УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ COPPER ELECTRODEPOSITION FROM IONIC LIQUIDS

Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б., Руднев, А.В. M.R. Ehrenburg, E.B. Molodkina, A.V. Rudnev

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия, г. Москва) Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, (Moscow, Russia)

Аннотация. Исследовано электроосаждение меди на поверхность монокристаллического электрода Au(111) из раствора хлорида меди (I) в ионной жидкости, 1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид [BMP][DCA]. В работе использовались электрохимические методы, а также in situ сканирующая туннельная микроскопия и ех situ атомно-силовая микроскопия.

Введение

В настоящее время электроосаждению металлов из ионных жидкостей (ИЖ) уделяется большое внимание. ИЖ отличаются уникальными физико-химическими свойствами, такими как химическая, термическая и электрохимическая стабильность, нелетучесть, высокая ионная проводимость [1]. Поэтому ИЖ являются хорошей альтернативой для замены токсичных и экологически вредных водных растворов электролитов, используемых в настоящее время. Несмотря на значительный интерес к подобной альтернативе, фундаментальные знания о процессе электроосаждения металлов из ИЖ скудны. Начальные стадии электроосаждения меди из водных растворов (underpotential deposition, нуклеация и рост осадка) достаточно тщательно изучены [2], поэтому медь/ИЖ представляет собой хорошую модельную систему для изучения особенностей нуклеации и роста осадка меди в ИЖ. Растворимость солей меди, например, хлорида, варьируется от состава ИЖ (в особенности от типа аниона ИЖ). Так, CuCl слабо растворим в имидазолиевых ИЖ с анионом [TFSI]⁻. Хорошая растворимость CuCl достигается в ИЖ на основе дицианамидного аниона [DCA]⁻. Кроме того, обычно ИЖ с дицианамидным анионом обладают сравнительно низкой вязкостью [3].

В данной работе мы изучили особенности нуклеации меди из раствора 10 мМ CuCl в ИЖ [BMP][DCA] (1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид) на монокристаллическом электроде Au(111). С помощью in situ сканирующей туннельной микроскопии (CTM) мы визуализировали процесс нуклеации меди, в то время как ех situ атомно-силовая микроскопия (ACM) позволила нам охарактеризовать осадки, полученные в ходе длительной поляризации электрода при выбранных потенциалах осаждения.

Методическая часть

Перед экспериментом раствор ИЖ [BMP][DCA] (Solvionic, 99.5%) + 10 mM CuCl (Alfa Aesar, 99.999%) сушили путем отгонки воды в вакууме при повышенной температуре (60–80°С). Взвешивание реактивов и приготовление растворов осуществляли в перчаточном боксе в атмосфере азота. Анализ методом ¹Н ЯМР показал содержание воды менее 200 ppm в исходных ионных жидкостях, а также в растворах на основе этих ионных жидкостей и безводных солей металлов.

Измерения методом in situ сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) осуществляли с применением микроскопа Keysight 6500 (Keysight) и PicoSPM (Molecular Imaging) в стеклянной камере, заполненной аргоном. Жидкостную ячейку помещали поверх дискового монокристаллического электрода Au(111) (10 мм в диаметре и ~2 мм толщиной) с изолирующим кольцом; в качестве противоэлектрода и квазиэлектрода сравнения использовали Pt и Cu проволоку, соответственно. Иглы для измерений СТМ изготавливали из Pt/Ir проволоки (70:30%, диаметр 0.25 мм) и изолировали при помощи полиэтилена.

Измерения методом ex situ атомно-силовой микроскопии (ACM) осуществляли с использованием атомного силового микроскопа Solver Pro (НТ-МДТ, Россия) в режиме полуконтакта (tapping mode). Для каждого образца проводили измерения не менее чем на трех различных участках. Все данные СТМ и АСМ обрабатывали при помощи программного пакета WSxM [4].

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% HNO₃ 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 монокристалл Au(111), изготовленный по методу Клавилье [5]. 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

На Рис. 1 показаны ЦВА Au(111), полученные в растворе [BMP][DCA] + 10 мМ CuCl. В узком диапазоне потенциалов, от -0.6 до 0.1 В, ЦВА достаточно стабильна, и на ней имеется несколько небольших острых пиков, вероятно, соответствующих изменениям в адсорбционном слое. Термальная или электрохимически-индуцированная реконструкция Au(111) не наблюдалась во всем диапазоне потенциалов на in situ CTM-изображениях (см., например, Рис. 2a). Отметим также, что острые пики исчезают по мере циклирования потенциала в узком диапазоне. Вероятно, это связано с разупорядочиванием адсорбционного слоя. При изменении потенциала с -0.20 В до -0.40 В на CTM-изображении видно образование множества мелких островков с повышенным контрастом (Рис. 2a,б), что, вероятно, связано с изменениями в адсорбционном слое.



Рисунок 1 – ЦВА Au(111) в растворе 10 мМ CuCl в [ВМР][DCА], полученные в разных диапазонах потенциалов, скорость развертки 10 мВ/с.

В широком диапазоне потенциалов (Рис. 1) отмечены катодная волна при потенциалах <-0.80 В и анодный пик приблизительно при -0.60 В. Как следует из сравнения с ЦВА ИЖ в отсутствие ионов металла, катодная волна связана с восстановлением ионов меди и образованием осадка, который растворяется на обратном скане. По данным in situ CTM при -1.00 В на поверхности Au(111) образуется плотный слой мелкокристаллического осадка с размером зерен 10–15 нм (Рис. 2в). Осадок растворяется при смещении потенциала до -0.40

В (Рис. 2г). При осаждении при более отрицательном потенциале, -1.10 В, размер зерен уменьшается (Рис. 2д). После растворения осадка СТМ-изображение терасс Au(111) становится более шумным (Рис. 2г и 2е). Кроме того, если задать потенциал -0.80 В (близко к началу осаждения меди), то видно, как СТМ-изображение становится шумным, края террас становятся нечеткими, и даже обратное возвращение потенциала к -0.20 В не приводит к восстановлению прежней поверхности (Рис. 3). Возможной причиной наблюдаемых явлений является образование поверхности сплава меди с золотом, который стабилен в более широком диапазоне потенциалов, чем медь. Еще одно объяснение заключается в образовании нерастворимых в ИЖ соединений с ионами меди (возможно, гидроксида меди в присутствии остаточной воды).



Рисунок 2 – In situ CTM-изображение размером 200х200 нм² при потенциале (a) –0.20 В; (б) –0.40 В; (в) –1.00 В; (г) –0.40 В, (д) –1.10 В; (е) –0.40 В.



Рисунок 3 – In situ CTM-изображение размером 200х200 нм² при потенциале (а) –0.30 В, (б) –0.80 В; (в) –0.80 В; (г) –0.20 В.



Рисунок 4 – (а) Потенциостатические транзиенты тока Au(111) в растворе 10 мМ CuCl в [BMP][DCA] при –0.88 В. На вставке вольтамперограмма растворения меди после 100 сек осаждения при –0.88 В (транзиент тока - пунктирная кривая), скорость развертки 10 мВ/с. (б-345

г) Ex situ ACM-изображения осадка, полученного при потенциале –0.88 В в течение 98 сек (транзиент тока – сплошная кривая на (а)).

Данные СТМ согласуются с ех situ результатами АСМ. Как видно из Рис. 4а, два потенциостатических транзиента тока при -0.88 В практически идентичны, что говорит о воспроизводимости измерений. На транзиентах отсутствует пик, характерный для роста отдельных кристаллитов, и форма транзиентов соответствует формированию сплошного осадка уже в первые секунды осаждения [6]. При растворении осадка, полученного потенциостатически, на вольтамперограмме также наблюдается анодный пик (вставка на Рис. 1а). АСМ-изображения в полном согласии с СТМ демонстрируют сплошной относительно гладкий осадок, состоящий из мелких кристаллитов (Рис. 46-г).

Суммируя результаты по осаждению меди, отметим, что на Au(111) зарождение осадка происходит на нереконструированной поверхности в результате одноэлектронного восстановления Cu(I) (обратимая реакция $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$ имеет место при существенно более положительных потенциалах). Получаемый осадок состоит из множества мелких кристаллитов и является сплошным даже при низких перенапряжениях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00602) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список используемой литературы

1. M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, Chem. Rev., 114 (2014) 2978-3036.

2. A.I. Danilov, E. B. Molodkina, A. V. Rudnev, Y. M. Polukarov and J. M. Feliu, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5032-5043.

3. P.J. Carvalho, T. Regueira, L.M.N.B.F. Santos, J. Fernandez, J.A.P. Coutinho, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 645e652.

4. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78 (2007) 013705-013708.

5. J. Clavilier, in Interfacial Electrochemistry: Theory, Experimental, and Applications, ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 231-248.

6. E. B. Molodkina, M. R. Ehrenburg, P. Broekmann and A. V. Rudnev, Electrochim. Acta, 299 (2019) 320-329.