

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ
ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДАЭ. Д. Урсов¹, М. С. Кондратенко^{1,*}, М. О. Галлямов^{1,2}

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 30.09.2019 г.

Поступило 03.10.2019 г.

Впервые исследовано электроосаждение платины из сверхкритического электролита на основе диоксида углерода с добавлением ацетонитрила в качестве соразтворителя и соли тетрабутиламмония тетрафторбората. В качестве прекурсора используется диметил(1,5-циклооктадиен)платина. Установлено, что в результате потенциостатического электроосаждения формируется не сплошная плёнка, а агломераты плотноупакованных наночастиц платины.

Ключевые слова: сверхкритический электролит, электроосаждение, диоксид углерода, диметил(1,5-циклооктадиен)платина, платина.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524896606-610>

Электроосаждение плёнок металлов в сверхкритическом электролите является сравнительно новым и малоизученным направлением [1]. Более высокие коэффициенты диффузии в сверхкритических средах в сравнении с обычными жидкими растворителями позволяют существенно ускорить массоперенос, а высокая проникающая способность и отсутствие обусловленных поверхностным натяжением капиллярных эффектов — получать однородные покрытия даже в самых малых порах подложек со сложной геометрией поверхности. Так, ранее была показана возможность успешного электроосаждения меди и серебра в сверхкритических электролитах [2, 3]. Показана возможность управляемого получения нанопроводов из различных материалов с помощью использования наноструктурированных шаблонов путём такого электроосаждения [4–8]. Таким образом, мы ожидаем, что использование новых типов прекурсоров позволит развить данный подход и получить новые перспективные материалы посредством электроосаждения в сверхкритическом растворителе.

В настоящей работе изучается принципиальная возможность получения электрохимических осадков платины в сверхкритическом (СК) электролите на основе диоксида углерода. В качестве прекурсора платины было выбрано следующее соединение:

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*

Российской Академии наук, Москва

*E-mail: kondratenko@polly.phys.msu.ru

диметил(1,5-циклооктадиен)платина, обладающее сравнительно высокой растворимостью в СК CO₂ (~4,76 · 10⁻² моль/л при температуре 343 К и давлении 276 атм [9]). Так, ранее нашей группой было показано, что путём осаждения данного прекурсора в сверхкритическом диоксиде углерода и его последующего термического разложения возможно получать монодисперсные наночастицы платины на углеродных подложках различной природы, которые демонстрируют высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода в условиях работы топливного элемента [9].

Эксперименты по электроосаждению проводили в двухэлектродной ячейке высокого давления объёмом 10 мл, изготовленной из нержавеющей стали. В качестве подложки и рабочего электрода был выбран электрод из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) прямоугольной формы размерами около 2 × 4 мм (площадь 0,16 см²). В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали корпус самой ячейки. В качестве электролита использовали сверхкритический диоксид углерода с добавлением ацетонитрила в качестве соразтворителя с предварительно растворённой в нём солью (тетрабутиламмония тетрафторбората (ТБАТФБ)). Изучение фазового поведения электролита при добавлении в него прекурсора платины показало, что при давлении выше 500 атм и температуре выше 343 К четырёхкомпонентная система следующего состава: 16 мМ ТБАТФБ, 2,3 М ацетонитрила, 14,4 мМ диметил(1,5-циклооктадиен)платины в диоксиде углерода — образует одну гомогенную сверхкритическую фазу.

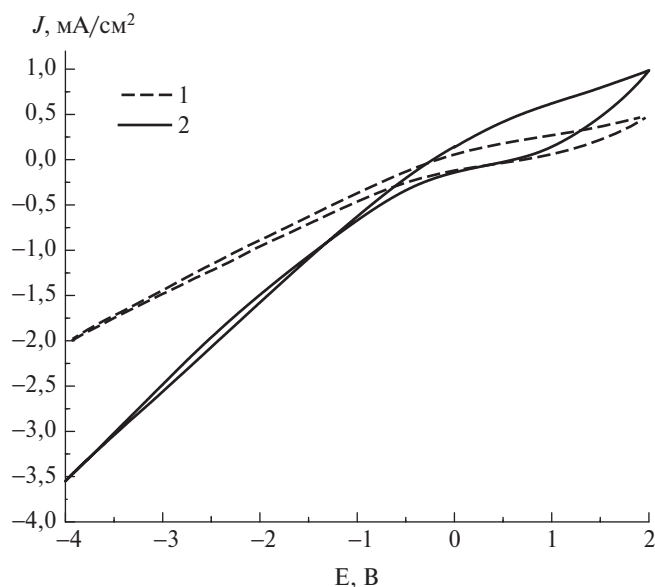


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы рабочего электрода из ВОПГ в фоновом сверхкритическом электролите (16 мМ ТБАТФБ, 2,3 М ацетонитрила в диоксиде углерода) и в электролите, содержащем 14,4 мМ прекурсора платины (циклооктадиендиметил платина). Пунктиром и сплошной линией показаны кривые, полученные в отсутствие и в присутствии прекурсора соответственно. Температура 353 К, давление 530 атм. Скорость развёртки потенциала 100 мВ/с.

Эксперименты по электроосаждению производили в потенциостатическом режиме при потенциале рабочего электрода $-3,5$ В относительно проти-

воэлектрода. Как видно из циклических вольтамперограмм на рис. 1, при данных значениях потенциала ток, обусловленный восстановлением прекурсора платины, уже существенно отличается от фонового (разница составляет около $1,2$ mA/cm^2). Высокие значения фонового тока в данном случае могут быть обусловлены восстановлением диоксида углерода до монооксида или до оксалат-анионов, что было описано ранее в работе [10].

На временных зависимостях тока при потенциостатическом осаждении (рис. 2) наблюдаются явные пики, ток восстановления растёт и затем падает. Такое поведение является вполне типичным при электроосаждении платины в водных электролитах при высоких перенапряжениях и обусловлено диффузионным контролем скорости первичной нуклеации [11, 12]. Таким образом, даже несмотря на существенно более высокие коэффициенты диффузии в сверхкритическом электролите по сравнению с водным электролитом, диффузионный поток прекурсора к поверхности электрода ограничивает скорость роста осадков платины, что может быть связано с низкой концентрацией прекурсора и высокими значениями перенапряжения, при которых кинетический ток оказывается существенно выше диффузионного.

Варьировалось время электроосаждения, полученные серии образцов охарактеризованы в табл. 1.

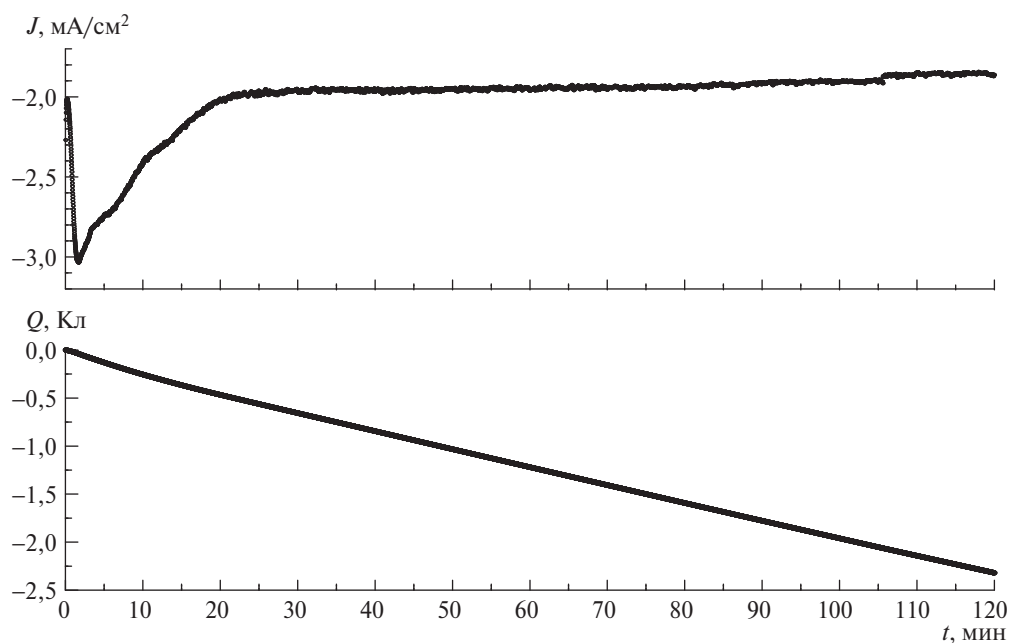


Рис. 2. Зависимости тока и заряда от времени в ходе электроосаждения платины (серия 2) на поверхность ВОПГ из сверхкритического электролита (16 мМ ТБАТФБ, 2,3 М ацетонитрила в диоксиде углерода) при температуре 353 К и давлении 530 атм.

Таблица 1. Серии полученных образцов: длительность потенциостатической экспозиции при потенциале $-3,5$ В и общий заряд, протёкший через рабочий электрод.

№ серии	Длительность экспозиции, ч	Протёкший заряд, Кл
1	1	1,47
2	2	2,4
3	10	10,0

При экспозиции 1 ч количество осадков оказывается незначительным. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (прибор Carl Zeiss Supra 40, Германия) при более длительной экспозиции наблюдаются сначала отдельные агломераты плотно упакованных наночастиц платины с относительно узким распределением по размерам со средним диаметром около 27 нм (рис. 3а, б).

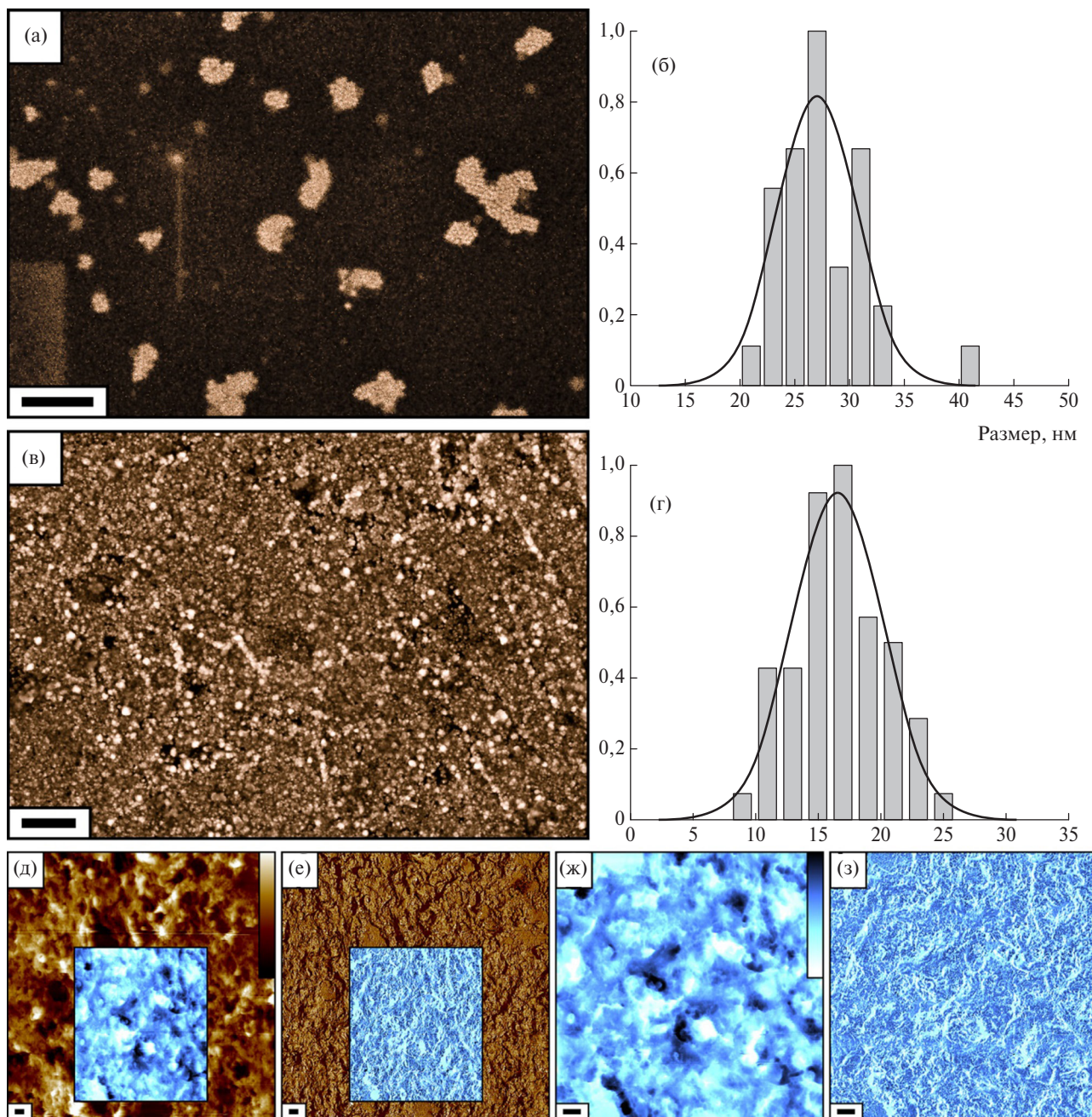


Рис. 3. СЭМ-микрoграфии (а, в) и распределения по размерам (б, г) частиц осадков, полученных потенциостатическим электроосаждением платины на поверхность электрода из ВОПГ в сверхкритическом электролите при различном времени осаждения: образец серии 2, время осаждения 2 ч (а, б); образец серии 3, время осаждения 10 ч (в, г). АСМ-изображения для образца серии 3 в режиме измерения топографии (д, ж) и сдвига фаз (е, з). На изображениях д, е показаны участки, отсканированные повторно с большим разрешением (изображения ж, з соответственно). Шкала высот 300 нм (д, ж). Масштабная линия 400 нм (а, в, д–з).

Образование агломератов, по всей видимости, обусловлено различными скоростями восстановления прекурсора на поверхности платины и ВОПГ. Более высокая скорость вторичной нуклеации на поверхности платины по сравнению со скоростью первичной нуклеации на поверхности ВОПГ приводит к разрастанию агломератов. При этом количество агломератов, определяемое скоростью первичной нуклеации на поверхности ВОПГ, растёт очень медленно. В результате это приводит к формированию наблюдаемой структуры из небольшого количества разрозненных агломератов. Размер частиц внутри агломератов может быть обусловлен неполным восстановлением платины из прекурсора и адсорбцией продуктов такого частичного восстановления на поверхности платины, что ограничивает рост частиц.

При дальнейшем увеличении времени экспозиции до 10 ч агломераты увеличиваются в размерах и покрывают значительную площадь поверхности ВОПГ (рис. 3в). Распределение частиц по размерам становится более широким (рис. 3г), средний размер частиц уменьшается до 17 нм. По данным атомно-силовой микроскопии (прибор MultiMode AFM-2 с контроллером NanoScope IIIa) толщина осадков составляет до 500 нм (рис. 3д–з).

На вольтамперограммах, снятых в трёхэлектродной ячейке в 1 М водном растворе соляной кислоты (рис. 4), можно выделить пики адсорбции и десорбции водорода на поверхности платины, что под-

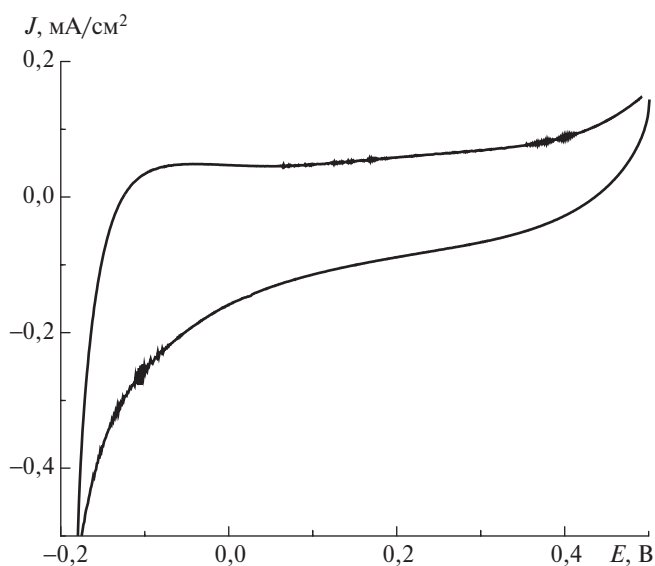


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма ВОПГ электрода с осадками платины (серия 2) в 1 М водном растворе соляной кислоты. Потенциал определен относительно Ag|AgCl электрода сравнения. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

тверждает успешность процесса электроосаждения из сверхкритического электролита. Вычисление заряда под пиком десорбции водорода позволяет оценить площадь поверхности платины [13]. Так, площадь под пиком десорбции водорода для образца серии 2 составила 680 мкКл, что соответствует площади поверхности платины около 3,2 см².

Таким образом, впервые путём электрохимического осаждения в сверхкритическом электролите получены осадки платины. Примечательно, что осадки имеют морфологию не однородной поликристаллической плёнки, а представляют собой агломераты наночастиц. В дальнейшем планируется подробно исследовать механизмы роста осадков и их структуру в зависимости от параметров осаждения (потенциал, температура, давления).

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 16–13–10338 П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartlett P.N., Cook D.A., George M.W., et al. Electrodeposition from Supercritical Fluids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9202–9219. DOI: 10.1039/c3cp54955k.
2. Ke J., Su W., Howdle S.M., et al. Electrodeposition of Metals from Supercritical Fluids // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2009. V. 106. P. 14768–14772. DOI: 10.1073/pnas.0901986106.
3. Cook D., Bartlett P.N., Zhang W., et al. The Electrodeposition of Copper from Supercritical CO₂/Acetonitrile Mixtures and from Supercritical Trifluoromethane // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 11744. DOI: 10.1039/c004227g.
4. Sakamoto K., Nakabayashi K., Fuchigami T. Electrochemical and Photoelectrochemical Behaviors of Polythiophene Nanowires Prepared by Templated Electrodeposition in Supercritical Fluids // *Electrochemistry*. 2013. V. 81. P. 328–330. DOI: 10.5796/electrochemistry.81.328.
5. Atobe M., Yoshida N., Sakamoto K., et al. Preparation of Highly Aligned Arrays of Conducting Polymer Nanowires Using Templated Electropolymerization in Supercritical Fluids // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 87. P. 409–415. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.032.
6. Chuang H.-C., Chang T.-S., Sanchez J. Fabrication of High Aspect Ratio NiP Nanowires from Blind-Hole AAO Templates by sc-CO₂ Electroless Plating // *Mater. Lett.* 2019. V. 236. P. 657–660. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.037.
7. Bartlett P.N., Cook D.A., Hasan M.M., et al. Supercritical Fluid Electrodeposition, Structural and Electrical Characterisation of Tellurium Nanowires // *RSC*

- Adv. 2017. V. 7. P. 40 720–40 726. DOI: 10.1039/C7RA07092F.
8. *Lodge A.W., Hasan M.M., Bartlett P.N., et al.* Electrodeposition of Tin Nanowires from a Dichloromethane Based Electrolyte // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 24013–24020. DOI: 10.1039/C8RA03183E.
 9. *Grigor'ev T.E., Said-Galiev E.E., Nikolaev Y.A., et al.* Electrocatalysts for Fuel Cells Synthesized in Supercritical Carbon Dioxide // Nanotechnol. Russ. 2011. V. 6. P. 311–322. DOI: 10.1134/S1995078011030062.
 10. *Abbott A.P., Eardley C.A.* Electrochemical Reduction of CO₂ in a Mixed Supercritical Fluid // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 775–779. DOI: 10.1021/jp9932867.
 11. *Plyasova L.M., Molina I.Y., Gavrilov A.N., et al.* Electrodeposited Platinum Revisited: Tuning Nanostructure Via the Deposition Potential // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 4477–4488. DOI: 10.1016/j.elect-acta.2005.12.027.
 12. *Scharifker B., Hills G.* Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 879–889. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
 13. *Trasatti S., Petrii O.A.* Real Surface Area Measurements in Electrochemistry // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 711–734. DOI: 10.1351/pac199163050711.

ELECTRODEPOSITION OF PLATINUM FROM CARBON DIOXIDE BASED SUPERCRITICAL ELECTROLYTE

E. D. Ursov¹, M. S. Kondratenko¹, M. O. Gallyamov^{1,2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

²*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov September 30, 2019

Received October 3, 2019

For the first time, the electrodeposition of platinum from a carbon dioxide-based supercritical electrolyte with the addition of acetonitrile as a co-solvent and tetrabutylammonium tetrafluoroborate salt was studied. Dimethyl (1,5-cyclooctadiene) platinum is used as a precursor. It has been established that as a result of potentiostatic electrodeposition, not a continuous film is formed, but agglomerates of densely packed platinum nanoparticles.

Keywords: supercritical electrolyte, electrodeposition, carbon dioxide, dimethyl(1,5-cyclooctadiene) platinum, platinum.