

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

Часть 2. Электрохимическая активность продуктов разделения и их роль в процессе получения сплава

С. С. Белевский^a, В. А. Буравец^a, С. П. Ющенко^{a,b}, * А. И. Дикусар^{a,b}

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

^bПриднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 октября, 128, г. Тирасполь

На основе исследований электрохимической активности фракций бор-глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий (фракционирование осуществлялось на основе различия молекулярных масс компонентов раствора), показано, что электроосаждение происходит с образованием сплава с очень малой концентрацией вольфрама (~ 1% ат.) только из фракций с высоким молекулярным весом. Электроосаждения из низкомолекулярной фракции, содержащей хлорид-, бор-глюконат-, вольфрамат-ионы, с примесью кобальта не наблюдается. Установлено, что полученные результаты могут корректно описываться моделью Подлахи-Ландольта индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

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

УДК 541.135 + 546-3

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем сообщении [1] были описаны особенности модифицированной методики гель-фильтрационного (гель-хроматографического) разделения бор-глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий [2–9], которая позволила повысить селективность разделения в сравнении с ранее использованными методиками [10–12]. В результате фракционирования на основе различия молекулярных масс составляющих электролита в исследованном растворе удалось выделить три фракции, каждая из которых может обладать определенными функциями с точки зрения получения покрытия. Применительно к процессам электроосаждения вообще и индуцированному соосаждению металлов группы железа с тугоплавкими металлами в частности (термин, впервые предложенный в [13]) детальное исследование состава электролита – необходимое условие управления процессом получения покрытий, основанное на установлении его механизма. Различные механизмы индуцированного соосаждения можно разделить на две достаточно большие группы в зависимости от ответа на вопрос о месте формирования комплекса (интер-

медиата), из которого происходит электроосаждение сплава: в объеме раствора (см., например, [14]) или на электродной поверхности ([2, 15, 16]).

Фракционирование, осуществленное и описанное в [1], не позволило выделить смешанный бор-глюконатный кобальт-вольфрамовый комплекс, хотя о его существовании можно судить, например, на основе [6], см. также [14]. Результаты, представленные в [1], позволили только классифицировать первую фракцию как бор-глюконатный кобальтовый комплекс, «загрязненный» вольфрамом, вторую – как бор-глюконатный вольфрамовый комплекс, «загрязненный» кобальтом, а третью – как низкомолекулярную смесь хлорид-, бор-глюконат-, вольфрамат-ионов, также «загрязненную» кобальтом. Настоящая работа посвящена исследованию электрохимической активности этих фракций на основе использования циклической вольтамперометрии в сочетании с потенциостатическим электроосаждением и исследованием состава покрытий как из полного электролита, так и из отдельных фракций, полученных в результате гель-фильтрации.

При исследовании электрохимической активности отдельных фракций приходится сталки-

ваться с существенным уменьшением концентрации компонентов по сравнению с их концентрацией в базовом растворе вследствие разбавления при прохождении через колонку, даже при условии последующего концентрирования в роторном испарителе после препаративного разделения. Поэтому первой частью настоящего исследования было потенциостатическое электроосаждение Co-W (и исследование скорости осаждения и состава) покрытий из растворов, содержащих все компоненты базового электролита в том же соотношении, в котором они находятся в исходном электролите, с различной степенью разбавления (концентрирования) L , изменяющейся от 0,2 до 4. Значение $L = 1$ соответствовало концентрациям всех компонентов в базовом электролите (см. [1]), то есть 0,05M CoSO₄ и вольфрамата натрия, 0,55M глюконата натрия, 0,51M NaCl и т.д. Соответственно при $L = 0,2$ все концентрации уменьшались в пять раз и т.д. Исследование концентрированных растворов преследовало также цель определения возможности их практического использования, поскольку базовый электролит обладает относительно низкой работоспособностью вследствие быстрой «вырабатываемости» составляющих [9, 10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все электрохимические измерения проводили в термостатируемой ячейке объемом 50 мл при температуре 80°C с использованием потенциостата PARSTAT2273 и его программного обеспечения PowerSuite V.2.58. В качестве электрода сравнения использовали нас. Ag/AgCl электрод.

Измерения методом циклической вольтамперометрии выполнены на платиновых электродах в атмосфере аргона. В качестве рабочего электрода выступала платиновая проволочка диаметром 0,5 мм, длиной 10 мм и видимой площадью поверхности $1,59 \times 10^{-3}$ дм², а вспомогательным электродом была платиновая пластина размерами 10×10 мм с видимой площадью поверхности 0,02 дм².

Перед каждым измерением проводились очистка электродов и удаление растворенного кислорода. Его удаляли путем барботирования аргона через ячейку в течение 20 минут. Очистку электродов выполняли в растворе азотной кислоты ($\approx 30\%$) с выдержкой при потенциале +1 В до снижения анодного тока ниже $\approx 0,0002$ А с последующим восстановлением поверхности электрода при потенциале -0,2 В в течение 20 секунд.

Развертку потенциала в циклической вольтамперометрии всегда начинали со значения ста-

ционарного потенциала и двигались в катодную область до потенциала - 1,5 В с последующим сканированием в анодную при скорости изменения потенциала 10 мВ/с. Диапазон развертки ограничивался потенциалами от -1,5 до +1 В относительно электрода сравнения. Обычно фиксировали 5–7 циклов, которые в пределах точности измерений совпадали. Ниже приведены циклические вольтамперограммы второго цикла. Определение значений выходов по току и состава полученных осадков выполнялось после электроосаждения при потенциостатическом включении (-0,9 В относительно нас. Ag/AgCl электрода) на медных образцах, покрытых слоем никеля ($\sim 0,5$ мкм), с активной площадью поверхности $3,6 \times 10^{-3}$ дм² без продувки аргона. Остальная поверхность изолирована лаком. Никелирование проводили в течение 60 секунд в растворе NiCl₂·6H₂O (240 г/л) + HCl_{конц.} (80 г/л) при плотности тока 3 А/дм². Применение никелирования было обусловлено тем, что оно является стандартной операцией при получении нанокристаллических Co-W покрытий, преследующей целью исследования их свойств.

Исследование морфологии покрытий, а также элементный анализ слоев выполнены на сканирующем электронном микроскопе SEM JEOL JSM-5410, оснащенным приставкой для EDX анализа.

В работе использованы 5 электролитов разного состава (см. таблицу), полученных путем растворения исходных компонентов (последовательность растворения компонентов, см. [12]) и последующей коррекцией pH до 6,5. В качестве корректоров pH использовался NaOH либо H₂SO₄. С целью установления химических равновесий все электролиты перед началом проведения исследований выдержаны при комнатной температуре более 7 дней.

Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы масса покрытия была не менее 10 мг. На полученных слоях исследовали морфологию покрытия, а также элементный состав (соотношение Co и W в покрытии; легкие элементы, которые могли входить в состав покрытия, не определялись). Состав, а также морфология покрытий, осажденных при - 0,9 В, определялись и для покрытий, полученных из отдельных фракций, после их фракционирования, описанного в [1], а также последующего концентрирования в роторном испарителе. При исследовании электрохимической активности отдельных фракций коррективка pH не проводилась, поскольку получаемые растворы имели значение pH, близкое к 7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, 2, максимальной электрохимической

Таблица. Состав электролитов

Компонент	С, М				
	$L = 0,2$	$L = 0,5$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 4$
CoSO ₄	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
Na ₂ WO ₄	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
H ₃ BO ₃	0,13	0,325	0,65	1,3	2,6
C ₆ H ₁₁ NaO ₇ (D – gluc)	0,078	0,195	0,39	0,78	1,56
NaCl	0,102	0,255	0,51	1,02	2,04

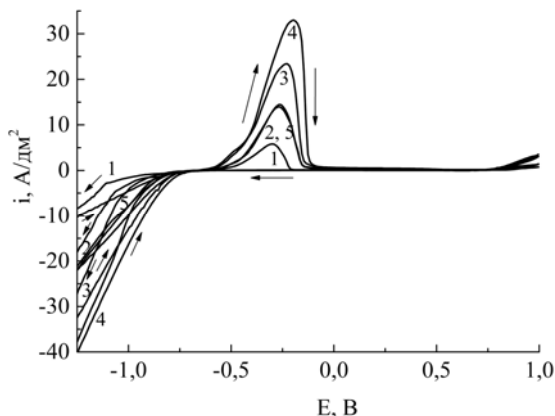


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы бор-глюконатного электролита при различном содержании соли кобальта (вольфрама) в электролите (моль/л): 0,01(1); 0,025(2); 0,05(3); 0,1(4); 0,2(5).

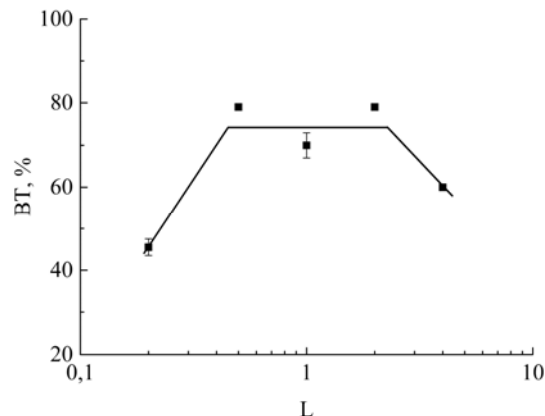


Рис. 2. Зависимость выхода по току электроосаждения сплава от степени разбавления (концентрирования) L . L представляет собой отношение концентрации соли кобальта (вольфрама) в растворе к их концентрации в исходном бор-глюконатном электролите (моль/л 0,05).

активностью из исследованных обладает раствор с $L = 2$, то есть такой, в котором концентрация каждого из компонентов вдвое превышает концентрацию в базовом растворе. Действительно, плотность тока восстановления для этого раствора максимальна (см. катодную ветвь циклической вольтамперограммы, рис. 1), как и выход по току в условиях потенциостатического включения при потенциале $-0,9$ В (79%, рис. 2). Плотность тока восстановления минимальна для наиболее разбавленного раствора (кривая 1, рис. 1). Выход по току при потенциостатическом электроосаждении из этого раствора снижается до $\sim 45\%$ (рис. 2). Следствием подобных особенностей электрохимического поведения было то, что плотность тока пика анодной ветви, а также количество электричества, затраченного на анодное растворение, были максимальными для раствора с $L = 2$ и минимальными для раствора с $L = 0,2$ (рис. 1). Все остальные растворы занимают промежуточное положение с точки зрения их электрохимической активности (рис. 1).

Важно подчеркнуть, что даже для максимально разбавленного раствора концентрация W в покрытии достаточно велика (14,5% ат. при максимальной концентрации $\sim 21\%$ для растворов с $L = 1-4$) (рис. 3). Полученные результаты позволяют заключить, что: а) концентрация компонентов бор-глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий [1, 3–6, 8, 9, 12, 17], может быть суще-

ственно повышена, что представляется крайне важным, учитывая низкую работоспособность этого электролита, обусловленную малой концентрацией сплавоопределяющих компонентов и, как следствие, быструю его «вырабатываемость» (см., например, [9]); б) возможно получение сплава с достаточно высокой концентрацией вольфрама из разбавленных растворов.

При электровосстановлении из отдельных фракций максимальной электрохимической активностью обладает низкомолекулярная фракция III [1], содержащая смесь хлорид-, борглюконат-, вольфрамат-ионы, «загрязненную» кобальтом (рис. 4). Однако в отличие от электровосстановления из других фракций, а также от процесса электроосаждения из базового раствора электровосстановление этого компонента не приводит к получению осадка (рис. 4б).

Компоненты фракций I и II обладают различной электрохимической активностью, большей обладают компоненты фракции I (борглюконатный кобальтовый комплекс, «загрязненный» вольфрамом (см. [1]), рис. 4б). Однако при электроосаждении из этих фракций образуется сплав с крайне низкой концентрацией W в покрытии (рис. 5). Средняя концентрация W в покрытии, полученном из I фракции, была равной $0,74 \pm 0,18$ ат.%, а из II фракции – $1,32 \pm 0,42\%$ (на рис. 5 показаны результаты только одного из 5–6 измерений для каждого из покрытий, осажденных из разных фракций).

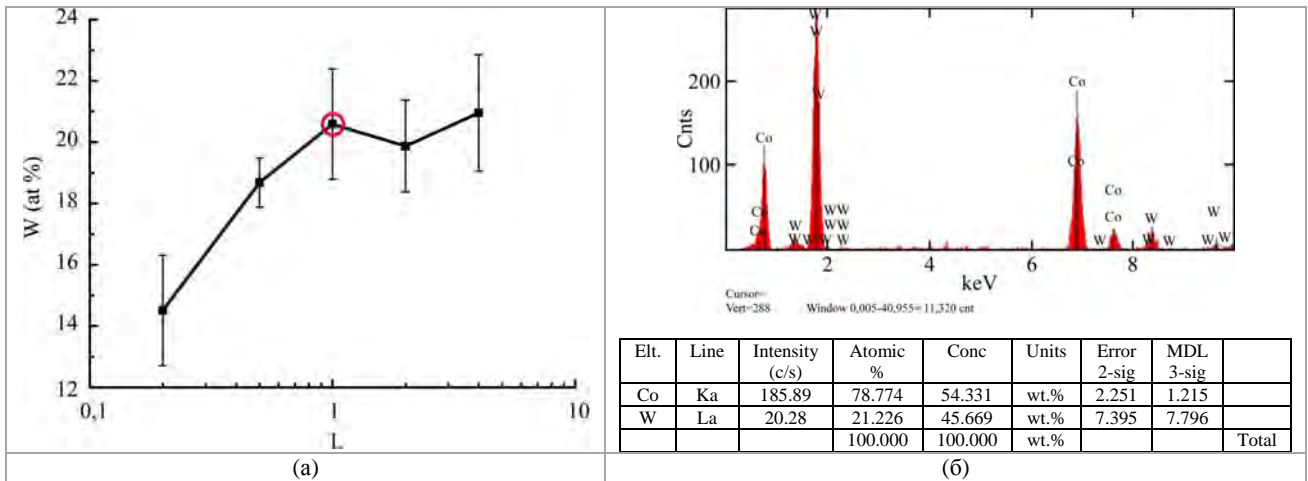


Рис. 3. Зависимость концентрации W в покрытии (ат.%) от степени разбавления (концентрирования) L при $E = -0,9$ В (а) и EDX – спектр покрытия, полученного из основного электролита (б). L представляет собой отношение концентрации соли кобальта (вольфрама) в растворе к их концентрации в исходном борглюконатном электролите (моль/л 0,05).

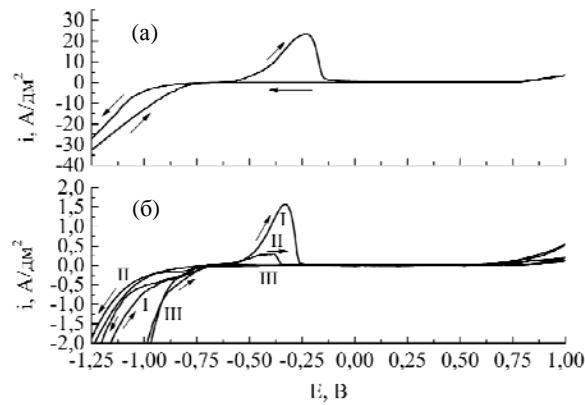


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы основного электролита (а) и фракций I–III (б).

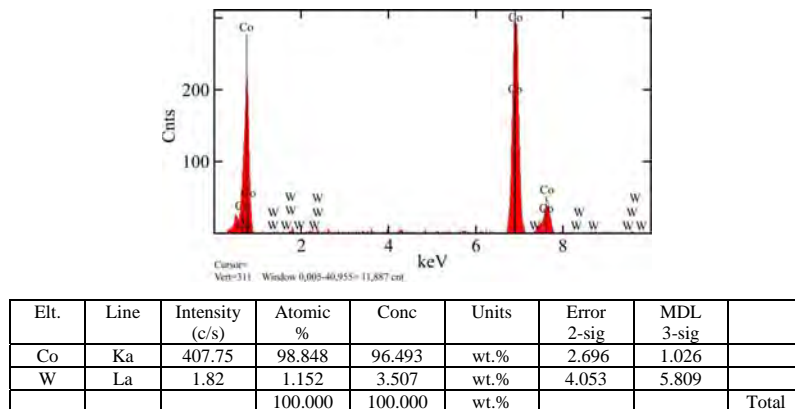
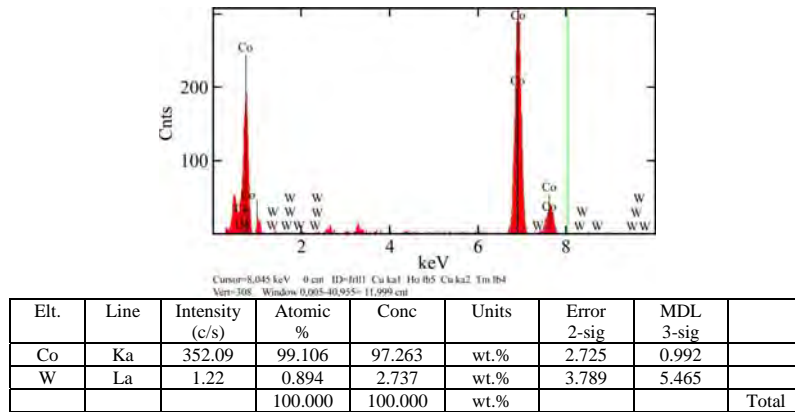
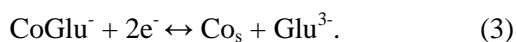
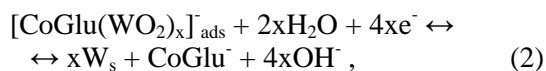
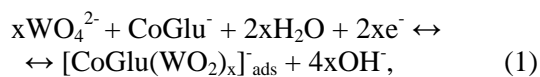


Рис. 5. EDX-спектры покрытий, осажденных при $-0,9$ В из фракций I (а) и II (б).

Объяснение наблюдаемых эффектов, а именно: а) крайне низкой концентрации W в покрытии при осаждении из I и II фракций; б) высокой концентрации Co в покрытии, полученном из II фракции, в которой концентрация W в несколько раз превышает концентрацию кобальта; в) невозможность получения какого-либо покрытия вообще при осаждении из III фракции, несмотря на достаточно высокие плотности катодного тока, достигаемые при потенциале $-0,9$ В (рис. 4), наличие в ее составе соединений Co и W (табл. 2 в [1]) может быть получено при некоторых допущениях, изложенных ниже.

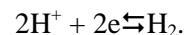
Первое из этих допущений состоит в принятии механизма Подлахи-Ландольта [15, 16] для образования сплава. Применительно к получению Co-W покрытий последовательность стадий электродного процесса выглядит следующим образом:



Последовательность реакций (1)–(3) свидетельствует о том, что глюконатный (бор-глюконатный) комплекс Co играет двойную роль. Во-первых, из него может непосредственно осаждаться Co – реакция (3), а во-вторых, он является катализатором электроосаждения W – реакции (1)–(2). Следует подчеркнуть, что согласно этому механизму нет необходимости в наличии в растворе смешанных Co-W комплексов. Смешанный комплекс (интермедиат) образуется на электродной поверхности в результате электрохимической реакции (1). Очевидно, что для осаждения сплава с достаточно высокой концентрацией W необходима высокая концентрация не только вольфрамового комплекса, но и кобальтового. Этого не наблюдается ни в одной из фракций. В I имеют место избыток кобальта и примесь W, а во II и III – избыток W, а кобальт находится в виде примеси. Очевидно, что при электроосаждении из фракции I осаждение в основном идет по реакции (3) и лишь частично в соответствии с реакциями (1)–(2), следствием чего являются более высокая скорость осаждения (в сравнении с осаждением из фракции II) и малая концентрация W в покрытии ($\sim 0,7$ ат.%). При осаждении из фракции II вследствие низкой концентрации Co в электролите, из которого идет образование сплава, имеет место относительно низкая скорость его восстановления (рис. 4б). Средняя плотность тока электроосаждения из базового электролита, а также из электролитов с $L = 2$ и $L = 4$ при

потенциале $-0,9$ В оказалась равной $\sim 1,5$ А/дм². При разбавлении в 2 и 5 раз она была равной ~ 1 и $0,5$ А/дм² соответственно. В то же время плотность тока электроосаждения из I и II фракции была равной $\sim 0,3$ и $0,15$ А/дм² соответственно.

Несмотря на наличие в электролите (фракция III) и Co, и W, осаждения из него не происходит, очевидно, по той причине, что в условиях катодного процесса при восстановлении из этой фракции идет в основном восстановление органической составляющей раствора. Не исключено, что для получения сплава необходимо высокое перенапряжение, чего не наблюдается в катодном процессе, протекающем при использовании в качестве электролита фракции III. Это может быть основанием для второго допущения применительно не только для объяснения экспериментальных фактов, описанных в настоящей работе, но и процессов индуцированного соосаждения W с металлами группы железа [2, 9], а также меди [18] и серебра [19]. Оно заключается в необходимости при высоком перенапряжении параллельной реакции выделения водорода:



На важную роль процесса выделения водорода при индуцированном соосаждении указывалось неоднократно (см., например, [2], а также приведенную литературу). Результаты настоящей работы могут служить дополнительным основанием необходимости учета этой реакции как важного фактора. Наличие в электролите и Co, и W (а также смешанного Co-W комплекса) не может быть необходимым и достаточным условием образования сплава. Из полученных результатов можно сделать также вывод о роли лиганда в процессе получения сплава. Не исключено, что образование комплекса с высоким молекулярным весом (фракции I и II) приводит к повышению перенапряжения его восстановления (рис. 6), следствием чего является электроосаждение сплава. Низкое перенапряжение восстановления комплекса меньшей молекулярной массы (фракция III) не обеспечивает процесс индуцированного соосаждения.

Объяснение полученных результатов сильным разбавлением электролита при препаративном разделении нельзя считать приемлемым, поскольку даже при пятикратном разбавлении в состав покрытий входило более 14 ат.% W (рис. 3), в отличие от состава покрытий, получаемых в условиях, при которых компоненты электролита, существующие в растворе и содержащиеся преимущественно либо вольфрамовый, либо бор-глюконатный комплекс, разделялись гелем-фильтрацией. (Оценочный расчет степени

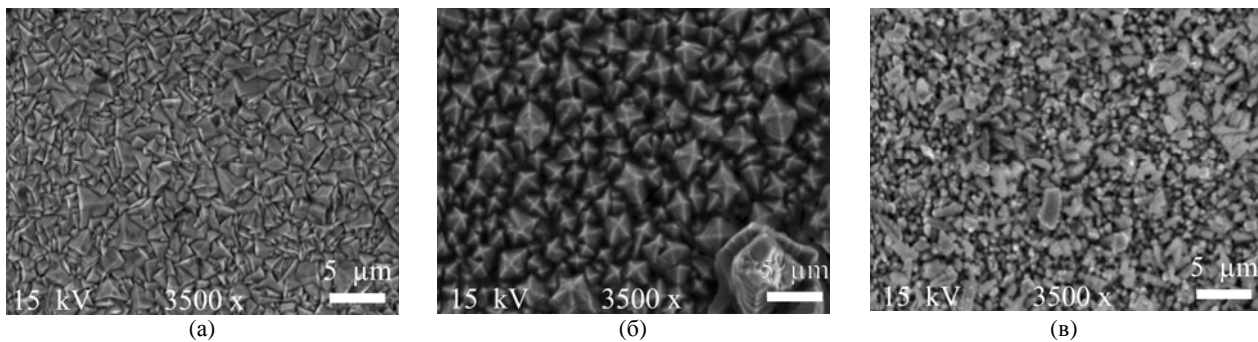


Рис. 6. Морфология покрытий, осажденных при $-0,9$ В из основного электролита (а), фракций I (б) и II (в).

разбавления растворов, используемых при исследовании электрохимической активности составляющих, показывает, что наблюдалось разбавление в 6–7 раз в сравнении с базовым раствором.)

Результаты настоящей работы не подтверждают гипотезу, предложенную в [12], основанную также на данных гель-хроматографического анализа и содержащую предположение, что электроосаждение Co-W сплава происходит из смешанного комплекса, образующегося в растворе. Согласно [1] такой комплекс (с соотношением кобальта и вольфрама в нем, близким к 1:1) не был обнаружен использованным методом, что еще не может служить однозначным доказательством его отсутствия в электролите. Результаты же настоящей работы демонстрируют определяющую роль электродной поверхности в формировании комплекса, из которого происходит осаждение сплава. Доказательством образования интермедиата на электродной поверхности в условиях электрохимического получения сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами могут служить результаты работы [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрохимической активности составляющих, полученных фракционированием бор-гликокатного электролита, используемого для электроосаждения нанокристаллических Co-W покрытий, наглядно демонстрирует, с одной стороны, процесс образования таких покрытий, как процесс индуцированного соосаждения (наличие кобальта в компоненте электролита индуцирует восстановление вольфрама), а с другой – служит основанием принятия гипотезы о роли поверхности в формировании смешанного Co-W комплекса, из которого происходит осаждение, как это следует из механизма Подлахи-Ландольта. Кроме того, наличие в каком-то компоненте электролита и кобальта, и вольфрама не является необходимым и достаточным условием получения сплава. Решающая роль поверхности в образовании сплава одновременно показывает ограниченные возможности попыток выделения

из электролита каких-либо комплексов, служащих прекурсорами получения сплава. Одновременно результаты настоящей работы свидетельствуют о возможности совершенствования бор-гликокатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий посредством концентрирования, что позволит увеличить его работоспособность.

В [21] на примере электроосаждения Co из цитратных растворов показаны возможность полимеризации компонентов электролита и роль этого процесса в формировании покрытий. Использованный в настоящей работе метод гелевой фильтрации может быть эффективным при исследовании и контроле подобных процессов.

Авторы благодарят проф. М. Урген (Стамбульский технический университет) за возможность проведения ряда измерений в рамках программы "Oil & Sugar".

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Белевский С.С., Буравец В.А., Ющенко С.П., Дикусар А.И. ЭОМ, 2016, **52**(4), 38–43.
2. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520.
3. Capel H., Shipway P.H., Harris C.J. *Wear.* 2003, **255**, 917–923.
4. Weston D.P., Shipway P.H., Harris C.J., Cheng M.K. *Wear.* 2009, **267**, 934–943.
5. Weston D.P., Harris S.J., Capel H. et al. *T I Met Finish.* 2010, **88**, 47–56.
6. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H. et al. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
7. Feng-hua Su., Lin C., Huang P. *Appl Surf Sci.* 2012, **258**(17), 6550–6555.
8. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M. et al. *Surf Coat Tech.* 2013, **236**, 75–83.

9. Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И., Силкин С.А. *Известия ВУЗов. Химия и хим. Технология*. 2014, **57**(6), 78–82.
10. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P. et. al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(1), 4–8.
11. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(1), 4–8.
12. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yuchchenko S.P., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014, **50**(1), 9–17.
13. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice*. New York and London: Academic Press, 1963. 658 p.
14. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. In: *Modern Metals of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301.
15. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc*. 1996, **143**, 885–893.
16. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc*. 1996, **143**, 893–899.
17. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntsar N.I., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(3), 228–234.
18. Bacal P., Indyka P., Stojek Z., Donten M. *Electrochem Commun*. 2015, **54**, 28–31.
19. Kola A., Geng X., Podlaha E.J. *Electroanal Chem*. 2016, **761**, 125–130.
20. Sun S., Podlaha E.J. *J Electrochem Soc*. 2014, **161**(6), 362–366.
21. Berkh O., Burstein L., Shscham Y., Gileadi E. *J Electrochem Soc*. 2011, **158**(6), F85–F91.

Поступила 23.04.15

После доработки 03.05.16

Summary

A research tracking an electrochemical activity of the fractions of boron-gluconate electrolyte, used to manufacture nanocrystalline Co-W coatings (the difference between molecular masses of the electrolyte compounds was used for separation) revealed that only the fractions with a high molecular weight result in electrodeposition with traces of a tungsten concentration of ~ 1% at. In case when low molecular mass fractions, containing chloride-, boron-gluconic-tungsten ions with traces of cobalt were used, electrodeposition was not observed. As shown in the study, the obtained results can be correctly described by the Podlaha-Landolt model of the induced co-deposition of iron-group metals.

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