

УДК 544.6.018
ББК 24.57

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Pt И Au ИЗ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ELECTRODEPOSITION OF COPPER ON Pt AND Au SINGLE CRYSTALS FROM DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Зайцев О.И., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р.³, Руднев А.В.¹
Zaytsev O.I., Molodkina E.B., Ehrenburg M.R.,¹ Rudnev A.V.¹

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук (Россия, г. Москва)

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (Russia, Moscow)

Аннотация: Электроосаждение металлов из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) весьма привлекательно благодаря уникальным свойствам и дешевизне таких растворителей, позволяющим рассматривать их в качестве замены водным растворам. Осаждение меди – хороший модельный процесс для изучения нуклеации и роста осадка в ГЭР. В настоящей работе изучено электроосаждение меди из раствора ГЭР на основе холинхлорида и этиленгликоля (ethaline) на монокристаллические электроды Pt(111) и Au(111).

Abstract: Electrodeposition of metals from the deep eutectic solvents (DES) is very attractive due to their unique properties and cheapness, which allows considering such solvents as a replacement for aqueous solutions. Copper deposition is a good model process for studying the metal deposit nucleation and growth in DESs. Here we discuss Cu electrodeposition from DESs based on choline chloride and ethylene glycol (ethaline) onto single crystal Pt(111) and Au(111) electrodes.

Ключевые слова: монокристаллы, электрохимическое осаждение Cu, нуклеация, UPD, глубокие эвтектические растворители.

Key words: single crystals, Cu electrodeposition, nucleation, UPD, deep eutectic solvents.

Введение

Электроосаждение металлов из ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) уже второе десятилетие привлекает большое внимание исследователей [1,2] благодаря их уникальным свойствам, таким как химическая, термическая и электрохимическая стабильность, низкая летучесть и высокая ионная проводимость. Глубокие эвтектические растворители третьего типа (смесь четвертичных аммониевых солей с донорами водородных связей (ДВС)) обладают также такими преимуществами, как простота синтеза, низкая токсичность и биоразлагаемость. Начальные стадии осаждения меди из водных растворов (осаждение при недонапряжении (UPD) и перенапряжении (OPD)) хорошо изучены. Таким образом, электрохимическое осаждение меди – хороший модельный процесс для изучения нуклеации и роста осадка в ГЭР. Следует отметить, что хотя имеются некоторые данные относительно возможности UPD меди в ГЭР [3] на монокристаллах золота, работы по исследованию UPD меди на монокристаллах платины в ГЭР в литературе отсутствуют. В этой работе исследовано осаждение меди из ГЭР на основе холинхлорида и этиленгликоля (ethaline) на монокристаллических электродах Au(111) и Pt(111), а также на поликристаллическом платиновом электроде, Pt(poly).

Методическая часть

Перед экспериментом холинхлорид дополнительно сушили при повышенной температуре (80–100°C). Для приготовления ethaline смешивали холинхлорид с этиленгликолем в мольном отношении 1:2 (Рис. 1). Осаждение меди изучали в растворе ГЭР, содержащем CuCl (Alfa Aesar, 99.999%). Взвешивание реактивов и приготовление растворов

³ Авторы для переписки/Corresponding authors: mehrenburg@phyche.ac.ru; rudnev@phyche.ac.ru.

осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере аргона. По данным титрования по Карлу Фишеру количество воды в приготовленных растворах не превышало 1000 ppm.

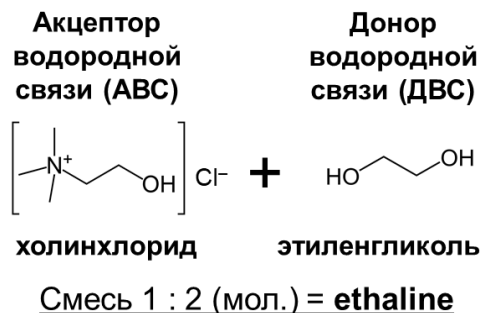


Рис. 1. Структурные формулы исходных соединений и состав ethaline.

Для электрохимических измерений применяли специально изготовленную герметичную стеклянную ячейку с одним отделением (объем ИЖ в ячейке 1.8 мл). Перед работой ячейку в разобранном виде обрабатывали горячей 25% HNO_3 с последующим кипячением и промыванием в воде Milli-Q. Далее все части ячейки сушили при 105 °С. Ячейку собирали в горячем состоянии и заполняли ИЖ в перчаточном боксе в атмосфере азота. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую фольгу. В качестве электрода сравнения применяли герметичный Ag/AgCl электрод сравнения (Edaq). До измерений сквозь ИЖ продували аргон, во время измерений аргон продували над раствором. Для работы использовали монокристаллы $\text{Pt}(111)$ и $\text{Au}(111)$, изготовленные по методу Клавилье [4]. Электроды отжигали в пламени горелки, а затем охлаждали в потоке Ar . Далее электрод вносили в ячейку и формировали мениск при потенциале, при котором отсутствовали фарадеевские реакции. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и потенциостатические транзиенты тока получали при помощи потенциостата и программного обеспечения, разработанных в ИФХЭ РАН.

Результаты

Одна из наиболее важных задач при изучении поведения электродов в новой среде заключается в определении электрохимического окна системы, т.е. диапазона потенциалов, в котором стабильны как электроды, так и раствор электролита. Мы исследовали электрохимические окна для указанных трех типов электродов ($\text{Pt}(\text{poly})$, $\text{Pt}(111)$ и $\text{Au}(111)$) в растворах ethaline без добавления солей меди. В случае платины как анодные, так и катодные потенциалы разложения ГЭР практически не зависят от структуры поверхности электрода. В случае $\text{Au}(111)$ катодный предел электрохимического окна в ethaline выше, чем для платины. В то же время, анодный предел определяется началом растворения золота (около 0.4 В).

На рис. 2 показаны характерные ЦВА на платиновых и золотом электродах в растворе ethaline + 10 mM CuCl . На ЦВА наблюдаются два катодных пика, соответствующих восстановлению Cu(II) до Cu(I) и Cu(I) до Cu(0) и два анодных, соответствующих обратным процессам (см. обозначения на Рис. 2а). Имеется явное различие в форме ЦВА на $\text{Pt}(111)$ и поликристаллической Pt (рис. 2а, жирная и тонкая кривые, соответственно). В случае $\text{Pt}(111)$ на ЦВА присутствуют дополнительные катодные (K1, K2) и анодные (A1, A2) пики. Такие пики отсутствуют на кривых в ГЭР, не содержащем ионы меди. Острая форма пика A1 характерна для фазовых переходов в адсорбционном слое на поверхностях монокристаллических электродов. Таким образом, данные пики можно приписать адсорбции меди (UPD Cu) на террасах (111). Такие небольшие характерные пики также наблюдаются на ЦВА $\text{Au}(111)$ (рис. 2б, вставка, указаны стрелками). Анализ ЦВА в узком диапазоне потенциалов показал, что общий заряд дополнительных пиков A1 и A2 в случае $\text{Pt}(111)$ примерно соответствует заряду растворения полного монослоя адатомов Cu при условии, что Cu_{ad} окисляется до Cu(I) . Это отличается от UPD Cu в водных растворах, где конечным продуктом электроокисления адатомов меди являются ионы Cu(II) .

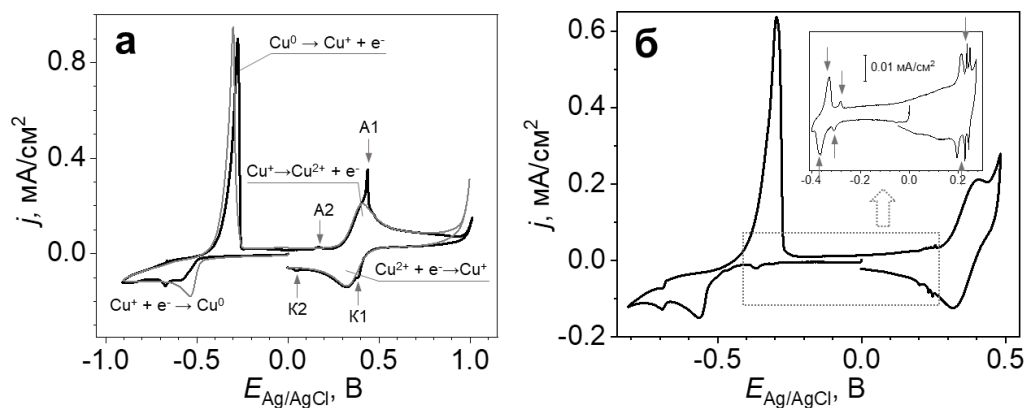


Рис. 2. ЦВА в ethaline + 10 mM CuCl: (а) на Pt(111) (жирная кривая) и Pt(poly) (тонкая кривая); (б) на Au(111). На вставке показана ЦВА в том же растворе на Au(111) в узком диапазоне потенциалов. Скорость развертки 0.01 В с^{-1} .

Были также посчитаны коэффициенты диффузии меди на основании уравнения Рэндлса-Шевчика для различных концентраций Cu(I): $2.8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для 10 mM CuCl и $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для 100 mM CuCl. Увеличение концентрации ионов Cu(I) приводит к заметному снижению скорости их диффузии за счет увеличения вязкости раствора.

Выводы

Было изучено электроосаждение меди из растворов ethaline, содержащих Cu(I). Сравнение ЦВА Pt(111), Pt(poly) и Au(111), полученных в растворах ethaline без добавок и с добавкой соли Cu(I), показало наличие процесса UPD меди, протекающего на террасах (111). Причем, на Pt(111), по-видимому, образуется полный монослой адатомов Cu, а их окислительное растворение происходит до ионов Cu(I). Определены также значения вязкости растворов и коэффициентов диффузии ионов меди в ethaline для различных концентраций меди.

Благодарности. Работы выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список использованной литературы

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.* 2014; 114: 11060-11082.
2. Rudnev A.V. Electrodeposition of Lanthanides from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents, *Russ. Chem. Rev.* 2020; 89: 1463-1482.
4. Sebastian P., Gomez E., Climent V., Feliu J.M. Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: New insights, *Electrochem. Commun.* 2017; 78: 51-55.
5. Clavilier J. Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental, and Applications. Ed. A. Wieckowski, N.Y.: Marcel Dekker, Inc. 1999. P. 231.