

Комплексообразование как фактор формирования состава Co-W покрытий, электроосажденных из глюконатного электролита

А. И. Шульман^а, С. С. Белевский^б, С. П. Ющенко^{а,б}, А. И. Дикусар^{а,б}

^аПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^бИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

Благодаря гель-хроматографическому разделению глюконатного электролита, применяемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий, фотоколориметрическому определению состава продуктов деления и определению электрохимической активности комплексов в интервале pH от 4,0 до 8,0 показано, что образование Co-W покрытий определенного состава обусловлено восстановлением смешанного гетерометаллического кобальт-вольфрамо-содержащего комплекса с содержанием в нем вольфрама и кобальта в соотношении 1:1, а также кобальтовых комплексов в растворе. На состав образующихся покрытий влияет соотношение скоростей восстановления этих комплексов и реакции восстановления водорода, зависящих от pH электролита и гидродинамических условий.

Ключевые слова: нанокристаллические покрытия, гетерометаллические комплексы, гель-хроматографическое разделение, Co-W, электролитические покрытия, индуцированное соосаждение, циклическая вольтамперометрия.

УДК 541.138.2+620.3

Исследование и разработка методов получения и управления свойствами (механическими, магнитными, каталитическими и др.) электроосажденных сплавов на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами, и в частности Co-W сплавов, являются одной из приоритетных задач современного электрохимического материаловедения [1, 2]. Это обусловлено как прикладными задачами (например, разработкой методов получения износостойких и коррозионностойких покрытий, являющихся альтернативой хромированию [2–5]), так и чисто научными, поскольку электроосаждение таких сплавов относится к категории «аномального» [1]. Причина же «аномальности» в свою очередь заключается в том, что состав таких покрытий (а следовательно, и свойства) нельзя предсказать исходя из электрохимических характеристик процессов восстановления отдельных компонентов. К категории «аномальных» процессов электроосаждения относится т.н. индуцированное соосаждение [2, 6, 7], в частности, процесс получения электролитических покрытий металлов группы железа с тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом, рением). При этом, например, вольфрам нельзя электроосадить из водного раствора, однако введение в электролит соединений металлов группы железа приводит к возможности получения сплавов, содержащих вольфрам [1–6].

Очевидно, что управление составом и структурой, а также свойствами таких покрытий

должно определяться механизмом электроосаждения. Однако, до настоящего времени отсутствует общепризнанный механизм индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

Ряд авторов, начиная с [6], считает, что получение сплава происходит вследствие комплексообразования в растворе и соответствующий комплекс, например кобальт-вольфрамовый, образуется в электролите, последний является, по существу, прекурсором при электрохимическом синтезе сплава [1, 6, 8]. Образование комплекса в электролите обусловлено также тем, что, как правило, в условиях индуцированного электроосаждения в раствор вводятся ионы лигандов (цитрат, глюконат, тартрат, соль янтарной кислоты и др.). По мнению других авторов, состав находящегося в электролите комплекса не является принципиально важным, поскольку электроосаждение происходит из интермедиата, образующегося на электродной поверхности, то есть благодаря собственно электрохимическому процессу [7, 9, 10] (см. также обзор [2]).

Несмотря на значительное количество исследований, посвященных комплексообразованию в растворах электролитов, для индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами (см., например, [2]) применительно к глюконатным растворам такие данные практически отсутствуют [2]. Что же касается возможности электроосаждения из соответ-

ствующих смешанных комплексов, то об этом, как правило, судят по косвенным данным, например по влиянию состава раствора на состав получаемых покрытий [1] (применительно к получению Ni-W покрытий) или изменению спектров поглощения при изменении состава раствора применительно к электроосаждению Co-W покрытий из глюконатных растворов [8].

В [11] при использовании гель-хроматографического разделения цитратного электролита для получения Co-W покрытий на составляющие с различными молекулярными массами показано, что электроосаждение таких покрытий в цитратном растворе является следствием образования в последнем многоядерных гетерометаллических комплексов, состав которых определяется рН раствора и приэлектродного слоя.

В настоящей работе метод гель-хроматографического разделения применен для глюконатного электролита, используемого ранее для получения нанокристаллических Co-W покрытий [3, 4, 8]. Однако, поскольку само существование комплекса в растворе отнюдь не означает возможность его восстановления до металлического состояния (сравни, например, восстановление феррицианидного комплекса железа на платине и получение серебра из дицианоаргентантного комплекса серебра), изучение комплексообразования в растворе должно сочетаться с исследованием электрохимической активности комплексных соединений, для чего будет использован один из вариантов циклической вольтамперометрии (ЦВА).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролиты и их приготовление. В табл. 1 приведены составы электролитов, использованных для гель-хроматографического разделения и исследования их электрохимической активности.

Основой всех растворов был электролит 1 (табл. 1), описанный в [3, 4, 8]. Он включал не только вольфрамат натрия, соль кобальта и лиганд (глюконат натрия), но и хлорид натрия с концентрацией ~ 0,5М. Его наличие обусловлено необходимостью повышения электропроводности, поскольку этот электролит является разбавленным по основным компонентам. Борная кислота служила буферизирующим агентом. Для приготовления электролита растворяли вначале соли кобальта, глюконата и хлорида натрия с последующим добавлением борной кислоты и растворением в этом растворе вольфрамата натрия. Кислотность (рН) полученного раствора была 5,35. Все электролиты (при гель-хроматографическом разделении и измерениях электрохимической активности с помощью ЦВА) имели фиксированные значения рН (4,0; 5,35; 6,5; 8,0). Дове-

дение рН до необходимого значения осуществлялось добавлением гидроксида натрия либо серной кислоты. Таким образом, в настоящем исследовании использовано 28 растворов: семь показанных в таблице электролитов при четырех значениях рН.

Гель-хроматографическое разделение и определение кобальта и вольфрама в продуктах деления. Хроматографические исследования проводились с помощью колонки длиной 1086 мм, диаметром 9,9 мм и полным объемом 83,6 см³, наполнителем которой служил BioGel P-2 (50–150 маш). Данный сорбент отличается инертностью и делит компоненты раствора по их молекулярным массам [12]. Свободный объем колонки определялся по BSA и составлял 28 мл. В качестве реперного соединения для оценки молекулярной массы использовался цианокобаламин (витамин В₁₂, молекулярная масса которого равна 1356 г/моль). Скорость протока элюента регулировалась перистальтическим насосом P-3 и составляла ~ 0,75 мл/мин. Она контролировалась в каждом эксперименте, и хроматограмма пересчитывалась в соответствии с конкретной скоростью протока. В качестве датчика выхода продуктов деления использовался спектрофотометр "Specord M40" с 2 мм проточной кюветой. Оптическая плотность измерялась при длине волны 230 нм. С целью определения соотношения кобальта и вольфрама в продуктах проводили препаративное разделение (объем каждой пробы составлял ~ 1,5 мл).

Содержание кобальта и вольфрама определяли фотоколориметрически – измерением оптической плотности растворов комплекса кобальта с нитрозо-R-солью [13, с. 677], а вольфрам – роданидным методом [13, с. 600] после его восстановления Sn(II) и Ti(III) с образованием соответствующего окрашенного комплекса. В обоих случаях калибровочные графики строились с использованием растворов, содержащих не только Co²⁺ и WO₄²⁻, но и все компоненты раствора электролита.

Циклическая вольтамперометрия растворов (ЦВА). Электрохимическая активность растворов (с точки зрения электроосаждения сплава или его составляющих) анализировалась при различных значениях рН в следующем варианте ЦВА. В исследуемом растворе проводили циклирование на платиновом проволочном электроде (площадь поверхности 0,159 см²) от стационарного потенциала в катодном направлении со скоростью 10 мВ/с до -1,45 В, а затем в анодном направлении до потенциала +0,9 В, после чего цикл повторялся. Перед каждым экспериментом выполняли анодно-катодную очистку платинового электрода в азотной кислоте (~ 30%) при потен-

Таблица 1. Состав и концентрация электролитов

Составляющие электролитов	Электролит						
	1	2	3	4	5	6	7
CoSO ₄ (М)	0,053	–	–	–	–	–	0,053
Na ₂ WO ₄ (М)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	–
H ₃ BO ₃ (М)	0,65	–	–	0,65	0,65	0,65	0,65
NaCl (М)	0,51	–	0,51	–	0,51	0,51	0,51
Натрия глюконат (М)	0,55	–	–	–	–	0,55	0,55

тенциале +1 В до максимально возможного снижения тока с последующим восстановлением поверхности при – 0,2 В в той же среде. Между отдельными циклами очистку не проводили. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Типичные вольтамперограммы приведены на рис. 1.

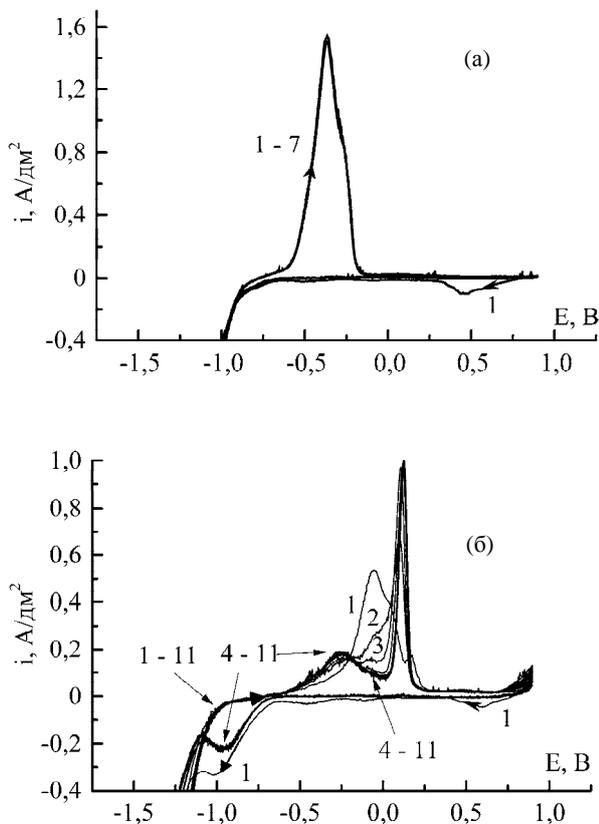


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) электролитов 1 (а) и 7 (б) при pH = 8. Цифры на ЦВА соответствуют номерам последовательных циклов. Пик восстановления первого цикла (1) не повторяется в последующих циклах.

О степени электрохимической активности судили как по плотностям тока в катодном цикле, так и по площадям пиков анодного растворения (рис. 1). Величина стационарного потенциала (ОСР) находилась в районе +0,7 В. При циклировании в катодном направлении в первом цикле в интервале потенциалов от +0,2 до –0,5 В какие-либо анодные пики отсутствовали, в то время как после восстановления в катодной области при циклировании в анодном направлении появлялись анодные пики (рис. 1), которые можно классифицировать как пики анодного растворения в силу следующих причин: 1) за исключени-

ем особых случаев они воспроизводились от цикла к циклу (рис. 1а), что являлось косвенным свидетельством того, что в результате анодного процесса происходило анодное растворение продукта, восстановленного в катодном цикле; 2) отсутствовали видимые продукты на платиновом электроде после анодного цикла в отличие от состояния поверхности после катодного цикла.

С учетом того, что электрохимические эквиваленты Co(II) и W(VI) с ошибкой менее 2% совпадают, площадь пика анодного растворения (Кл/см²) показывает, какое количество вещества осаждено за катодный цикл независимо от состава полученного осадка. Отсутствие пика анодного растворения свидетельствовало о том, что процесс восстановления комплекса не сопровождается его восстановлением до металлического состояния.

В ряде работ [14, 15] описаны анодные пики в системе Со-глюконат, которые обусловлены не анодным растворением, а анодным электроосаждением оксида кобальта в сильнощелочной среде. Однако их поведение при циклировании существенно отличалось от наблюдаемого в настоящем исследовании. Во-первых, такие пики наблюдались только в сильнощелочной среде, во-вторых, при циклировании происходил рост как анодных, так и катодных пиков от цикла к циклу, что являлось следствием того, что образовавшийся продукт не растворялся за период анодного цикла.

Как правило, последовательно фиксированные циклы (и прежде всего анодного растворения) совпадали (рис. 1а). Однако в некоторых случаях плотности токов в последующих анодных циклах существенно отличались друг от друга (рис. 1б). Тогда для анализа использовались воспроизводимые от цикла к циклу кривые анодного растворения. Часть измерений проводили в перемешиваемом растворе. Для проверки влияния гидродинамики на скорость осаждения-растворения циклирование производили при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Измерения осуществляли при комнатной температуре (22 ± 2°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения вольфрамата натрия. Из представленных на рис. 2 хроматограмм видно, что

собственно раствор вольфрамата натрия представляет собой ассоциат (набор ассоциатов) с очень большой молекулярной массой (рис. 2а). Уширенные пики хроматограмм (уширение свидетельствует о наличии набора продуктов) вольфрамата натрия соответствуют области молекулярных масс 1200–1400 г/моль, то есть молекулярной массе, близкой молекулярной массе витамина В₁₂. Изменение рН раствора (то есть изменение ионной силы) меняет состав ассоциатов, причем может «дробить» их, выделяя соединения с меньшей молекулярной массой (сравни кривые 1, 2 и 3 на рис. 2а). Наиболее кардинальные изменения (судя по измерениям оптической плотности) происходят при переходе к щелочным растворам (рН = 8, рис. 2а).

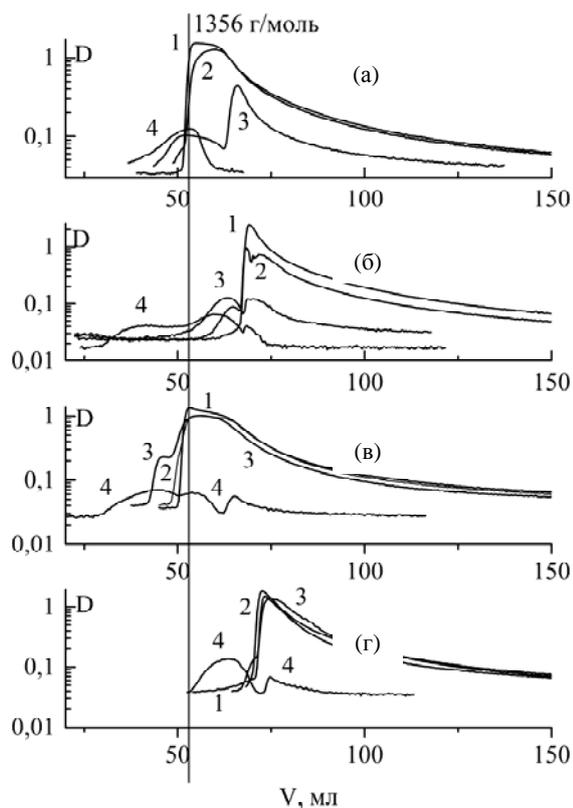


Рис. 2. Гель-хроматограммы электролитов 2(а), 3(б), 4(в), 5(г). Цифры около хроматограмм соответствуют значениям рН растворов: 4,0(1); 5,4(2); 6,5(3); 8,0(4). Вертикальная линия соответствует объему выхода витамина В₁₂ (1356 г/моль).

Точное значение молекулярных масс не определялось, поскольку отсутствовала линейная зависимость между положением пика на хроматограмме и использованными для этих целей маркерами с известной молекулярной массой, однако известно, что при рН ~ 5–8 вольфрам существует в виде различного рода ассоциатов типа $\text{HW}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ и $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, то есть с молекулярной массой комплекса, входящего в ассоциат, порядка 1450–3000 г/моль [2] (см. также [16, 17]). Учитывая, что как состав комплексов и состав ассоциатов в сильной степени зависят от concentra-

ции вольфрамата, можно считать, что полученные нами результаты (близкие по порядку величины значения молекулярных масс) не противоречат имеющимся экспериментальным данным.

Введение в раствор хлорида натрия приводит к резкому снижению молекулярной массы (рис. 2б) При этом подобное снижение происходит для всех использованных растворов, независимо от рН. Максимальное снижение оптической плотности наблюдается при переходе к электролиту с рН = 8 (рис. 2б).

Добавление к раствору вольфрамата натрия борной кислоты (электролит 4) приводит к образованию нескольких комплексов, в том числе с молекулярной массой большей, чем у витамина В₁₂ (рис. 2в), а присутствие в растворе хлорид-ионов – к «дроблению» ассоциатов и образованию соединений с меньшей молекулярной массой (рис. 2г). Добавление в этот раствор глюконата натрия (электролит 6, табл. 1) вызывает образование глюконатных комплексов с большей молекулярной массой, а их состав, очевидно, зависит от рН, поскольку при ее изменении существенно изменяется оптическая плотность раствора (рис. 3). Сравнение гель-хроматограмм, представленных на рис. 3, показывает, что добавление глюконата натрия в электролит 5 обуславливает: а) увеличение оптической плотности; б) увеличение молекулярной массы образующихся комплексов вольфрама.

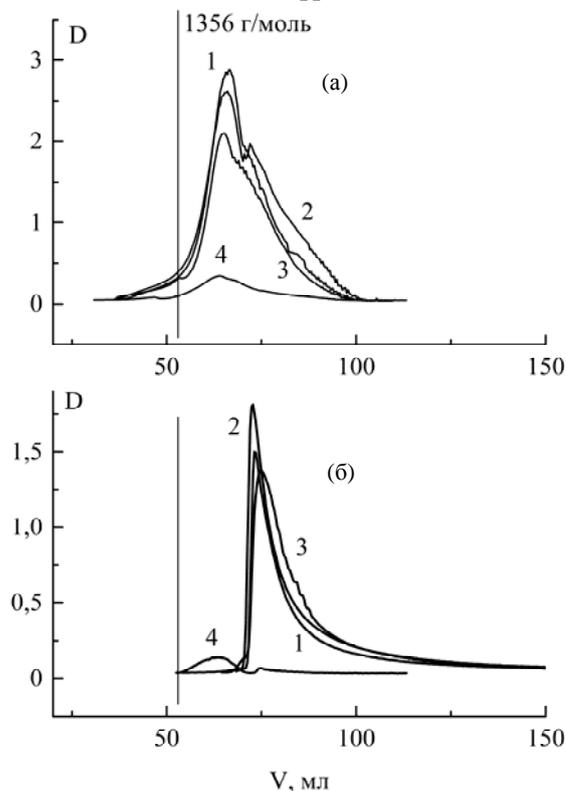


Рис. 3. Гель-хроматограммы электролитов 6(а), 5(б). Цифры около хроматограмм соответствуют значениям рН растворов 4,0(1); 5,4(2); 6,5(3); 8,0(4). Вертикальная линия соответствует объему выхода витамина В₁₂ (1356 г/моль).

Однако ни один из вольфрамсодержащих глюконатных комплексов (полученных при различных рН) не восстанавливается до металлического состояния, поскольку на рис. 4 на вольтамперограммах отсутствуют пики, обусловленные анодным растворением, хотя восстановление в катодной области имеет место. Очевидно, что либо этот процесс обусловлен только восстановлением водорода, либо происходит внутрисферное восстановление комплекса без образования металла на электродной поверхности.

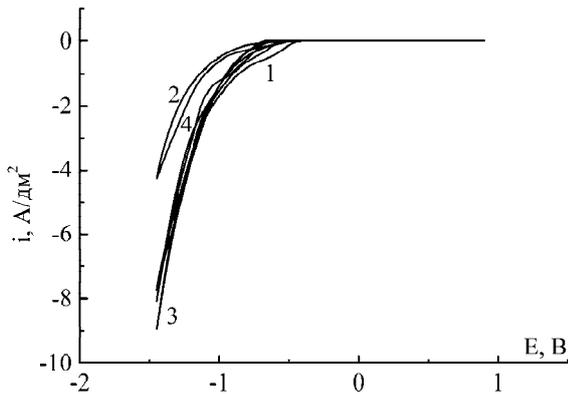


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электролита 6 при рН = 4,0(1); 5,4(2); 6,5(3); 8,0(4).

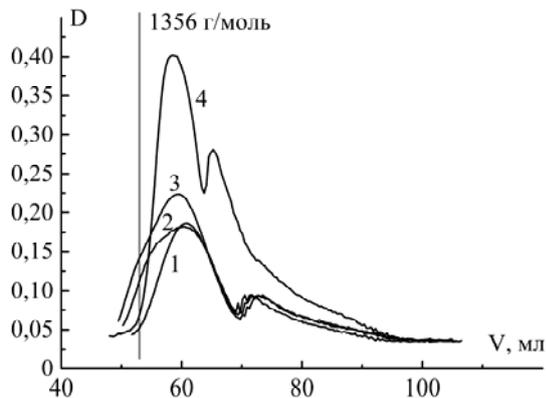


Рис. 5. Гель-хроматограммы электролита 7 при рН = 4,0(1); 5,4(2); 6,5(3); 8,0(4). Вертикальная линия соответствует объему выхода витамина В₁₂ (1356 г/моль).

Комплексы кобальта. Глюконатные комплексы кобальта с достаточно высокой молекулярной массой также образуются, причем, как следует из рис. 5, соответствующие комплексы: а) состоят, как минимум, из двух продуктов с достаточно высокой молекулярной массой; б) их состав меняется с изменением рН раствора (рис. 5). Следует подчеркнуть, что, судя по пикам на хроматограммах, образующиеся в этих растворах глюконатные комплексы кобальта значительно отличаются от описанных в литературе [18], поскольку их молекулярная масса, как минимум, вдвое превышает молекулярную массу известных глюконатных комплексов кобальта. Однако в отличие от комплексов, содержащих только вольфрам, из рассматриваемых соединений идет

восстановление с образованием кобальта на поверхности (рис. 6).

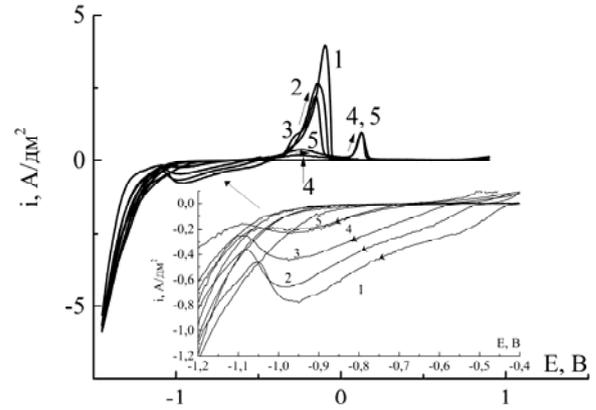


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электролита 7 при рН = 4,0(1); 5,4(2); 6,5(3); 8,0(4). Вольтамперограмма 5 получена при рН = 8,0 после барботирования воздухом. На врезке представлены катодные циклы вольтамперограмм.

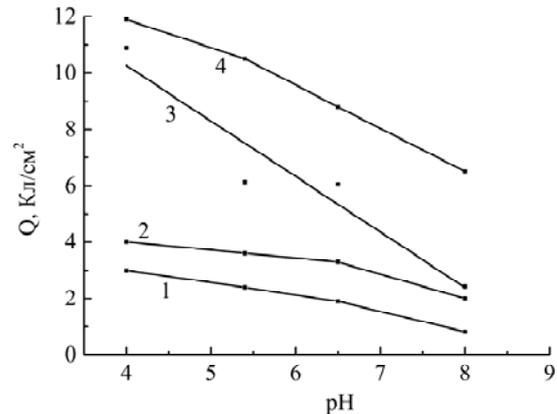


Рис. 7. Зависимость величин зарядов, затраченных на анодное растворение при циклировании электролитов 7(1, 3); 1(2, 4) в отсутствие (1, 2) и при наличии перемешивания (3, 4).

Скорость восстановления образующихся комплексов сильно зависит от рН (рис. 6), увеличиваясь с уменьшением рН электролита. Количество выделившегося металла, определенное по площади пика анодного растворения, также растет с уменьшением рН (рис. 7), что подтверждает наблюдаемое увеличение скорости восстановления кобальтсодержащих комплексов при уменьшении рН. Более того, при восстановлении в щелочной среде (рН = 8) осаждаются, как минимум, две формы кобальта (возможно, α - и β -кобальт), поскольку на кривых анодного растворения при рН = 8 наблюдаются два пика (рис. 6).

Известно, что в щелочной среде возможно окисление комплексов Co(II) до Co(III). Как видно из сравнения кривых 4 и 5 на рис. 6, один из пиков на кривых анодного растворения растет после пропускания через электролит воздуха (с целью окисления кобальтового комплекса) в течение нескольких часов. Очевидно, что одна из форм образующегося кобальта связана с восстановлением окисленного комплекса (рис. 6).

Количество осажденного металла резко возрастает при перемешивании (рис. 7). Площадь пика анодного растворения увеличивается в ~ 3,5 раза при наличии перемешивания при pH = 4 и также растет, но в меньшей степени при pH = 8 (рис. 7). Факт влияния гидродинамики на скорость осаждения (растворения) свидетельствует в пользу гипотезы, что процесс восстановления кобальта из его комплексов (разных при различных pH) контролируется диффузией (ионным массопереносом), либо гидродинамика влияет на pH приэлектродного слоя, и, как следствие, изменяется природа восстанавливающегося комплекса (см. также, например, [19]).

Кобальт-вольфрамовые комплексы. Сочетание препаративного гель-хроматографического разделения и фотоколориметрического определения кобальта и вольфрама в продуктах деления показывает, что основным компонентом раствора является гетерометаллический кобальт-вольфрамосодержащий глюконатный комплекс с соотношением металлов, близком к 1:1, и молекулярной массой порядка 1000 г/моль (рис. 8). Кроме того, видно, что второй пик на хроматограмме (с меньшей молекулярной массой, см. также второй пик на рис. 5), очевидно, связан с наличием в растворе чисто кобальтового комплекса, поскольку в этих продуктах деления концентрация кобальта существенно превышает концентрацию вольфрама (ср. кривые 2 и 3 на рис. 8).

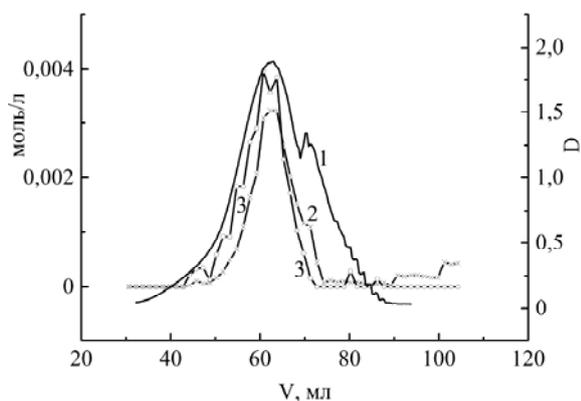


Рис. 8. Гель-хроматограмма (1), концентрация кобальта (2) и вольфрама (3) в соответствующих фракциях электролита I при pH = 5,4.

Из табл. 2 видно, что в кислой среде регистрируется не весь кобальт (~ 77% при pH = 4 и 90% при pH = 5,4). Видно также, что определяемая концентрация кобальта в продуктах деления с меньшей молекулярной массой растет (рис. 8). Очевидно, что в кислой среде кобальт может находиться не только в виде комплексного соединения, но и гидратированного иона кобальта (II). В щелочной же среде доля высокомолекулярных комплексов кобальта возрастает (табл. 2). В отличие от ионов кобальта (II) воль-

фрам практически весь содержится в комплексах с высокой молекулярной массой и легко детектируется в продуктах деления (табл. 3).

Таблица 2. Содержание кобальта (по металлу, мг) в исследованных фракциях электролита

	pH = 4,0	pH = 5,4	pH = 6,5	pH = 8,0
Количество проб	50	50	40	40
Введено в колонку (мг)	~2,95			
Обнаружено (мг)	~ 2,26	~ 2,66	~ 2,60	~ 2,82
Обнаружено (%)	76,6	90,1	88,1	95,6

Таблица 3. Содержание вольфрама (по металлу, мг) в исследованных фракциях электролита

	pH = 4,0	pH = 5,4	pH = 6,5	pH = 8,0
Количество проб	50	50	40	40
Введено в колонку (мг)	~ 9,22			
Обнаружено (мг)	~ 8,78	~ 8,81	~ 9,2	~ 9,2
Обнаружено (%)	95,5	95,8	100	100

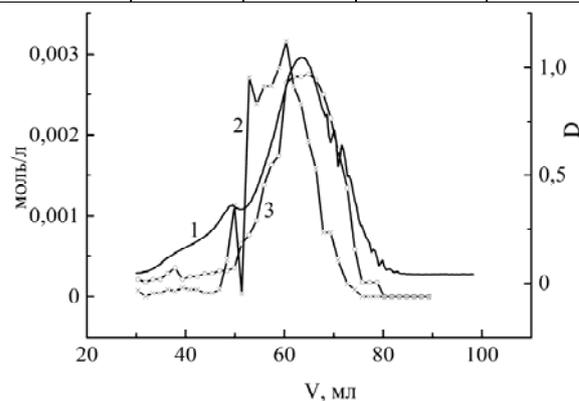


Рис. 9. Гель-хроматограмма (1), концентрация кобальта (2) и вольфрама (3) в соответствующих фракциях электролита I при pH = 6,5.

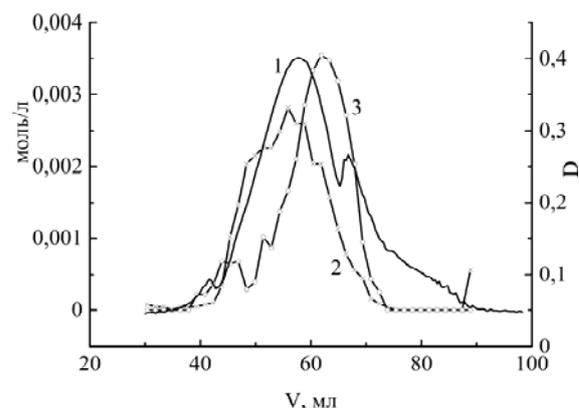


Рис. 10. Гель-хроматограмма (1), концентрация кобальта (2) и вольфрама (3) в соответствующих фракциях электролита I при pH = 8,0.

При увеличении pH наблюдается образование кобальтового комплекса с очень высокой молекулярной массой (выше 1360 г/моль) (рис. 9). При этом гетерометаллический кобальт-воль-

фрамсодержащий глюконатный комплекс также существует, причем соотношение в нем кобальта и вольфрама тоже близко к единице (рис. 9). Однако в этом случае (как при $\text{pH} = 6,5$, так и при $\text{pH} = 8$) максимумы пиков соединений, содержащих вольфрам и кобальт, в продуктах деления несколько расходятся (рис. 9, 10). Причины подобного расхождения требуют дальнейших исследований.

В результате электроосаждения из этих комплексов образуются осадки сплава (количество электричества, пошедшее на растворение, возрастает (рис. 7)). И в этом случае скорость электроосаждения растет при наличии перемешивания (рис. 7). Одновременно количество осажденного металла падает с увеличением pH при одинаковой аналитической концентрации кобальта и вольфрама в растворе (рис. 7). Видно также, что в зависимости от pH образуются различные продукты электроосаждения (рис. 11).

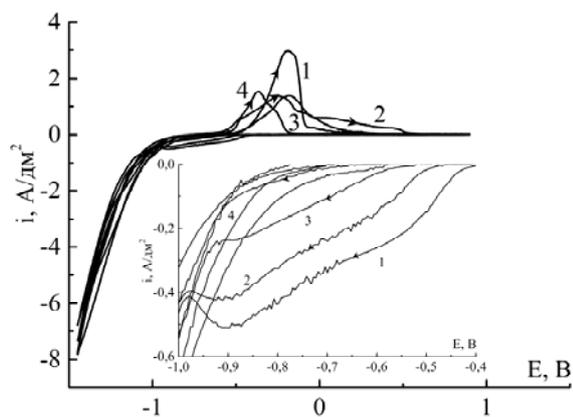


Рис. 11. Циклические вольтамперограммы электролита 1 при $\text{pH} = 4,0(1)$; $5,4(2)$; $6,5(3)$; $8,0(4)$. На врезке представлены катодные циклы вольтамперограмм.

Очевидно, что во всех случаях имеет место образование осадка на электроде, но с разным содержанием вольфрама в сплаве. Об этом можно судить как по сдвигу потенциала анодного растворения в катодную область по сравнению с ЦВА для кобальта (см. кривые анодного растворения, представленные на рис. 6 и 11), так и по увеличению количества электричества, пошедшего на анодное растворение осадка (покрытия) (кривые 1 и 2 на рис. 7).

Изменение (в зависимости от pH) пиков анодного растворения не только качественное (см. рис. 11), но и количественное (рис. 7) отнюдь не является строгим доказательством изменения состава сплава, а следовательно, влияния комплексообразования на состав покрытия, поскольку использованный метод не позволяет измерять состав последнего (после циклирования осадок полностью растворяется). Однако, во-первых, качественная разница в пиках анодного растворения свидетельствует о том, что в анодной об-

ласти растворяются различные продукты, полученные при восстановлении. Кроме того, специально проведенные измерения, подробно в этой статье не описываемые (они будут приведены в отдельном сообщении), показали, что в условиях гальваностатического электроосаждения при плотности тока 1 A/dm^2 из электролита 1 и различных значениях pH состав покрытия меняется. Так, концентрация вольфрама (ат.%) в покрытии изменяется следующим образом: 15 (5); 23 (6); 20 (7); 16 (8) (в скобках приведено соответствующее значение pH электролита 1). Таким образом, изменение состава покрытия после электроосаждения из электролита с различными значениями pH , а следовательно, различных комплексов можно считать обоснованным.

Перемешивание увеличивает скорость осаждения не только кобальта, но и его сплава (рис. 7).

Роль комплексообразования в формировании состава покрытия. Полученные результаты позволяют заключить, что в глюконатном электролите для получения Co-W покрытий образуются как смешанные гетерометаллические кобальт-вольфрамсодержащие глюконатные комплексы, так и чисто кобальтовые и вольфрамовые соединения. Однако из вольфрамовых комплексов восстановления вольфрама до металлического состояния не происходит в отличие от кобальтовых и кобальт-вольфрамсодержащих комплексов. Соотношение кобальта и вольфрама в смешанном комплексе 1:1, однако в покрытии это соотношение отличается от наблюдаемого в смешанном гетерометаллическом соединении в сторону увеличения содержания кобальта в сплаве (см. вышеприведенные данные, согласно которым содержание кобальта в покрытии, полученном при плотности тока 1 A/dm^2 , находилось в интервале 77–85 ат.% и менялось в зависимости от pH). Кроме того, согласно [8], в покрытиях из электролита 1 в зависимости от плотности тока концентрация кобальта менялась от 74 до 84 ат.%, возможно, по той причине, что имеет место восстановление не только смешанного комплекса, но и глюконатного комплекса кобальта. Соотношение скоростей этих двух процессов, а также процесса восстановления водорода, сопровождающегося подщелачиванием раствора, определяет состав образующегося сплава.

Подобная роль комплексообразования в формировании состава (и свойств) покрытия не нова. В качестве гипотезы такая схема формирования состава покрытия при электрохимическом осаждении предлагалась, в частности, в [1]. Однако, в отличие от [1], из результатов настоящей работы следует, что образующиеся глюконатные комплексы (как смешанные, так и кобальтовые, и

вольфрамовые) являются комплексами иной природы, с очень большой молекулярной массой, а на состав их (а также скорость осаждения) очень сильно влияет pH раствора. Принципиально важным также является доказательство того факта, что в смешанном кобальт-вольфрамосодержащем комплексе соотношение вольфрама и кобальта 1:1. Известные же данные о составе покрытий из этого электролита в сочетании с составом кобальт-вольфрамового комплекса в растворе можно рассматривать как косвенное доказательство гипотезы, предложенной в [1]. К сожалению, использованный метод фиксации комплексов в растворе не позволил определить их состав.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования позволяют частично ответить на вопрос о природе «аномального» электроосаждения сплавов, наблюдаемого при индуцированном электроосаждении Co-W покрытий из глюконатного электролита. Очевидно, что она заключается в формировании глюконатных комплексов в растворе, причем электроосаждение осуществляется как из смешанного гетерометаллического кобальт-вольфрамосодержащего комплекса с содержанием в нем вольфрама и кобальта в соотношении 1:1, так и кобальтового комплекса. Соотношение скоростей восстановления этих комплексов, зависящее от pH раствора (и влияющего на pH приэлектродного слоя процесса восстановления водорода), определяет состав покрытия. Очевидно также, что на конечный состав сплава должны влиять электродные процессы, происходящие на собственно электродной поверхности, не рассматриваемые в настоящей работе. Несомненно, однако, что прекурсорами для получения сплавов в покрытии являются кобальтовый и смешанный кобальт-вольфрамовый комплексы, образующиеся в растворе.

Авторы благодарны проф. Х. Цесиулису за полезные обсуждения результатов исследования.

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»), а также Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко и программы FP7 (IRSES, TEMADEP, № 05-104-7540).

ЛИТЕРАТУРА

1. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. In *Modern Aspects of Electrochemistry*. Springer: New York, 2008. **42**, 191–301.
2. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pelliccer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(6), 491–520.
3. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. Friction and Sliding Wear Behavior of Electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.
4. Weston D.P., Harris S.J., Capel H., Ahmed N., Shipway P.H., Yellup J.M. Nanostructured Co-W Coatings Produced by Electrodeposition to Replace Hard Cr on Aerospace Components. *Trans Inst Metal Finish*. 2010, **88**(1), 47–56.
5. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikumar A., Celis J.-P. Tribological Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *Trans Inst Metal Finish*. 2008, **86**(6), 301–307.
6. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys*. New York. Academic Press Inc., 1963. 528 p.
7. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys. *J Electrochem Soc*. 1996, **143**(3), 885–892.
8. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. Establishing Relationships between Bath Chemistry, Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochim Acta*. 2010, **55**(20), 5695–5708.
9. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. *J Electrochem Soc*. 1996, **143**, 893–899.
10. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron. *J Electrochem Soc*. 1997, **144**(5), 1672–1680.
11. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. Anomalous Electrodeposition of Co-W Coatings from a Citrate Electrolyte Due to the Formation of Multinuclear Heterometallic Complexes in the Solution. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(1), 97–98.
12. Остерман Л.А. *Хроматография белков и нуклеиновых кислот*. М.: Наука, 1985. 536 с.
13. Шарло Г. *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*. Т. 2. М.: Химия, 1969. 1024 с.
14. Casela I.G., Di Frozo D.A. Anodic Electrodeposition of Cobalt Oxides from Alkaline Bath, Containing Co-gluconate Complexes on Glassy Carbon. *Electrochim Acta*. 2011, **56**, 7536–7540.
15. Casela I.G., Contrusi M. Cobalt Oxide Electrodeposition on Various Electrode Substrates from Alkaline Medium Containing Co-gluconate Complexes: a Comparative Voltammetric Study. *J Solid State Electrochem*. 2012, **16**(12), 3739–3746.
16. Ashton J.F., Pickering W.F. Cobalt (II)-gluconate Complexes. *Australian J Chemistry*. 1970, **23**, 1367–1373.

17. Aveston J. Hydrolysis of Tungsten (VI): Ultracentrifugation, Acidity Measurements, and Raman Spectra of Polytungstates. *Inorg Chem.* 1964, **3**, 981–986.
18. Kortly S., Sucha L. *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. Eds. Chalmers R.A., Masson M. N.Y.: J. Wiley, 1985. 160 p.
19. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of Co-W Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578.

Поступила 01.07.13

После доработки 13.08.13

Summary

The purpose of the given research has been to specify the route of formation of Co-W coatings. To this end, the

gel permeation chromatographic separation of boron-gluconate electrolyte has been used, as well as the photolorimetric determination of the composition of the separation products, and the evaluation of the electrochemical activity of these complexes in the pH range 4.0 to 8.0. As a result, it has been found out that the composition of the Co-W coatings thus formed is defined by the relation of the rates of the reduction of those heterometallic complexes (with the Co-W ratio 1:1) and Co complexes, as well as the reaction of hydrogen reduction, dependent on both the electrolyte pH and hydrodynamic conditions.

Keywords: nanocrystal coatings, heterometallic complexes, gel permeation chromatographic separation, Co-W, electrolytic coatings, induced codeposition, cyclic voltamperometry.