

# Гель-хроматографическое разделение бор-глюконатного электролита для получения нанокристаллических Co-W покрытий: состав и электрохимическая активность компонентов.

## Часть 1. Разделение и состав компонентов

С. С. Белевский<sup>a</sup>, В. А. Буравец<sup>a</sup>, С. П. Ющенко<sup>a,b</sup>, И. М. Згардан<sup>c</sup>, \* А. И. Дикусар<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы,  
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, \*e-mail: [dikusar@phys.asm.md](mailto:dikusar@phys.asm.md)

<sup>b</sup>Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,  
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

<sup>c</sup>QUEST SRL, г. Флорешты, Республика Молдова

Применением гель-хроматографического (гель-фильтрационного) метода осуществлено исследование состава бор-глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий и его деление на фракции по величинам молекулярных масс составляющих. Показано, что вводимые в электролит борная кислота (как буферизирующая добавка) и хлорид натрия (для повышения электропроводности) образуют с глюконатом соответствующие комплексы, причем большей молекулярной массой обладает глюконатборный комплекс. Выделены 3 фракции соединений с различной молекулярной массой, включая фракции, содержащие Co-глюконатборный и W-глюконатборный комплексы. Показано, что образование соответствующих высокомолекулярных комплексов – процесс медленный, следствием чего является зависимость объемных свойств электролита от времени.

*Ключевые слова:* электроосаждение, индуцированное соосаждение, Co-W покрытия, бор-глюконатный электролит, гель-хроматография, гель-фильтрация.

УДК 541.135 + 546-3

Электролитическое получение сплавов металлов группы железа с вольфрамом является одним из трендов современного электрохимического материаловедения в силу, с одной стороны, перспективных функциональных свойств получаемых покрытий (механических, антикоррозионных, магнитных и др.), а с другой – поскольку они могут быть альтернативой широко используемым в настоящее время хромовым покрытиям [1]. Интерес к исследованию фундаментальных особенностей получения таких покрытий диктуется еще и тем, что электроосаждение сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом, рением) относится к категории аномального [2]. Элементный состав получаемых слоев невозможно предсказать на основе классических электрохимических представлений о формировании состава сплава при электроосаждении. Процесс электроосаждения подобного рода получил название индуцированного соосаждения [1–6]. Частным случаем индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами является электроосаждение Co-W покрытий из цитратных и глюконатных растворов [1–3, 7–24]. Известно также, что такие покрытия, как правило, являются нанокристаллическими [1, 8–10, 14, 15, 18, 20–23].

Особенностью электролитов, используемых для получения сплавов (двойных и тройных соединений металлов группы железа с тугоплавкими металлами), является наличие комплексов металлов. Несмотря на значительное число работ, посвященных комплексам металлов, образующимся в электролитах для получения сплавов (цитратных и глюконатных, см., например, [1, 2, 25–27] и др.) состав комплексов, из которых происходит осаждение, как правило, неизвестен. В работах [28, 29] было показано, что это комплексы и ассоциаты с высокой молекулярной массой. Следствием этого могут быть особенности использования таких растворов в качестве электролитов. В частности, их свойства (электропроводность, вязкость) могут сильно изменяться просто при стоянии, до использования в качестве электролита [30]. Это, в свою очередь, может приводить к влиянию времени выдержки электролита до электроосаждения на функциональные свойства покрытия (например, микротвердость) [31]. Именно существование комплексов и ассоциатов с высокой молекулярной массой может являться фактором, замедляющим установления равновесий в растворе и, как следствие, наличие такого необычного явления, как макроскопический размерный эффект

микротвердости электроосажденных слоев [31]. Наличие таких комплексов в электролите в процессе электроосаждения может приводить к полимеризации компонентов раствора [32].

Указанные выше особенности комплексных электролитов, используемых для получения нанокристаллических сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами, диктуют методы их исследования. Очевидно, что для изучения таких растворов целесообразно применение методов, обычно используемых в белковой химии, в частности, гель-хроматографическое разделение и исследование [28–30] в сочетании с вольтамперометрическими методами определения электрохимической активности. В [30] с использованием гель-хроматографического разделения было показано, что именно фракции электролита с высокой молекулярной массой ответственны за изменение таких его свойств, как электропроводность и вязкость.

Настоящая работа посвящена применению новой модификации использованной ранее [28–30] гель-фильтрации и исследованию борглюконатного электролита для получения Co-W покрытий. Цель исследования – применение этого метода для определения природы возможных комплексов и ассоциатов в растворе на основе разделения электролита с использованием гель-хроматографической колонки (по разнице молекулярных масс компонентов) в сочетании со спектрофотометрической их идентификацией с последующим определением электрохимической активности.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованная методика гель-хроматографического разделения электролита была основана на описанной в [28, 29], однако по сравнению с ней была существенно модифицирована.

*Измерение, стабилизация скорости потока и подготовка элюента.* В настоящей работе (так же, как и в [28, 29]) гель-хроматографическое разделение компонентов электролита осуществлялось на вертикально расположенной колонке, заполненной сорбентом (гранулированный полиакриламид) и прокачиваемой элюентом (вода) с заданной скоростью (1 мл/мин.). Детектирование продуктов разделения исследуемой пробы (0,5 мл), после введения ее в хроматографическую колонку, проводилось путем измерения оптической плотности исходящего из колонки раствора в УФ области при длине волны 230 нм. Поскольку исходный раствор содержал компоненты с различной молекулярной массой, а фракции, отличающиеся молекулярной массой, характеризуются разным временем удержания в хроматографической колонке, то, собственно,

хроматограмма представляла собой зависимость оптической плотности от объема элюента, прошедшего через колонку (или времени, так как скорость потока элюента постоянна) [33]. Точность и воспроизводимость таких хроматограмм в сильной степени зависят от точности фиксации скорости прокачивания элюента через колонку. В настоящей работе фиксация скорости потока осуществлялась гравиметрическим методом. Емкость с элюентом (водой) взвешивалась на электронных весах BEL M17021, сопряженных с компьютером, что обеспечивало автоматическую регистрацию изменения массы. Регистрация значений массы пропущенного растворителя осуществлялась по команде компьютера и точно соответствовала значению оптической плотности раствора в текущий момент. Таким образом, мы получили не усредненное значение скорости прокачки носителя, а мгновенное значение количества прошедшего растворителя для каждой измеряемой точки. Такой подход позволил значительно повысить воспроизводимость положения и формы хроматографических пиков.

Для стабилизации скорости прокачки элюента через колонку перед ней в систему была включена эластичная трубка из тонкой резины, которая играла роль демпфера и компенсировала пульсации, возникавшие в процессе работы перистальтического насоса. В процессе проведения экспериментов в хроматографической колонке накапливалось некоторое количество воздуха, выделяющегося из воды, что приводило к формированию воздушных полостей, нарушающих нормальную работу колонки. Резкое падение давления растворителя на выходе из хроматографической колонки также приводило к выделению растворенного воздуха и его последующего накоплению в кювете, что вызывало искажение реальных значений оптической плотности и соответственно приводило к ошибкам при ее регистрации. Чтобы избежать этих негативных факторов проводили деаэрацию воды путем ее длительного кипячения непосредственно перед экспериментом с последующим охлаждением в сосуде с минимальной свободной поверхностью.

*Состав сорбента* хроматографической колонки также был изменен. Сорбент Bio-Gel P-4 с диаметром гранул 50–150 меш и «пределом исключения» молекул из гранул <3600 а.е.м., использовавшийся в предыдущих работах [28, 29], был заменен на Bio-Gel P-2 с меньшим диаметром гранул (200–400 меш) и меньшим «пределом исключения» молекул из гранул (<1600 а.е.м.), что позволило улучшить степень деления исследуемого раствора.

*Способ измерения оптической плотности* раствора, проходящего через колонку, был

модифицирован. Спектрофотометр Specord M40 был переоборудован для компьютерной записи результатов измерений. В режиме реального времени хроматограмма записывалась в файл и выводилась на экран монитора в координатах «количество пропущенного элюента (время) – оптическая плотность».

Для контроля воспроизводимости результатов и качества деления хроматографической колонки в каждую вносимую в колонку пробу добавлялось 0,1 мл водного раствора BSA (бычий сывороточный альбумин), не взаимодействующего с компонентами раствора электролита и выполняющего роль репера. Положение пика этого белка соответствует свободному объему колонки и позволяет судить о работоспособности всей системы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены составы исследованных электролитов. Были исследованы бор-глюко-натный электролит состава, приведенного в таблице (электролит 9, рН = 6,5), [11–13, 23, 24, 29, 31], а также его составляющие (электролиты 1–8 при том же значении рН).

На рис. 1 представлена типичная хроматограмма бор-глюко-натного электролита (электролит 9).

Как видно из рисунка, при использовании данного метода деления имеет место выделение 3-х фракций соответствующих различным молекулярным массам компонентов (фракции с более высокими молекулярными массами выйдут из колонки раньше).

Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что глюконат натрия образует соединение с борной кислотой. Это следует из наличия на хроматограмме электролита 5 специфической области поглощения (рис. 2б). Причем время выхода этого комплекса из колонки меньше, чем чистого глюконата (электролит 2, рис. 2а). А это, в свою очередь, свидетельствует об увеличении молекулярной массы. Хроматограмма, соответствующая электролиту 4 (рис. 2б), свидетельствует об образовании двух глюконат-хлоридных комплексов с различной молекулярной массой. Очевидно также, что при введении борной кислоты в хлоридно-глюко-натную смесь образуется ион глюконатборной кислоты, аналогичный хорошо известной маннитборной кислоте, используемой в аналитической химии [34]. Эта реакция сопровождается ростом молекулярной массы органической молекулы, что видно из рис. 2б. В электролите 6 образуются 2 группы соединений с различной молекулярной массой, одна из которых (с большей молекулярной мас-

сой) представляет собой глюконат-борный комплекс, а другая – смесь глюконата и хлорида (рис. 2в).

Видно также, что третий пик на геле-хроматограмме рис. 1 представляет собой смесь глюконата с хлоридом и, возможно, их продуктов взаимодействия, а первый и второй включают анион глюконатборной кислоты. Таким образом, введение в электролит борной кислоты в качестве буферизирующей добавки, а хлорида натрия для повышения его электропроводности в итоге приводит к образованию соответствующих соединений с большей молекулярной массой.

Результаты геле-хроматографического деления, представленные на рис. 3, свидетельствуют в пользу того, что первый пик на хроматограмме рис. 1 соответствует кобальтсодержащим, а второй вольфрамсодержащим комплексам с глюконатборным соединением, в то время как гидратированный ион кобальта не поглощает при использованной длине волны (рис. 2).

Полученные результаты позволили перейти к препаративному разделению составляющих электролита на три фракции. На рис. 4 представлены объемы фракций отбиравшихся при элюировании. При препаративном разделении первая и вторая фракции составляли ~ 7 мл, а третья ~ 9 мл. Всего было проведено 17 делений. Соответствующие фракции от каждого эксперимента объединялись. Затем каждая из проб концентрировалась в роторном испарителе (объем доводился до ~ 50 мл), и полученный раствор подвергался анализу на содержание вольфрама и кобальта (методика определения описана в [29]), после чего проводилось исследование электрохимической активности фракций методом циклической вольтамперометрии, результаты которой будут представлены в сообщении II.

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что если первая фракция представляет собой кобальтовые комплексы, «загрязненные» вольфрамом, то вторая и третья фракции – вольфрамсодержащие комплексы, «загрязненные» кобальтом. Так, например, I фракция содержит ~ 70% всего кобальта, введенного в колонку, а II фракция ~ 75% всего вольфрама. Соответственно III фракция содержит ~ 3% Co и ~ 15% W. Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют также о точности анализа (наличие баланса по кобальту и вольфраму). Видно, что с точностью 2–7% такой баланс между содержанием кобальта и вольфрама, внесенного в колонку и обнаруженного после фракционного деления, соблюдается.

В работах [30, 31] было показано, что свойства используемых цитратного и глюконатного электролитов изменяются во времени после их приготовления, следствием чего является изме-

Таблица 1. Состав и концентрация исследованных электролитов

Электролит	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CoSO <sub>4</sub> 0,05	+	-	-	-	-	-	+	-	+
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,05	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Глюконат Na 0,55	-	+	-	+	+	+	+	+	+
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,65	-	-	-	-	+	+	+	+	+
NaCl 0,51	-	-	+	+	-	+	+	+	+

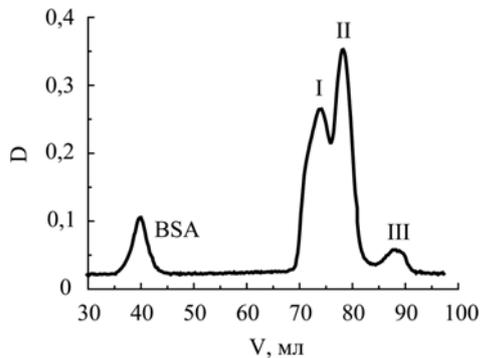


Рис. 1. Гель-хроматограмма бор-глюконатного электролита.

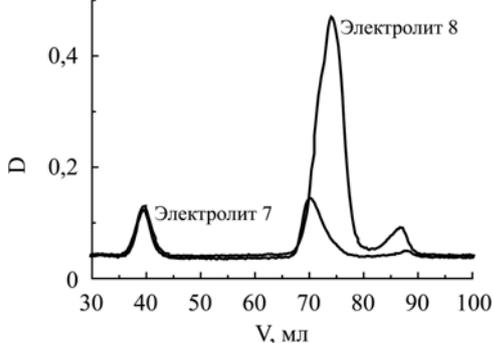


Рис. 3. Сравнение гель-хроматограмм, содержащих только соль кобальта и только вольфрамат при наличии в растворе также остальных компонентов (электролиты 7 и 8).

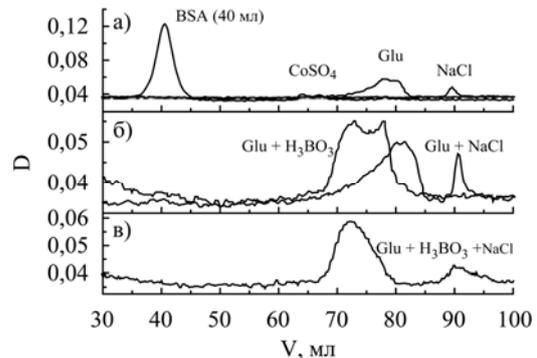


Рис. 2. Гель-хроматограммы составляющих электролита (электролиты 1–6).

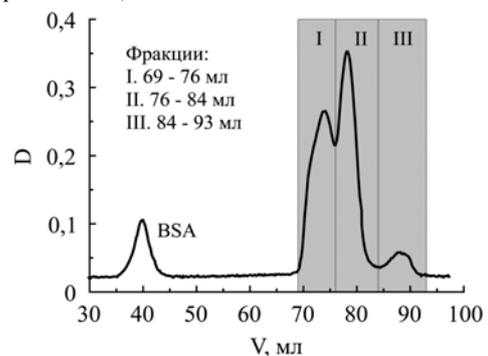


Рис. 4. Разделение электролита на фракции.

Таблица 2. Содержание вольфрама и кобальта во фракциях после гель-хроматографического разделения

Фракция	Co, мг	W, мг	Co:W (ат.%)
I	6,64	3,02	6,8:1
II	2,66	23,82	1:2,9
III	0,32	4,70	1:4,7
Сумма, мг:	9,62 (93%)	31,54 (98%)	
Всего внесено в колонку, мг	10,33	32,2	

нение свойств осажденного слоя в зависимости от времени выдержки электролита после приготовления, то есть до начала электроосаждения [31]. Результаты, представленные на рис. 5, показывают, что наблюдаемые ранее изменения свойств являются следствием химических процессов, приводящих к увеличению оптической плотности фракций, соответствующих высокомолекулярным компонентам электролита (фракций I и II). Причем в первые сутки идет интенсивный рост содержания первой (I) фракции, а впоследствии – второй (II) (рис. 5).

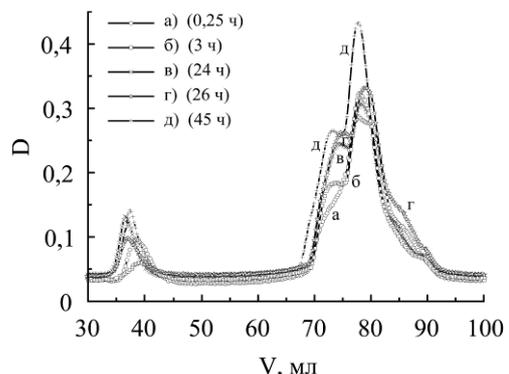


Рис. 5. Динамика изменения состава фракций электролита во времени.

Регистрируемые пики (фракции) на хроматограммах, вероятнее всего, являются суперпозицией сигналов группы комплексных соединений с близкими молекулярными массами. Наибольший интерес представляют фракции I и II, так как именно в них содержится основное количество кобальта и вольфрама соответственно. К сожалению, на данном этапе исследований использование метода гель-хроматографического разделения с выбранным сорбентом не позволило выделить фракцию, содержащую Co-W комплекс. Такой комплекс может присутствовать в растворе, как это предполагалось, например в [29], но его существование на основании данных настоящего исследования нельзя доказать, так как он не был выделен в виде чистого соединения (отдельной фракции). Однако это не доказывает его отсутствия (невозможности образования), поскольку существуют два фактора, препятствующих его обнаружению при использовании метода гель-хроматографии:

1. Суперпозиция. Если Co-W комплекс и существует в растворе, то его сигнал (пик) может быть маскирован сигналом от других комплексных соединений кобальта или вольфрама, имеющих близкую молекулярную массу.

2. Неустойчивость Co-W комплекса. Прочность Co-W комплекса настолько низка, что он полностью разрушается по мере прохождения по колонке и, как результат, на хроматограммах, мы наблюдаем только сигнал от наиболее прочных его составных частей (комплексных соединений), часть из которых попадает в первую фракцию (содержащую кобальт), а остальные во вторую фракцию (содержащую вольфрам). Из этого следует, что если Co-W комплекс и образуется в растворе, то концентрация его должна быть значительно меньше исходных концентраций металлов (кобальта /вольфрама).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показывают, что вводимые в состав глюконатного электролита для получения нанокристаллических Co-W покрытий борная кислота (как буферизирующая добавка) и хлорид натрия (для повышения электропроводности) образуют с глюконатом натрия соответствующие комплексы, причем наибольшей молекулярной массой обладает глюконатборный комплекс. Применение модифицированного метода гель-хроматографического разделения (гель-фильтрации) позволяет выделить 3 группы соединений с близкими молекулярными массами. Использованный сорбент в сочетании с модификацией всей методики (контроль скорости потока элюента, способ измерения оптической плотности и др.) в сравнении с

ранее примененным [29, 30] обеспечивает более тонкое деление на фракции, но не позволяет зафиксировать наличие в растворе Co-W комплекса, хотя и исключать его существование в растворе пока нет оснований. Результаты гель-хроматографического разделения демонстрируют, что образование соответствующих высокомолекулярных комплексов – процесс медленный, следствием чего является зависимость объемных свойств электролитов (электропроводности, вязкости) от времени, что проявляется также во влиянии на механические свойства получаемых покрытий.

*Работа выполнена в рамках институционального проекта «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий» (15.817.02.05А), европейского проекта № 295202 (Oil & Sugar), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520.
2. Eliasz N., Gileadi E. *Mod Aspect Electroc.* 2008, **42**, 191–301.
3. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice.* New York and London: Academic Press, 1963. 658 p.
4. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 885–893.
5. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 893–899.
6. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1997, **144**, 1672–1680.
7. Donten M., Stojek Z., Osteryoung J.G. *J Electrochem Soc.* 1993, **140**, 3417–3424.
8. Donten M., Stojek Z. *J Appl Electrochem.* 1996, **26**, 665–672.
9. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. *J Electrochem Soc.* 2003, **150**, C95–C98.
10. Ibrahim M.A.M., Abd El Rehim S.S., Moussa S.O. *J Appl Electrochem.* 2003, **33**, 627–633.
11. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. *Wear.* 2003, **255**, 917–923.
12. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., et al. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
13. Weston D.P., Harris S.J., Capel H., et al. *Trans Inst Met Finish.* 2010, **88**, 47–56.
14. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikusar A., et al. *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008, **86**, 301–307.
15. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Budreika A., et al. *Surf. Coat. Technol.* 2012, **206**, 4262–4269.
16. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., et al. *Powder Metall Met Ceram.* 2009, **48**, 419–428.

17. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**, 570–578.
18. Vasauskas V., Padgurskas J., Rukuiza R., et al. *Mechanika.* 2008, **72**(4), 21–27.
19. Admon U., Dariel M.P., Gundbaum E., Lodder J.C. *J Appl Phys.* 1987, **62**, 1943–1948.
20. Park D.Y., Ko J.M. *J Korean Electrochem. Soc.* 2003, **6**, 236–241.
21. Sasikumar D., Ganesan S. *Dig J Nanomater. Bios.* 2010, **5**, 236–241.
22. Tsyntaru N., Cesiulis H., Pellicer E., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
23. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **226**, 75–83.
24. Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И., Силкин С.А. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2014, **57**(6), 78–82.
25. Tsyntaru N., Cesiulis H., Pelliser E., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
26. Llopis E., Ramires J.A., Cervilla A. *Transition Met Chem.* 1986, **11**, 489–494.
27. Survila A., Moskus Z., Kanapeckaitė S. *Electrochim Acta.* 2000, **46**, 571–577.
28. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(1), 97–98.
29. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(1), 9–17.
30. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(1), 4–8.
31. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234.
32. Berkh O., Burstein L., Shacham Y., Gileadi E. *J Electrochem Soc.* 2011, **158**(6), F85–F91.
33. Остерман Л.А. *Хроматография белков и нуклеиновых кислот.* М.: Наука, 1985. 536 с.
34. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. *Практическое руководство по неорганическому анализу.* М.: Химия, 1966, 1112 с.

Поступила 23.04.15

После доработки 21.04.16

### Summary

The research of boron gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings and its separation by molecular weights components has been carried out by gel-filtration. It is shown that the electrolyte is introduced into boric acid (as bufferings agent) and sodium chloride (to increase conductivity) to form appropriate gluconate complexes in the solution. A gluconate-boron complex has a larger molecular weight. Three fractions with different molecular weights, including the fractions containing the Co-boron-gluconate and W-boron-gluconate complexes, are identified. It is shown that the formation of the appropriate macromolecular complexes is a slow process, resulting in the dependence of the electrolyte properties on time.

*Keywords:* electrodeposition, induced codeposition, Co-W coatings, boron-gluconate electrolyte, gel-chromatography, gel-filtration.