніми роками розвиток методів квантової механіки, квантової хімії, обчислювальної техніки та відповідного програмного забезпечення дають змогу розраховувати енергію зв'язку в кластерах металів, що тим самим збільшило кількість дослідницьких робіт з моделювання в атомному масштабі композиційних вуглецевмісних матеріалів. Так, у роботах [17–21] розглянуто структурні моделі меж розділу нановуглець/метал, побудовані методом укладки графіту (Gr) чи ВНТ в металеву матрицю. Для оцінки міжфазного зв'язку меж розділу Gr-метал та ВНТ-метал методом теорії функціонала густини (ТФГ) розраховані енергії зв'язку. Показано, що значення енергії зв'язку атомів Ni, адсорбованих на поверхні Gr, змінюється від 0.037 eV [20] до 0.133 eV [21]. Однак ці розрахунки проведені для адсорбції атомів у вакуумі. Для опису механізму співосадження у водному розчині електроліту йонів металу (Me^{2+}) та частинок ВММ на катоді необхідний розгляд структурних моделей, що складаються з частинок ВММ та позитивно заряджених йонів металу.

Для встановлення механізму перенесення частинок ВММ в об'ємі електролітичної ванни та процесу співосадження йонів металу й частинок УДА на катоді в цій роботі на підставі результатів розрахунку енергії зв'язку запропонована математична модель утворення металовуглецевого комплексу.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Композиційні металеві покриття осаджували з водного розчину електроліту такого складу в г/л: $NiSO_4 \times 7_2O$ — 300, H_3BO_3 — 30, $Na_2SO_4 \times 10_2O$ — 50, рН — 5. Осадження проводили за температури 293...298 К прямокутними імпульсами струму з частотою (f) 50 Гц, тривалістю імпульсів від 10 мс до 0.4 мс, шпаруватістю імпульсів (Q) від 2 до 50, середньою густиною струму ($j_{сер}$) 100 А/м² та амплітудною густиною струму від 200 А/м² до 5000 А/м². Для порівняння були отримані композиційні нікелеві покриття з водного розчину електроліту за допомогою постійного струму густиною (j) 100 А/м².

Як дисперсну фазу використовували наночастинки УДА. Концентрація УДА у водному розчині електроліту становила 2 г/л.

Поляризаційні залежності знімали в потенціодинамічному режимі на потенціостаті П-5827М за швидкості розгорнення потенціалу 10 мВ/с. Вимірюван-

ня проводили в трьохелектродній електролітичній комірці. Як робочий електрод (катод) використовували мідну пластинку. Електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод, допоміжним — платиновий електрод.

Мікроструктуру та елементний склад поверхні покриттів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-64901LV (Японія) з енергодисперсійним спектрометром INCA PENTAх3 (OXFORD Instruments).

Торцеві шліфи для металографічних досліджень за допомогою оптичного мікроскопа МІМ-8 отримували механічним поліруванням. Для виявлення структури поперечного перерізу покриття протравлювали в 50% розчині азотної кислоти протягом 10–15 с.

II. МЕТОДИ ТА МОДЕЛІ

Процес електроосадження схематично зображено на рис. 1. Електролітична комірка складається з катода, анода та водного розчину електроліту, що містить йони Ni^{2+} та частинки УДА.

Розміри частинок УДА — 0.04–15 мкм. Завдяки розвиненій поверхні та наявності великої кількості функціональних груп індивідуальні частинки наноалмазу (НА), середнього розміру частинок 4–5 нм утворюють міцні первинні агрегати, які переважно виступають у ролі неруйнівних частин наноалмазних порошоків. Частинки НА схильні до спонтанної агрегації між собою в дуже міцні агрегати (40–100 нм) з подальшим утворенням менш міцних вторинних (до 1–5 мкм) [22, 23].

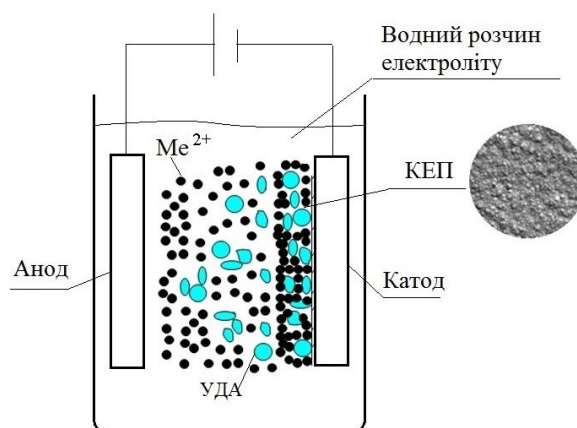


Рис. 1. Схема процесу електроосадження
Fig. 1. Electrodeposition process flow diagram

Для встановлення можливості адсорбції йонів Ni^{2+} на поверхні УДА у водному розчині електроліту та утворення стабільних позитивно заряджених комплексів у роботі розглянуто модельну задачу, у межах якої досліджено взаємодію йонів нікелю з коміркою кристалічної ґратки алмазу, що відповідає точковій групі симетрії $m\bar{3}m$ ($4/m - 3 2/m$).

Для розрахунку енергії зв'язку йонів металів з коміркою кристалічної ґратки алмазу використані такі

моделльні наближення:

— приєднання йонів металу до частки ВНМ відбувається у водному розчині електроліту, що потребує вибору моделі розчинника. У наших розрахунках обрано модель Polarizable continuum model (PCM) [24];

— комплекси ВНМ- Me^{2+} , що утворилися внаслідок адсорбції йонів металу на поверхні частки ВНМ, мають заряд вихідного йона металу з огляду на закон збереження заряду;

— приєднання йонів металу до частки ВНМ відбувається по черзі, тобто кожен наступний йон металу адсорбується на частинці ВНМ, яка має заряд, отриманий за попередньої адсорбції.

Розрахунки енергії зв'язку адсорбованих йонів нікелю з коміркою кристалічної ґратки алмазу проводили за допомогою теорії функціонала густини, яка останнім часом міцно зайняла місце одного з найпопулярніших методів розрахунку електронної структури атомів, молекул, кластерів, твердих тіл тощо [25, 26]. Щораз більша популярність ТФГ зумовлена передусім поєднанням досить високої точності одержуваних результатів, що конкурує, у ряді випадків, із точністю ab initio методів урахування електронної кореляції, з помірними вимогами до обчислювальних ресурсів, що дають змогу проводити розрахунки систем, які складаються з сотень атомів і становлять інтерес для сучасної нанотехнології [27]. Крім того, метод ТФГ використовується для дослідження адсорбційних характеристик перехідних металів [28–30]. Для проведення розрахунків енергій зв'язку був використаний пакет програм GAUSSIAN 09 [31]. Найбільш відповідним для розрахунків структурних та термодинамічних характеристик комплексів металів є трипараметричний гібридний функціонал B3LYP [32–34]. Необхідно враховувати, що в поставленій у роботі задачі використовують не абсолютні значення енергій, а їх різниці величини [35].

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз катодних поляризаційних кривих (рис. 2) показав, що наявність у водному розчині електроліту дисперсних частинок призводить до зміщення катодного потенціалу в електронегативну ділянку, що свідчить про збільшення опору перенесення заряду. Можна припустити, що частки ВНМ просуваються до поверхні катоду внаслідок адсорбції на поверхні катіонів металу.

Ґрунтуючись на розв'язку рівняння Нернста-Планка, результати дослідження елементного складу покриттів, оцінки концентрації дисперсної фази в покритті, ми в роботі [36] запропонували математичну модель, яка описує кінетику катодного процесу спільного електролітичного осадження йонів металу та частинок УДА. Аналіз результатів розрахунків [36] показав, що основним чинником, що впливає на перенесення частинок вуглецевого наноматеріалу у водному розчині електроліту, є градієнт потенціалу, а внесок

градієнта концентрації в густину потоку частинок є незначним.

Отже, перенесення частинок ВНМ відбувається переважно не за дифузійним механізмом, а під дією електричного поля. Можна припустити, що комплекси ВНМ- Me^{2+} унаслідок адсорбції атомів металу на поверхні частинки ВНМ набувають заряду в розчині електроліту й рухаються до катода під дією електричного поля, створеного різницею потенціалів між анодом і катодом.

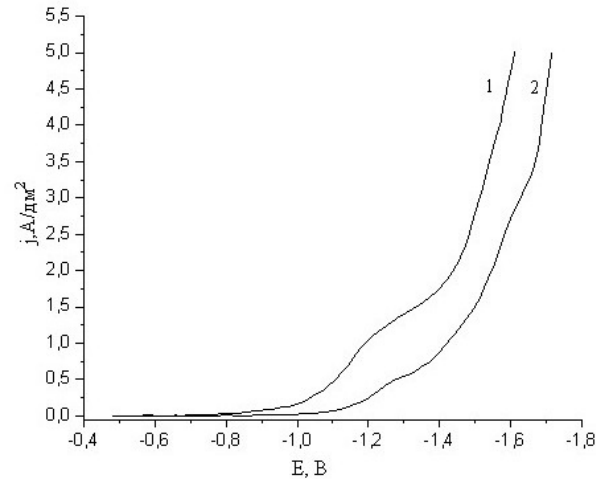


Рис. 2. Катодні поляризаційні залежності, отримані в сірчанокислотному електроліті нікелювання: 1 — без УДА; 2 — з УДА

Fig. 2. Cathodic polarization dependences obtained in sulphuric nickel plating electrolyte: 1 — without UDD; 2 — with UDD

Для дослідження адсорбційних властивостей атомів нікелю на поверхні частинок УДА використовували метод теорії функціонала густини. В аналізованій модельній задачі енергію зв'язку (ΔW) адсорбованого йона металу з коміркою алмазу (рис. 3) визначали як різницю між повною енергією з'єднання йон металу — комірка алмазу ($W_{C+Me^{2+}}$) та сумою енергій його складових частин ($W_C, W_{Me^{2+}}$):

$$\Delta W = |W_{C+Me^{2+}} - (W_C + W_{Me^{2+}})|, \quad (1)$$

де W_C — енергія комірки алмаза, $W_{Me^{2+}}$ — енергія йона металу.

У разі почергової адсорбції йонів металу енергію зв'язку з коміркою алмазу розраховували як різницю між повною енергією, яку має з'єднання комірки алмазу відповідно з одним ($W_{C+Me^{2+}}$), двома ($W_{C+2Me^{2+}}$) та трьома ($W_{C+3Me^{2+}}$) адсорбованими йонами металу та енергією складових частин: енергією комірки алмазу (W_C) та енергією одного йона металу ($W_{Me^{2+}}$)

$$\Delta W_1 = W_{C+Me^{2+}} - (W_C + W_{Me^{2+}}), \quad (2)$$

енергією комірки алмазу з одним адсорбованим йоном металу ($W_{C+Me^{2+}}$) та енергією одного йона металу ($W_{Me^{2+}}$)

$$\Delta W_2 = W_{C+2Me^{2+}} - (W_{C+Me^{2+}} + W_{Me^{2+}}), \quad (3)$$

енергією комірки алмазу з двома адсорбованими йонами металу ($W_{C+2Me^{2+}}$) та енергією одного йону металу ($W_{Me^{2+}}$)

$$\Delta W_3 = W_{C+3Me^{2+}} - (W_{C+2Me^{2+}} + W_{Me^{2+}}). \quad (4)$$

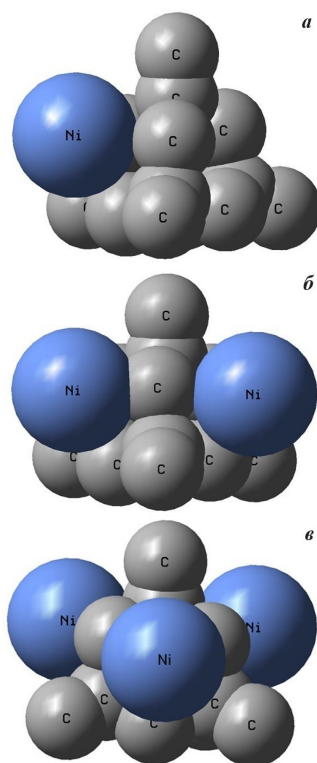


Рис. 3. Розташування адсорбованих йонів нікелю на поверхні комірки алмазу: (а) з'єднання комірка алмазу — Ni^{2+} ; (б) з'єднання комірка алмазу — $2Ni^{2+}$; (в) з'єднання комірка алмазу — $3Ni^{2+}$

Fig. 3. Arrangement of adsorbed nickel ions on the surface of a diamond cell: (a) connection of the diamond cell- Ni^{2+} ; (b) connection of the diamond cell- $2Ni^{2+}$; (c) connection of the diamond cell- $3Ni^{2+}$

Для наочного зображення моделі з'єднання комірка алмазу — йон нікелю на рис. 3 обрані ковалентні радіуси. Міжатомні відстані в комірниці алмазу відповідають експериментальним.

Оскільки теоретично можлива адсорбція більш ніж одного йона металу на поверхні частинки ВНМ, ми врахували моделі, у яких одна комірка алмазу зв'язує до трьох йонів металу.

Ураховуючи те, що з додаванням кожного нового йона металу заряд системи має збільшуватися на $2e$ (e — елементарний електричний заряд), запропоновано моделі комірки кристалічної решітки алмазу з

одним (рис. 3,а), двома (рис. 3,б) та трьома (рис. 3,в) зв'язаними йонами металів, які мають відповідно заряди $+2e$, $+4e$ та $+6e$. Результати розрахунку енергії зв'язку (ΔW , eВ) адсорбованих йонів нікелю з коміркою алмазу наведено в таблиці 1.

	Кількість адсорбованих йонів (заряд йона)		
	1(+2e)	2(+4e)	3(+6e)
ΔW , eВ	0.200	0.126	-0.114

Табл. 1. Енергія зв'язку комірки алмазу з йонами нікелю залежно від кількості адсорбованих йонів
Table 1. The binding energy of the a diamond cell with nickel ions as a function of the number of adsorbed ions

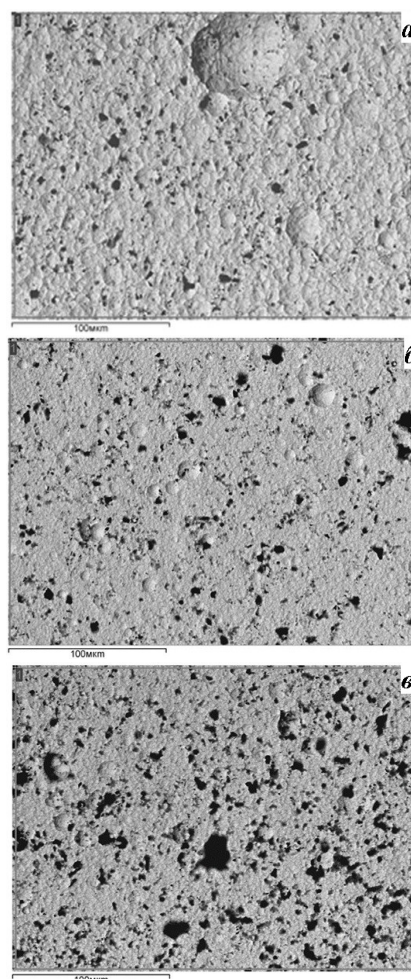


Рис. 4. РЕМ-мікросвітлини поверхонь композиційних нікелевих покриттів: (а) постійний струм ($j = 100 \text{ A/m}^2$); (б) імпульсний струм ($f = 50 \text{ Гц}$, $j_{\text{сер}} = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 2$); (в) імпульсний струм $f = 50 \text{ Гц}$, $j_{\text{сер}} = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 50$)
Fig. 4. SEM micrographs of the surfaces of composite nickel coatings: (a) direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$); (b) pulsed current ($f = 50 \text{ Hz}$, $j_{\text{av}} = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 2$); (c) pulsed current ($f = 50 \text{ Hz}$, $j_{\text{av}} = 100 \text{ A/m}^2$, $Q = 50$)

Із наведених у таблиці 1 результатів розрахунків видно, що під час послідовного приєднання кількох йонів металу енергія зв'язку з кристалічною ґраткою

алмазу зменшується. Один і два йони нікелю міцно зв'язуються з коміркою алмазу, адже їхня енергія зв'язку значно перевищує енергію теплового руху 0.025 eV. Заряд +6e та більше не утримується на частинці ВНМ.

Порівняння отриманих значень енергії зв'язку з'єднання комірка кристалічної ґратки алмазу — йон металу з енергією теплового руху показують, що у водному розчині електроліту можлива адсорбція йонів Ni^{2+} на поверхні УДА з утворенням стабільних комплексів УДА- Ni^{2+} . Отже, перенесення частинок ВНМ з об'єму водного розчину електроліту до поверхні катода можливе завдяки отриманню комплексом УДА- Ni^{2+} позитивного заряду.

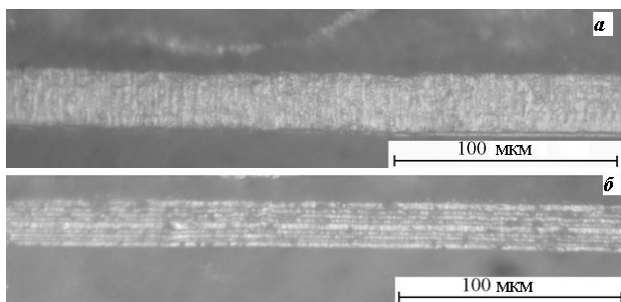


Рис. 5. Структура у поперечному перерізі: (а) нікелеве покриття, (б) композиційне нікелеве покриття
Fig. 5. Cross-sectional structure of electrolytic coatings: (a) nickel coating, (b) composite nickel coating

На мікросвітлинах РЕМ зображення поверхонь композиційних електролітичних нікелевих покриттів, що містять включення частинок УДА концентрацією 1.43 мас. % (рис. 4,а), 1.71 мас. % (рис. 4,б), 2.47 мас. % (рис. 4,в). Основна кількість частинок УДА в покриттях реєструється у вигляді темних включень.

Включення частинок УДА до складу покриття ускладнює поверхневу дифузію адсорбованих атомів металу й перешкоджає зростанню зародків кристалічної фази, унаслідок чого композиційні покриття формуються більш дрібнозернистими (розмір кристалітів зменшується від 104 нм для чистого нікелю до 85 нм для композиційного нікелевого покриття), а структура росту покриття в поперечному перерізі змінюється від стовпчастої (рис. 5,а) до мікрошарової (рис. 5,б).

На мікрофотографії шліфа КЕП (рис. 5,б) світлі шари переважно нікелю з мінімальним вмістом включень частинок УДА чергуються темними шарами, збагаченими частинками УДА.

IV. ВИСНОВКИ

Запропонована квантово-механічна модель взаємодії йонів нікелю з коміркою кристалічної ґратки алмазу, що відповідає точковій групі симетрії $m\bar{3}m$ ($4/m - 3 2/m$), показала можливість адсорбції йонів Ni^{2+} на поверхні УДА у водному розчині електроліту з утворенням стабільних комплексів УДА- Ni^{2+} . Перенесення частинок ВНМ з об'єму водного розчину електроліту до поверхні катода можливе завдяки отриманню комплексом УДА- Ni^{2+} позитивного заряду.

Збільшення катодної перенапруги свідчить про зменшення площі активної поверхні катода в процесі співосадження частинок УДА, перенесення яких у водному розчині електроліту здійснюється під дією електричного поля. Частинки УДА, досягаючи поверхні катода, блокують зростання зародків кристалічної фази, що призводить до формування більш щільноупакованого покриття та змінює структуру росту в поперечному перерізі від стовпчастої до мікрошарової.

- [1] G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, M. V. Veretennikova, *Diam. Relat. Mater.* **14**, 1761 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.004>.
- [2] L. Meihua *et al.*, *Materials*. **12**, 1105 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12071105>.
- [3] W. Liping, G. Yan, X. Qunji, L. Huiwen, X. Tao, *Mater. Sci. Eng. A* **390**, 313 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.033>.
- [4] V. P. Isakov, A. I. Lyamkin, D. N. Nikitin, A. S. Shalimova, A. V. Solntsev, *Protec. Met. Phys. Chem. Surf.* **46**, 578 (2010); <https://doi.org/10.1134/S2070205110050138>.
- [5] V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **10**, 589 (2019); <https://doi.org/10.1134/S2075113319030419>.
- [6] I. R. Robiul, Md. Hasan Ali, Md. Abu Jafor, Md. Mahmodul Alam, *AIMS Mat. Sci.* **6**, 756 (2019); <https://doi.org/10.3934/mat.2019.5.756>.
- [7] V. A. Zabludovsky, V. V. Tytarenko, E. Ph. Shtapenko, *Trans. Inst. Met. Finish.* **95**, 337 (2017); <https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1355463>.
- [8] M. Hiroshi *et al.*, *Electrochim. Acta.* **52**, 3047 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.043>.
- [9] X. He, Y. Wang, X. Sun, L. Huang, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **4**, 48 (2012); <https://doi.org/10.1166/nnl.2012.1286>.
- [10] V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, I. V. Tytarenko, *Galvanotechnik* **4**, 648 (2019).
- [11] C. Gheorghies, D. E. Rusu, A. Bund, S. Condurache-Bota, L. P. Georgescu, *Appl. Nanosci.* **4**, 1021 (2014); <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0332-3>.
- [12] A. Ramanathan, P. K. Krishnan, R. Muraliraja, *J. Manuf. Process.* **42**, 213 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.04.017>.
- [13] A. Dorri Moghadam, E. Omrani, P. L. Menezes, P. K. Rohatgi, *Compos. B. Eng.* **77**, 402 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.014>.

- [14] S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.* **55**, 41 (2013); <https://doi.org/10.1179/095066009x12572530170543>.
- [15] Z. Hu et al., *Mater. Sci. Technol.* **32**, 930 (2016); <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1104018>.
- [16] S. B. Sinnott, E. C. Dickey, *Mat. Sci. Eng. R.* **43**, 1 (2003); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2003.09.001>.
- [17] Q. Caihao et al., *Compos. C* **4**, 100120 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100120>.
- [18] G. Cheng et al., *J. Appl. Phys.* **108**, 123711 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3524232>.
- [19] L. Pei, X. Jingpei, W. Aiqin, M. Dougin, M. Zhiping, *Appl. Surf. Sci.* **517**, 146040 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146040>.
- [20] M. Vanin, *Phys. Rev. B.* **81**, 081408(R) (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081408>.
- [21] K. Pi et al., *Phys. Rev. B* **80**, 075406 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075406>.
- [22] A. S. Barnard, M. Sternberg, *J. Mater. Chem.* **17**, 4811 (2007); <https://doi.org/10.1039/B710189A>.
- [23] A. S. Barnard, *J. Mater. Chem.* **18**, 4038 (2008); <https://doi.org/10.1039/B808511K>.
- [24] R. Skyner et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6174 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CP00288E>.
- [25] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [26] W. Koch, M. C. Holthausen, *Chemists Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed. (Wiley-VCH, New York, 2001).
- [27] A. V. Arbuznikov, *J. Struct. Chem.* **48**, S1 (2007); <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0147-0>.
- [28] M. K. Sabbe, M. F. Reyniersa, K. Reuter, *Catal. Sci. Technol.* **2**, 2010 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CY20261A>.
- [29] N. López et al., *Catal. Sci. Technol.* **2**, 2405 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2CY20384G>.
- [30] T. C. Allison, Y. Y. J Tong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12858 (2011); <https://doi.org/10.1039/C1CP20376B>.
- [31] M. J. Frisch et al., *Gaussian 09, Revision D.01* (Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016).
- [32] G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *Inorg. Chem.* **37**, 4442 (1998); <https://doi.org/10.1021/ic980057a>.
- [33] G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **20**, 70 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F).
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<70::AID-JCC9>3.0.CO;2-F).
- [35] V. V. Tytarenko et al., *J. Chem. Technol.* **29**, 42 (2021); <https://doi.org/10.15421/082108>.
- [36] V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, I. V. Tytarenko, *J. Phys. Chem. Solids State* **23**, 461 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.461-467>.

QUANTUM MECHANICAL MODELING OF THE INTERACTION OF ULTRADISPERSED DIAMOND PARTICLES WITH NICKEL IONS

V. V. Tytarenko¹, V. A. Zabludovsky²

¹Dnipro University of Technology, 19, Dmytra Yavornytskoho Ave., Dnipro, UA-49005, Ukraine,

²Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazaryana St., Dnipro, UA-49010, Ukraine

Composite metal coatings have been fabricated from an aqueous solution of an electrolyte that contains particles of ultradispersed diamond (UDD). Results from the cathodic polarization curve have shown an increase in charge-transfer resistance. Presumably, particles of ultradispersed diamond obtain a charge in the solution by adsorbing metal ions on its surface.

To investigate the co-deposition mechanism of metal ions and UDD particles, the authors proposed a quantum mechanical model of the interaction between nickel ions and a cell of a diamond crystal lattice corresponding to the point group of symmetry $m\bar{3}m$ ($4/m - 3 2/m$). The adsorption properties of nickel atoms with the diamond cell were studied using the density functional theory method with the hybrid functional B3LYP. Models of the diamond cell with one, two, and three bound metal ions have been developed. Calculations of binding energies were performed using the GAUSSIAN 09 program package.

The obtained results for the binding energy of adsorbed nickel ions with the diamond cell confirmed the possibility of adsorption of nickel ions on the surface of UDD particles from an aqueous solution of electrolytes, leading to the formation of stable metal-carbon nanomaterial complexes. With the sequential addition of one and two metal ions to the diamond cell, the binding energies were observed to decrease from 0.200 eV to 0.126 eV. Three or more nickel ions were not retained on the surface of the diamond crystal lattice, as their binding energies were significantly lower than the thermal movement energy of 0.025 eV.

It can be assumed that the metal-carbon complexes, formed as a result of metal atom adsorption on the surface of a UDD particle, acquire a charge in the electrolyte solution and move towards the cathode under the influence of the electric field generated by the potential difference between the anode and the cathode. The results of SEM studies on the surface and metallography of end sections of electrolytic nickel coatings confirm the hypothesis regarding the co-deposition mechanism of metal ions and UDD particles on the cathode. The presence of UDD particles in the composite nickel coating is identified as dark inclusions.

Key words: metal-carbon complex, quantum mechanical model, binding energy, electrodeposition, carbon nanomaterial.