

20. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. -Металлургиздат, 1960.
21. Карпетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. -М.: Наука, 1965.
22. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
23. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. -М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
24. Глестон С. Введение в электрохимию. -М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
25. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
26. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. -1984. 20, № 1. -С. 14—24.
27. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
28. Городынский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
29. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь / Под ред. В.Г. Барьяхтара. -Киев: Наук. думка, 1998. -Т. 2.
30. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Metallurgizdat, 1962.
31. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М.: Metallurgiya, 1970. -Т. 1.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 31.03.2011

УДК 551.138.661.876

Е.И. Болдырев, Е.В. Шмаров, Л.И. Железнова, О.В. Быстрик

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И КОБАЛЬТА

Исследована возможность синтеза композитных материалов электролизом из водных электролитов на основе оксидных соединений хрома и кобальта. Найдены оптимальные условия их получения и максимальная скорость осаждения на различных материалах. Состав композита определен с помощью химического, термогравиметрического и ИК-спектроскопического методов.

ВВЕДЕНИЕ. Композиты являются новыми неорганическими материалами, обладающими функциональными возможностями, расширяющими их применение в различных областях науки и техники. Диапазон применения композитов очень широк: от деталей бытовой техники до конструкций современных лазерных установок, сенсорных систем и катализаторов [1].

Как правило, в композитных материалах (КМ) используют несколько компонентов, на основе свойств которых, их объемной доли, размеров фаз возможно прогнозирование соответствующих свойств [2]. В качестве КМ часто используют оксиды тугоплавких материалов, так как они характеризуются высокой химической стойкостью, стабильностью в широком температурном диапазоне и др. [3]. Свойства композитных материалов зависят также и от метода их получения: нанесение покрытий плазменным напылением, вакуум-

ное и эмиссионное нанесение, электрохимическое осаждение, осаждение из газовой фазы [4].

В данной работе был выбран метод электрохимического осаждения из водных электролитов как наиболее технологичный, позволяющий получать КМ воспроизводимого состава, что является его существенным преимуществом. Плотность тока и величина потенциала позволяют сравнительно легко регулировать состав получаемых композитных материалов.

Цель данной работы — создание нового КМ на основе оксидных соединений хрома и кобальта, а также определение состава полученного материала. Для этого нами использованы основные положения теории бифункциональной электрохимической системы, на основании которых можно синтезировать электролизом водных растворов соединения оксидного характера неполного восстановления [5].

© Е.И. Болдырев, Е.В. Шмаров, Л.И. Железнова, О.В. Быстрик, 2011

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Композитные материалы на основе оксидных соединений хрома и кобальта получали из электролита, содержащего, г·л⁻¹: CrO₃ — 300; HF — 0.2–0.4; CoCO₃ — 0.01–0.03. Для того, чтобы не вводить в водный электролит другие лиганды (кроме F⁻ в виде фтористоводородной кислоты), использовали углекислую соль кобальта, анион которой удалялся из раствора в виде диоксида углерода. Карбонат кобальта готовили по методике, описанной в работе [6].

Условия электролиза: температура 18–25 °С, катодная плотность тока 25 А·дм⁻². Материалом катода являлись: сталь марки 1Х18Н10Т, никель, медь и платина. После электролиза осадок тщательно промывали, высушивали на воздухе и механически отделяли от катода. Содержание хрома и кобальта в полученном осадке определяли атомно-абсорбционным методом.

Термогравиметрический анализ был выполнен на оборудовании МОМ-Будапешт с Al₂O₃-эталоном. Навеска составляла 145 мг, скорость нагрева 5 °С/мин, температурный интервал 18–600 °С. Чувствительность гальванометров ДТГ — 1/10, ДТА — 1/3. ИК-спектроскопическое исследование оксидных соединений хрома и кобальта выполняли на Фурье-спектрофотометре ФСМ-1201 в области 500–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В процессе электролиза были получены плотные черные покрытия, характеризующиеся хорошей адгезией с материалом основы для всех вышеприведенных металлов. В основе метода получения КМ лежит принцип саморегулирования соотношения скоростей электрохимических и химических реакций на границах электрод—пленка и пленка—электролит. На границе раздела пленка—электролит происходит формирование самой пленки за счет восстановления ионов разряжающегося металла или растворения самого металла до промежуточной степени окисления, а на границе электрод—пленка — расщепление вещества пленки за счет дальнейшего восстановления его до низших валентных форм, вплоть до металла. С помощью физико-химических методов (термогравиметрии и ИК-спектроскопии) установлено, что синтезированное таким образом соединение является оксидно-гидроксидным [5].

Предварительными опытами были определены условия совместного осаждения оксидных соединений хрома и кобальта. Для установления за-

висимости содержания кобальта от состава электролита и условий электролиза была проведена оптимизация условий синтеза КМ. Как известно [7], материал основы играет важную роль при получении электрохимических осадков. Было исследовано влияние материала основы на количество осаждающегося кобальта. Результаты приведены на рис. 1, а. Из них следует, что на стали и никеле наблюдается максимальное количество кобальта в композите, а на подложке из платины были об-

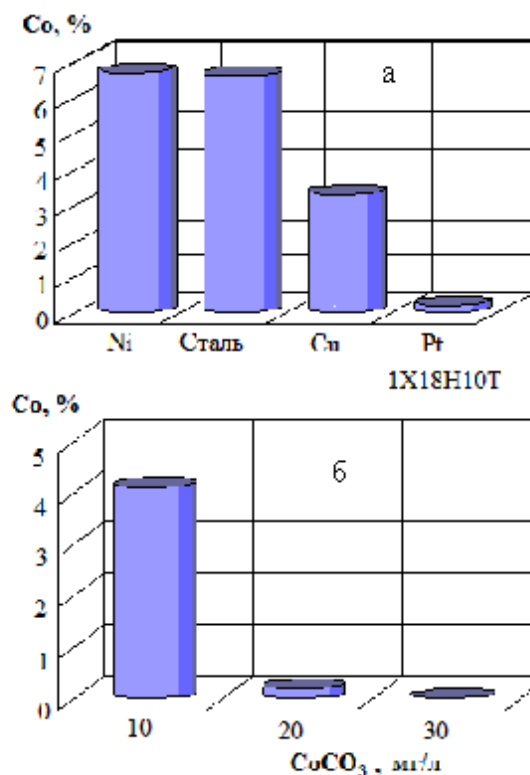


Рис. 1. Содержание кобальта в осадке в зависимости от применяемого материала основы (а) и количества вводимого карбоната кобальта (б).

наружены лишь его следы. Исследовано влияние концентрации ионов кобальта в электролите на его количество в полученном композитном материале (рис. 1, б). Из рисунка видно, что увеличение концентрации ионов кобальта в электролите приводит к снижению его содержания в КМ, осаждаемом на катоде из стали.

Процесс совместного осаждения, естественно, зависит от применяемой плотности тока при электролизе. В связи с этим было исследовано влияние плотности тока на количество кобальта в осадке. Результаты представлены ниже:

$i, \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$	15	25	40	60	80	100
Со, %	5.5	7.3	4.3	2.4	1.5	0.5

Увеличение плотности тока от 15 до 25 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ приводит к максимальному количеству кобальта в осадке — 7.3 %, а дальнейшее ее возрастание при осаждении ведет к снижению содержания кобальта.

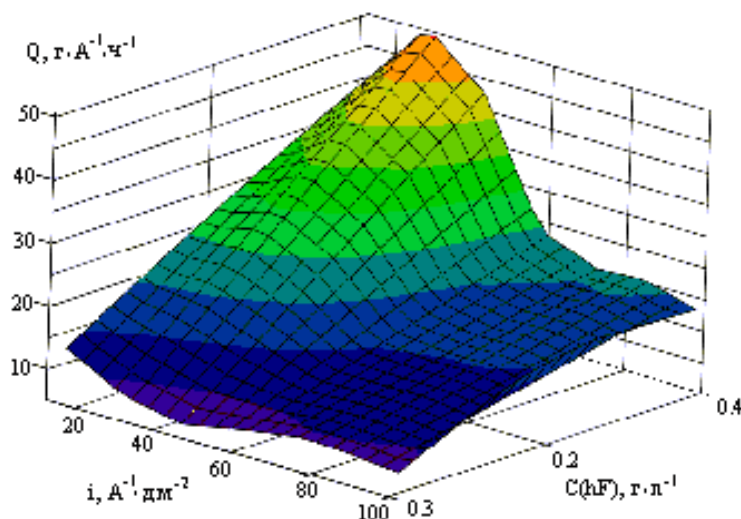


Рис. 2. Зависимость привеса продукта от плотности тока и концентрации плавиковой кислоты в электролите.

Далее оптимизацию проводили при помощи исследования трехмерной зависимости — привеса продукта ($Q, \text{г} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) от плотности тока ($i, \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$) и концентрации HF в электролите ($C(\text{HF}), \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$). Согласно полученной зависимости (рис. 2) было установлено, что максимальный привес продукта с наивысшим содержанием кобальта можно полу-

чить из электролита состава, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: CrO_3 — 200, HF — 0.4, CoCO_3 — 0.01 при плотности тока $30 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ на стальной или никелевой подложке.

Состав композиционного материала исследовали с помощью ИК-спектроскопического и термогравиметрического методов анализа.

Термогравиметрический метод исследования позволил получить более детальную информацию о составе КМ, в частности, о соержании в нем различных видов воды и OH^- -групп. Общее количество воды и OH^- -групп оценивали, исходя из потери веса в температурном интервале 18—600 °C. На термограмме (рис. 3) образца композитного материала наблюдаются три эндозффекта: первый при 100—160 °C связан с потерей воды, второй эндозффект связан с окончательным удалением остатков воды в диапазоне температур 260—310 °C. Дальнейшее нагревание образца приводит к появлению эндозффекта в температурном интервале 370—400 °C, что можно объяснить полным удалением гидроксидных групп. Таким образом, общая потеря массы составляет 9 %, из которых 6.2 % соответствуют потере воды и 2.8 % — OH^- -групп. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению экзозффекта при 500 °C и увеличению веса образца, что обусловлено его окислением воздухом и перестройкой кристаллической структуры.

Данные ИК-спектров (рис. 4) согласуются с результатами термогравиметрии. Анализ ИК-спектров композитного материала, синтезированного

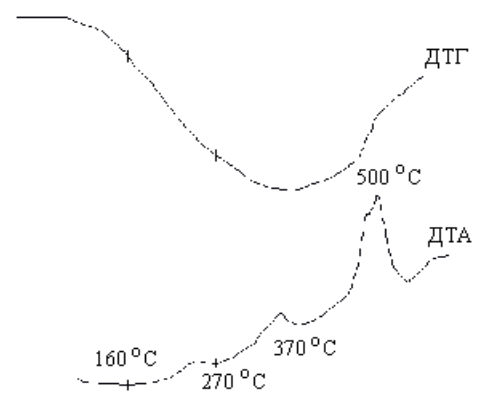


Рис. 3. Термогравиметрические кривые синтезированного композитного материала.

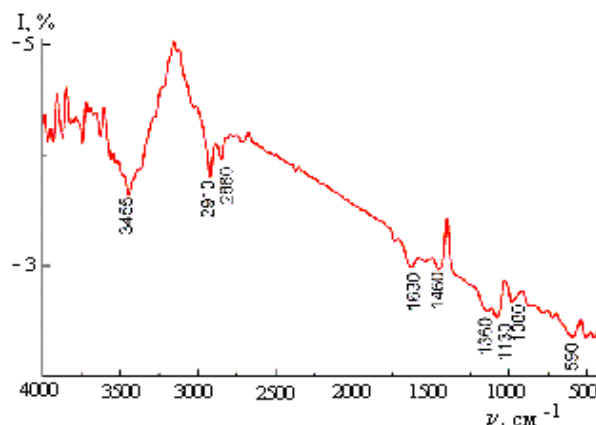


Рис. 4. ИК-спектры синтезированного композитного материала.

электрохимическим методом, показал наличие молекул воды и гидроксогрупп, имеющих различную природу связи.

Широкая интенсивная полоса поглощения в области $3400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ соответствует $\nu_{\text{H}_2\text{O}(\text{OH})}$ кристаллизационно и химически связанных молекул воды. Полосы при 1600 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям OH^- -групп и химически связанных молекул воды. О наличии гидроксидных групп можно судить по полосе поглощения деформационных колебаний ниже 1200 см^{-1} (на наших спектрах эта полоса наблюдается при 1080 см^{-1}). В низкочастотной области колебаний проявляются полосы, характерные для связи металл—кислород при $660\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Определены условия получения нового композитного материала на основе продуктов неполного восстановления (оксидо-гидроксидных соединений хрома и кобальта), полученного из водного электролита методом электросинтеза. Проведена оптимизация состава электролита и установлены условия получения максимальной массы продукта, содержащего наибольшее количество кобальта, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$: CrO_3 — 300, HF — 0.2, CoSO_3 — 0.01 при плотности тока $30\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ на стальной основе. Продукт является оводненным композиционным материалом, в котором содержится 6.2 % воды и 2.8 % гидроксидных групп, что подтверждается физико-химическими анализами — термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Досліджено можливість отримання композитних матеріалів електролізом водних розчинів електролітів на основі оксидних сполук хрому та кобальту. Знайдено оптимальні умови їх синтезу та максимальну швидкість осадження на різних матеріалах. Встановлено склад композитного матеріалу за допомогою хімічного, термогравіметричного та ІЧ-спектроскопічного методів.

SUMMARY. We have studied the possibility of producing composite materials by electrolysis of aqueous electrolytes on the base of chromium and cobalt oxide compounds. Optimum conditions for their obtaining are developed and the maximum rate of deposition on different materials is found. The constituents of the composite material are determined with the help of chemical and IR-spectroscopic techniques.

1. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. -М.: Техносфера, 2004.
2. Чвалун С.Н. // Природа. -2000. № 7. -С 39—42.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М.: Физматлит, 2005.
4. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Новоторцев В.М. // Успехи химии. -2010. -79, № 8. -С. 758— 779.
5. Иванова Н.Д., Иванов С.В. // Там же. -1993. -62, № 10. -С. 963—974.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
7. Иванова Н.Д., Тараненко Н.И., Квятковская Г.А. и др. // Технология и организация производства. -1975. -№ 8. -С. 59—63.

Поступила 03.02.2011