

АНОМАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СО-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА КАК СЛЕДСТВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

С.С. Белевский, С.П. Ющенко, А.И. Дикусар

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md*

Показано, что аномальное электроосаждение Со-W покрытий из цитратного электролита является следствием образования в растворе многоядерных гетерометаллических комплексов, состав которых определяется рН раствора и приэлектродного слоя.

УДК 541.138.2

Индукцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) относится к категории так называемого "аномального" электроосаждения, поскольку тугоплавкие металлы не осаждаются самостоятельно из водных растворов. При электроосаждении же из растворов, содержащих соли металлов группы железа (Fe, Co, Ni), происходит их соосаждение с образованием сплавов с высоким содержанием тугоплавкого металла и обладающих уникальными физико-механическими свойствами [1]. Однако механизм этого процесса служит предметом дискуссий [2–4].

При его разработке принципиальным является ответ на вопрос, происходит ли получение сплава в результате электроосаждения из соответствующего гетерометаллического комплекса, образующегося непосредственно в электролите [4], или оно является следствием восстановления из интермедиа, содержащего металл группы железа и тугоплавкий металл, образующегося электрохимически (см., например, [2–3]).

С целью ответа на этот вопрос на примере цитратного электролита для получения Со-W сплавов было проведено его гель-хроматографическое разделение на составляющие с различной молекулярной массой (см. также [5]).

Разделению подвергались электролиты, содержащие (моль/л): CoSO_4 (0,2), Na_2WO_4 (0,2), H_3BO_3 (0,65), лимонную кислоту (0,04), цитрат натрия (0,25) – и характеризующиеся различными значениями рН: от 5 до 8.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что исследуемый электролит для получения СоW сплавов не содержит в своем составе простых веществ (компонентов, используемых при его приготовлении). Электролит представляет собой смесь комплексных соединений.

Элюентом при гель-хроматографическом разделении в одних случаях являлась вода, а в других – буферная смесь, состоящая из всех компонентов электролита в тех же концентрациях, за исключением Na_2WO_4 и CoSO_4 . Данный подход позволил проводить хроматографию в двух режимах: при большом избытке цитрат-иона (способствует «достройке» цитрат-ионами комплексных соединений, содержащихся в электролите, до комплексов с большей молекулярной массой) и соответственно при его отсутствии, когда возможен только распад нестабильных комплексных соединений электролита вследствие их диссоциации.

При использовании в качестве эталона соединения (витамин В12) с точно известной молекулярной массой (1355 г/моль) показано увеличение молекулярной массы комплексов, происходившее в присутствии избытка цитрат-иона, приводящее к образованию комплексов с молекулярной массой, значительно превышавшей 1355 г/моль. При отсутствии цитрат-ионов в элюенте молекулярная масса получаемых при гель-хроматографическом разделении комплексных соединений была ниже этой величины.

Более подробное хроматографическое исследование с использованием в качестве элюента воды показало, что увеличение рН электролита (от 5,0 до 8,0) приводит к существенному повышению молекулярной массы входящих в его состав комплексов. При рН = 5,0 молекулярная масса комплексных соединений, входящих в состав электролита, является относительно малой (существенно меньше 1200 г/моль). При рН = 7,0 в растворе обнаруживаются комплексы с молекулярной массой около 1200 г/моль, а при рН = 8,0 их доля преобладает (около 90%).

Установлено, что одним из составляющих электролита служит анион $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ с молекулярной массой 992 г/моль, имеющий подобное кубу строение [6]. Это было показано совпадением положений пиков на гель-хроматограмме растворов синтезированного $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ и полученного в результате разделения электролита.

Показано, что высокомолекулярными комплексными соединениями, характеризующимися вышеупомянутыми значениями молекулярных масс, являются только анион $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ и гетерополиядерный Co-W-цитратный комплекс, соотношение Co:W в котором равно 1:1. Установлено, что гетерополиядерный Co-W-цитратный комплекс формируется в электролите, а увеличение Ph благоприятно влияет на его формирование.

Очевидно, что электроосаждение Co-W сплава происходит из гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса. Показана возможность электроосаждения Co из аниона $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$.

Можно предположить, что элементный состав формируемых при электроосаждении Co-W покрытий определяется, с одной стороны, составом гетерополиядерного комплекса, а с другой – Ph приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими условиями) [7]. Увеличение Ph приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой.

Свидетельства осаждения Co-W покрытий из соответствующих Co-W комплексов, образующихся в растворе, ранее были представлены в [8] на примере электроосаждения их из глюконатных электролитов.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05А «Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner F. *Electrodeposition of Alloys*. Vol. I & II. New York: Academic Press Inc. 1963.
2. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni–Mo Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1996, **143**(3), 885–892.
3. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni–Mo Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1996, **143**(3), 893–899.
4. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301.
5. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P., Yahova E.A., Shulman A.I., Dikusar A.I. Changes in the Properties of Citrate Electrolyte Used to Manufacture Cobalt-Tungsten Coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011, **47**(1), 4–8.
6. Hudson T.A., Berry K.J., Moubaraki B., Murray K.S., Robson R. Citrate, in Collaboration with a Guanidinium Ion, as a Generator of Cubane-like Complexes with a Range of Metal Cations: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8[(\text{MII})_4(\text{cit})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=Citrate). *Inorg. Chem.* 2006, **45**(9), 3549.
7. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntaru N.I., Dikusar A.I. The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of CoW Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578.
8. Weston D.P., Hurriss S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap C.N. Establishing Relationship between Bath Chemistry Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochim. Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.

Поступила 10.11.11

Summary

It is shown, that anomalous electrodeposition of Co-W coatings in citrate electrolyte occurs as a result of formation in a bulk solution of the multinuclear heterometallic complexes with structure defined by solution and near-electrode layer pH.