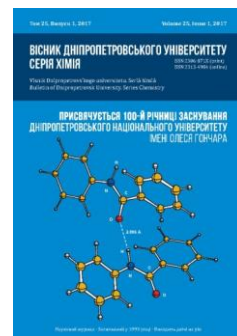




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.653.72

QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF Co^{2+} AQUA COMPLEXES ELECTROCHEMICAL REDUCTION

Viktor F. Vargalyuk, Andrey O. Borschevich, Larisa V. Borschevich

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

Received 12 December 2016; revised 27 June 2017; accepted 28 June 2017, available online 05 December 2017

Abstract

Based on the analysis of quantum chemical calculations results (GAMESS, density functional theory, B3LYP method) as to $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^z(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ clusters for $z = 0, 1, 2$ and $n=1\div 6$, it has been demonstrated that electrochemical reduction of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ aqua complexes runs stage-wise. At the first stage, an electron injected into the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex is entirely located in the orbital of the central atom, as $z(\text{Co})$ herewith changes from +1.714 e to +0.777 e. The weakening of Co–OH₂ bonds leads to decomposition of resulting $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ particles into two energetically related forms – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ and $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Further reduction of these intermediates runs differently. Electron injection into the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ intermediate terminates the transition of Co^{2+} -ions to Co^0 $z(\text{Co}) = -0.264$ e. This process is accompanied by rapid decomposition of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ product into monohydrate atom of cobalt $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})$. On the contrary, electron injection into the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ intermediate leads to emergence of a specific structure – $[\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, whereby the electron is located in the atoms of cobalt only by 28%, and by 72% in cobalt-coordinated water molecules, clearly focusing on one of the. In this molecule, $z(\text{H}_2\text{O})$ changes from +0.148 e to –0.347 e. There is an assumption that a non-equilibrium $[\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ form transits to $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ hydroxo-form, which further disproportionates turning into $\text{Co}(\text{OH})_2$ hydroxide. In order to reduce the impact of this unfavorable reaction pathway on the overall reaction rate $\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}^0$, we suggest raising the temperature to ensure complete dissociation of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ to $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Keywords: cobalt aqua complexes, electrochemical reduction, quantum chemical modeling.

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ АКВАКОМПЛЕКСІВ Co^{2+}

Віктор Ф. Варгалюк, Андрій О. Борщевич, Лариса В. Борщевич

Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72,

Дніпро, 49010, Україна

Анотація

На основі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків (GAMESS) кластерів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^z(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ для $z = 0, 1, 2$ і $n = 1\div 6$ показано, що електровідновлення аквакомплексів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ відбувається стадійно з утворенням рівноцінних інтермедіатів $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ і кінцевого продукту $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^0$. Іони кобальту не чинять каталітичної дії на реакцію виділення водню, однак, один із проміжних продуктів їх двоелектронного електровідновлення схильний до участі в реакції, внаслідок якої утворюється гідроксид: $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^0 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{H}_2\text{O}) + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Ключові слова: аквакомплекси кобальту, електровідновлення, квантово-хімічне моделювання.

*Corresponding author: tel.: +380567768253; e-mail address: borshchevich@i.ua

© 2017 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081704

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АКВАКОМПЛЕКСОВ Co^{2+}

Виктор Ф. Варгалюк, Андрей О. Борщевич, Лариса В. Борщевич
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепр, 49010, Украина

Аннотация

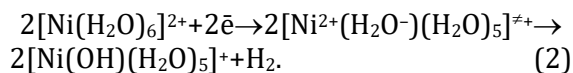
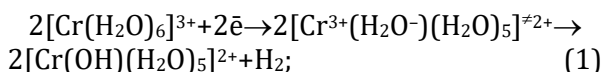
На основании анализа результатов квантово-химических расчетов (GAMESS) кластеров $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ для $z = 0, 1, 2$ и $n = 1 \div 6$ показано, что электровосстановление аквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ протекает стадийно с образованием равноценных интермедиатов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и конечного продукта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{0+}$. Ионы кобальта не оказывают каталитического действия на реакцию выделения водорода, однако один из промежуточных продуктов их двухэлектронного электровосстановления склонен к участию в гидроксидообразующей реакции: $2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{0+} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Co}(\text{H}_2\text{O}) + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Ключевые слова: аквакомплексы кобальта, электровосстановление, квантово-химическое моделирование.

Введение

Электроосаждение электроотрицательных металлов, к которым относятся, в частности, марганец, хром, кобальт, железо, никель, из водных растворов их солей сопровождается выделением водорода и, как следствие, – подщелачиванием приэлектродного слоя и включением в катодный осадок оксидно-гидроксидных соединений этих металлов, что приводит к ухудшению качества покрытия [1–3]. Это имеет особое значение при выделении кобальтсодержащих материалов, которые используются в микро- и нанoeлектронике, в частности, в устройствах магнитной записи [4–8].

Принято считать реакцию $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ параллельной основному процессу $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- = \text{Me}^0$, а реакцию гидроксидообразования $\text{Me}^{z+} + z\text{OH}^- = \text{Me}(\text{OH})_z$ – вторичным процессом. Однако квантово-химическое моделирование электровосстановления аквакомплексов хрома [9; 10] и никеля [11] показало, что энергетически более выгодным может быть электровосстановление молекул воды, находящихся во внутренней координационной сфере:



Представляло интерес выяснить, реализуется ли такой каталитический механизм выделения водорода и при электроосаждении кобальта. В [2; 4; 12] было показано, что гидроксид кобальта выделяется еще до выделения металлического кобальта, однако природа этого явления не была установлена.

С этой целью нами был проведен квантово-химический анализ вероятных маршрутов

реакции электровосстановления аквакомплексов кобальта.

Методика расчета

Для проведения квантово-химического анализа использовались неэмпирические методы программы GAMESS [13]. Центральный атом металла описывался базисом 6-31G**, атомы лигандов – базисом 6-311G [14]. Использовался гибридный B3LYP метод теории функционала плотности DFT [15; 16], который включает пять функционалов: обменные функционалы Becke, Slater и Хартри-Фока, а также LYP+VWN5 корреляционные функционалы. В процессе моделирования исследуемые ионы оптимизировались в окружении первой сольватной оболочки и рассчитывались энергии оптимизированных комплексов, которые затем уточнялись с учетом сольватации с помощью модели поляризованного континуума (PCM) [17].

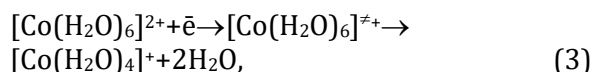
При расчете энергий комплексов с различной геометрией первой гидратной оболочки нами рассматривались кластерные системы следующего состава: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_m$ при условии, что $(n + m) = 6$, поскольку сравнивать электронные энергии различных структур имеет смысл только при одинаковом содержании в них каждого типа атомов. В данной структуре n молекул воды непосредственно связаны с центральным атомом аквакомплекса, а остальные m молекул воды находятся на некотором удалении, исключая их химическое взаимодействие с ионами металла. Как было показано в [18], именно эта методология расчетов обеспечивает высокую адекватность полученной модели реальному электрохимическому процессу с участием атомов 3d-металлов в разных степенях окисления.

Результаты и их обсуждение

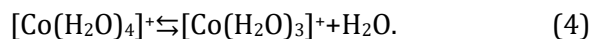
На рис. 1 представлена диаграмма, которая иллюстрирует изменение энергетического состояния аквакомплексов кобальта в зависимости от количества координированных молекул воды и степени окисления центрального атома. Как и следовало ожидать, исходно преобладающей в растворе частицей является гексааквакомплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, поскольку переход к пентааквакомплексу требует очень больших затрат энергии: 80.48 кДж/моль.

Введение в комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ электрона делает его энергетически невыгодным (рис. 1, кривая 2). Переход из этого неравновесного состояния $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в равновесное $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ сопровождается выделением 75.09 кДж/моль. Следует отметить, что по абсолютной величине электронной энергии кластеры $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3$ практически неразличимы: -603.5573 и -603.5572 Хартри соответственно.

Таким образом, первой стадией процесса электровосстановления гексааквакомплексов Co^{2+} следует считать реакцию



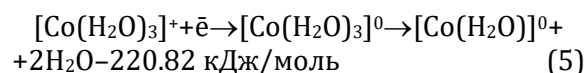
продукт которой будет находиться в динамическом равновесии с трилигандной формой



Анализ распределения заряда в частицах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (табл.), равно как и в промежуточных формах $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, указывает на отсутствие каких-либо предпосылок для протекания реакции (3) по маршруту, реализованному в реакциях (2) и (1).

Здесь в отличие от реакции электровосстановления $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, вносимый в комплекс электрон полностью локализуется на орбиталях центрального атома, не затрагивая координированных им молекул воды: $z(\text{Co}^{2+})$ уменьшается с 1.714 е до 0.777 е при переходе от $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. На этом уровне он сохраняется и у интермедиатов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ($z(\text{Co})=0.755$) и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ($z(\text{Co})=0.706$).

Введение второго электрона в интермедиат $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ приводит к образованию крайне неустойчивой частицы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Об этом свидетельствует резкое увеличение одной из связей $\text{Co}-\text{OH}_2$ в частице $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (табл.) до 3.40 Å, что фактически соответствует её разрыву. То же самое наблюдается и в частице $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Здесь вторая молекула воды отодвигается на ещё большее расстояние 4.10 Å. Отсюда следует, что второй стадией электровосстановления аквакомплексов Co^{2+} в случае интермедиатов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ является реакция



Принципиально по иному протекает электровосстановление аквакомплексов Co^{2+} , если интермедиатом будет комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Введенный в него электрон лишь на 28% локализуется на атоме кобальта и на 72% на координированных им молекулах воды (табл.) с четкой фокусировкой на молекуле №2: здесь $z(\text{H}_2\text{O})$ доходит до -0.347 е. Для сравнения, в предшествующей частице $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ заряд у этой молекулы воды был положительным и составлял +0.148 е. Наглядно эти изменения видны на рис. 2.

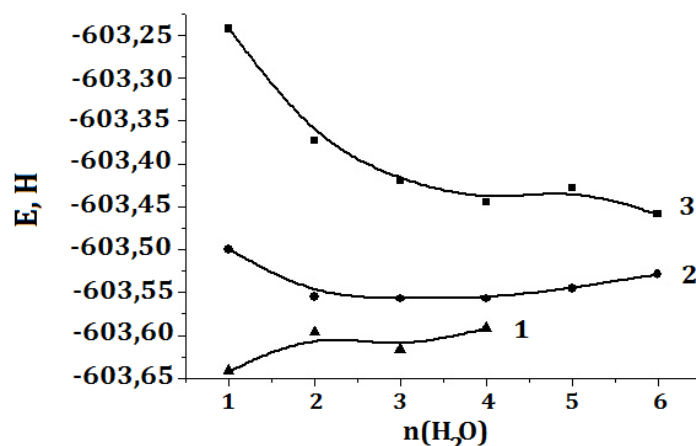


Fig.1. Dependence of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ clusters' electronic energy on the number of water molecules in the inner coordination sphere (n) and on the value of the central atom (z) oxidation state: 1 - 0; 2 - (+1); 3 - (+2)

Рис.1. Зависимость электронной энергии кластеров $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ от количества молекул воды во внутренней координационной сфере (n) и величины степени окисления центрального атома (z): 1 - 0; 2 - (+1); 3 - (+2)

Table

Length of Co–OH₂ bonds (*l*, Å) and charge distribution (*e*) among the structural elements in [Co(H₂O)_n]^z complexes

Таблица

Длины связей Co–OH₂ (*l*, Å) и распределение заряда (*e*) по структурным элементам в комплексах [Co(H₂O)_n]^z

Water molecules, n	z = +2			z = +1			z = 0		
	z(Co)	z(H ₂ O)	<i>l</i>	z(Co)	z(H ₂ O)	<i>l</i>	z(Co)	z(H ₂ O)	<i>l</i>
1	1.714	0.047	2.08	0.777	0.035	2.24	there is no stable form		
2		0.046	2.07		0.042	2.31			
3		0.049	2.09		0.035	2.21			
4		0.048	2.08		0.042	2.31			
5		0.047	2.07		0.035	2.21			
6		0.049	2,09		0.034	2.24			
1	1.588	0.092	2.00	0.717	0.062	2.21	there is no stable form		
2		0.090	2.11		0.042	2.01			
3		0.096	2.00		0.062	2.46			
4		0.062	2.04		0.059	2.16			
5		0.072	2.00		0.058	2.24			
1	1.478	0.131	1.98	0.755	0.027	2.20	0.472	-0.046	2.01
2		0.128	1.94		0.148	1.98		-0.347	2.22
3		0.134	1.98		0.037	2.20		-0.061	1.99
4		0.129	1.94		0.033	1.98		-0.018	2.23
1	1.423	0.121	1.89	0.706	0.064	2.19	-0.264	0.083	2.05
2		0.162	1.93		0.050	1.91		0.047	2.18
3		0.294	1.88		0.098	1.91		0.134	3.40
1	1.397	0.301	1.82	0.663	0.168	1.86	0.188	-0.116	1.96
2		0.302	1.82		0.169	1.86		-0.072	4.10
1	1.766	0.234	1.83	0.764	0.236	1.84	-0.184	0.184	1.96

Отмеченное обстоятельство позволяет говорить об образовании специфического продукта электровосстановления комплекса [Co(H₂O)₄]⁺:

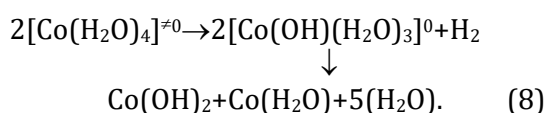


склонного к трансформации в гидроксоформу



Поскольку гидроксид одновалентного кобальта неизвестен в качестве термодинамически устойчивого соединения, он должен посредством диспропорционирования превратиться в устойчивый гидроксид Co(OH)₂.

Это позволяет прийти к выводу о том, что гидроксидообразующей реакцией при электровосстановлении аквакомплексов кобальта может быть трансформация частиц [Co(H₂O)₄]⁺ по схеме:



Следует отметить, что описанная нами схема образования гидроксида кобальта в процессе электровосстановления аква-

комплексов Co²⁺ исключает возникновение основных солей типа Co(OH)A, что является характерным для случаев электровосстановления аквакомплексов никеля и хрома [19; 20].

В реакции [Co(H₂O)₆]²⁺ + 2e⁻ электровосстановление внутрисферных молекул воды происходит в формально нульвалентных комплексах [Co⁺(H₂O)(H₂O)₃]⁺⁰, тогда как в реакциях [Cr(H₂O)₆]³⁺ + 3e⁻ и [Ni(H₂O)₆]²⁺ + 2e⁻ оно осуществляется в частицах [Cr³⁺(H₂O)(H₂O)₅]²⁺ и [Ni²⁺(H₂O)(H₂O)₅]⁺, дающих заряженные гидроксо-акваформы [Cr(OH)(H₂O)₅]²⁺ и [Ni(OH)(H₂O)₅]⁺, которые способны образовывать нерастворимые основные соли. В частности, в [19] было показано, что содержание соли NiOHCl в катодном осадке никеля может достигать до 44%.

Вклад данного процесса в общую скорость, очевидно, должен зависеть от соотношения концентрации интермедиатов [Co(H₂O)₃]⁺ и [Co(H₂O)₄]⁺, на которое можно влиять температурой. В холодных растворах можно ожидать повышенного содержания гидроксидов кобальта в катодном осадке и, наоборот, в горячих растворах – уменьшения их количества, обусловленного увеличением скорости диссоциации частиц [Co(H₂O)₄]⁺.

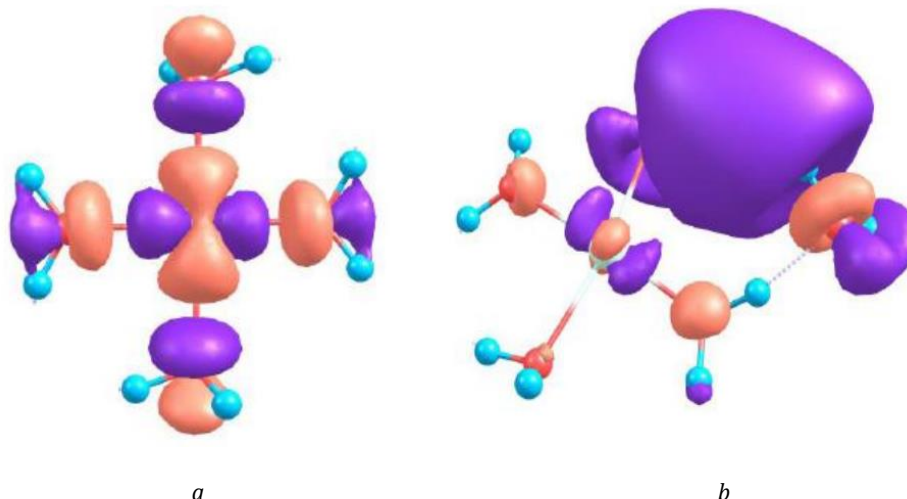


Fig.2. Highest occupied molecular orbitals of the elements: *a* – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$; *b* – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$
 Рис.2. Высшие занятые молекулярные орбитали частиц: *a* – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$; *b* – $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$

Выводы

Электровосстановление аквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ протекает стадийно с образованием равноценных интермедиатов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ и конечного продукта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^0$. Ионы кобальта не оказывают каталитического действия на реакцию выделения водорода, однако, один из промежуточных продуктов их двухэлектронного электровосстановления склонен к участию в гидроксидобразующей реакции.

Библиографические ссылки

- [1] Козин, Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. – К.: Наукова думка. – 1989. – 464 с.
- [2] Sahari A. Effect of pH at Early Formed Structures in Cobalt Electrodeposition / A. Sahari, S. Mokhtari // Asian J. Chem. – 2013. – Vol. 25, N 8. – P. 4137–4140.
- [3] Красиков В. Л. Роль промежуточных частиц электрохимического восстановления кобальта в образовании кислородсодержащих примесей / В. Л. Красиков // Известия СПбГТИ(ТУ). Химия и химическая технология. – 2015. – N 31. – С. 40–46.
- [4] Dependence of a cathode layer structure on pH under cobalt electrodeposition from water sulfate solutions / M. Lafouresse, A. Medvedev, K. Kutuso [et al.] // Russ. J. Electrochem. – 2007. – Vol. 43, N 7. – P. 856–858.
- [5] Касиков А. Г. Новые способы получения кобальта и его солей из раствора хлорида кобальта(II) / А. Г. Касиков, Л. В. Дьякова // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – N 5(31). – С. 136–139.
- [6] Electrodeposition of cobalt from aqueous sulphate solutions in the presence of tetra ethyl ammonium bromide / Pinak Patnaik, Subrat Kumar Padhy, Bankim Chandra Tripathy [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2015. – Vol. 25. – P. 2047–2053.
- [7] Effects of Magnetic Fields on the Electrodeposition Process of Cobalt / Yundan Yu, Zhenlun Song, Hongliang Ge [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – Vol. 10. – P. 4812 – 4819.
- [8] Yanpeng X. Electrodeposition of cobalt films with an oriented fir tree-like morphology with adjustable wetting properties using a self-assembled gold nanoparticle modified HOPG electrode / Xue Yanpeng, Abdelhafed Taleb, Pascal Jegoub // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – P. 11580–11588.
- [9] Середюк В. О. Оцінка механізму обміну молекул води у аквакомплексах 3d катіонів / В. О. Середюк, В. Ф. Варгалюк // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2013. – Т.21, N 3. – С. 96–101.
- [10] Середюк В. О. Вплив природи лігандів на електрохімічні реакції з участю комплексів катіонів хрому: дис... канд. хім. наук: 02.00.05 / Середюк Володимир Олександрович. – Д., 2014. – 122 с.
- [11] The mechanism of electroreduction of aquacomplexes Nickel. Quantum-chemical analysis / V. F. Vargalyuk, V. A. Polonsky, L. V. Borshevych, O. V. Demchyshyna / Canadian Journal of Science, Education and Culture. Series Chemistry, Biology, Medicine. – 2014 – Vol. 1, N 2 (6). – P. 171–178.
- [12] Santos J.S. Investigation of $\text{Co}(\text{OH})_2$ formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure / J. S. Santos, F. Trivinho-Strixino, E. C. Pereira // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 205. – P. 2585–2589.
- [13] General atomic and molecular electronic structure system /M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.
- [14] Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, N 2. – P. 785–790.
- [15] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
- [16] Quantum Chemical Study of Hydrogen Evolution during Cobalt Electrodeposition / A. Franczak, F. Bohr, A. Levesque, J.-P. Chopart // Research & Reviews: Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 4, N 4. – P. 74–86.

- [17] New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117. – P. 43–54.
- [18] Seredyuk V. A. Estimation of Reliability of Quantum-Chemical Calculations of Electronic Transitions in Aqua Complexes of Transition Metals / V. A. Seredyuk, V. F. Vargalyuk // *Russ. J. Electrochem.* – 2008. – Vol. 44, N 10. – P. 20–27.
- [19] Гиренко А. А. Оксидно-гидроксидные никелевые композиционные покрытия. Получение и электрокаталитические свойства: дис... канд. хим. наук: 02.00.05 / Гиренко Алёна Александровна. – Д., 2007. – 131 с.
- [20] Protsenko V. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds / V. Protsenko, F. Danilov // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – N 24. – P. 5666 – 5672.
- [9] Seredyuk, V., Vargalyuk, V. (2014). Analysis of water molecules exchange mechanism in 3d cation aquacomplex. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry*, 21(20), 105-109. doi: <http://dx.doi.org/10.15421/081323>
- [10] Sereduk, V. O. (2014). [The influence of ligands nature on electrochemical reactions involving chrome cation complexes] (Unpublished doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Ukrainian). Retrieved from http://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/dis_Seredyuk.pdf
- [11] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Borshcheych, L. V., Demchyshyna, O. V. (2014). The mechanism of electroreduction of aquacomplexes Nickel. Quantum-chemical analysis. *Canadian Journal of Science, Education and Culture. Series Chemistry, Biology, Medicine*. 2(6), 171–178.
- [12] Santos, J. S., Trivinho-Strixino, F., Pereira, E. C. (2010). Investigation of Co(OH)₂ formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure. *Surf. Coat. Technol.* 205, 2585–2589. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.005>
- [13] Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatze, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Shujun, Su, Windus, T. L., Dupuis, M., Montgomery, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic-structure system. *J. Comput. Chem.* 14, 1347–1363. doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
- [14] Lee, C., Yang, W., Parr, R. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 37(2), 785–790. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [15] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.464913>
- [16] Franczak, A., Bohr, F., Levesque, A., Chopart, J.-P. (2015). Quantum Chemical Study of Hydrogen Evolution during Cobalt Electrodeposition. *Research & Reviews: Journal of Chemistry*. 4(4), 74–86. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Agnieszka_Franczak/publication/299278285
- [17] Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Barone, V. (2002). New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. *J. Chem. Phys.* 117, P.43–54. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1480445>
- [18] Seredyuk, V. A., Vargalyuk, V. F. (2008). Estimation of Reliability of Quantum-Chemical Calculations of Electronic Transitions in Aqua Complexes of Transition Metals. *Russ. J. Electrochem.* 44 (10), 20–27. doi: <https://doi.org/10.1134/S1023193508100042>
- [19] Guirenko, A. A. (2007). [Oxide-hydroxide nickel composite plating: Obtaining and electrocatalytic properties] (Unpublished doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Russian). Retrieved from https://www.br.com.ua/referats/dysertacii_ta_autoreferaty/58606-2.html
- [20] Protsenko, V., Danilov, F. (2009). Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochim. Acta.* 54 (24), 5666–5672. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.072>

References

- [1] Kozin, L. F. (1989). [Electrodeposition and dissolution of multivalent metals] Kiev, Ukraine: Naukova Dumka (in Russian).
- [2] Sahari, A., Mokhtari, S. (2013). Effect of pH at Early Formed Structures in Cobalt Electrodeposition. *Asian J. Chem.* 25(8), 4137–4140. doi: <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.11031>
- [3] Krasikov, V. L. (2015). [The role of electrochemical cobalt reduction intermediates in the formation of Oxygen-containing admixtures] *Yzvestiya SPbGhTY(TU). Khymiya y khymycheskaja tekhnologhija*. 31, 40–46. (in Russian). Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Vladimir_Krasikov/publication/291170761
- [4] Lafores, M., Medvediev, A. J., Katuso, K., Chvarceher, V., Masliy, A. I. (2007). Dependence of a cathode layer structure on pH under cobalt electrodeposition from water sulfate solutions. *Russ. J. Electrochem.* 43(7), 856–858. doi: <https://doi.org/10.1134/S1023193507070178>
- [5] Kasikov, A. G., Diakova, L. V. (2015). [New ways of obtaining cobalt and its salts from cobalt(II) chloride solutions]. *Trudy Koljskogho nauchnogho centra RAN*. 5(31), 136–139. (in Russian)
- [6] Patnaik, P., Padhy, S. K., Tripathy, B. C., Bhattacharya, I. N., Paramguru, R. K. (2015). Electrodeposition of cobalt from aqueous sulphate solutions in the presence of tetra ethyl ammonium bromide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 25, 2047–2053. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63814-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63814-6)
- [7] Yu, Yu., Song, Zh., Ge, H., Wei, G., Jiang, L. (2015). Effects of Magnetic Fields on the Electrodeposition Process of Cobalt. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 4812–4819. Retrieved from <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100604812.pdf>
- [8] Yanpeng, X., Taleb, A., Jegoub, P. (2013). Electrodeposition of cobalt films with an oriented fir tree-like morphology with adjustable wetting properties using a self-assembled gold nanoparticle modified HOPG electrode. *J. Mater. Chem. A*. 1, 11580–11588. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA12357J>