

УДК 544.65

DOI: 10.15372/KhUR20180610

Электрохимический отклик наноструктурированных систем железо–платина, полученных методом потенциостатического осаждения

Н. В. ИВАНОВА¹, А. А. ЛОБАНОВ¹, В. С. ЕМЕЛЬЯНОВА¹, А. А. ВАНИЧЕВА¹, Ю. А. ЗАХАРОВ^{1,2}¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: sayganta@mail.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

Представлены результаты вольтамперометрического исследования закономерностей электроосаждения и электроокисления наноструктурированных систем на основе железа и платины с использованием электролитов различной природы и стеклоуглеродных электродов. Показана возможность применения методов анодной и циклической вольтамперометрии для характеристики нанометаллических осадков. Определены условия электрохимического синтеза и вольтамперометрического исследования наноструктурированных электролитических систем железо–платина.

Ключевые слова: бинарные системы, железо, платина, вольтамперометрия, электроосаждение, анодное окисление

ВВЕДЕНИЕ

Создание полиметаллических наноразмерных и наноструктурированных систем с заданными свойствами и разработка методов анализа их состава и структурных особенностей являются перспективными направлениями современного материаловедения. Особый интерес представляют пленочные наноструктуры на основе железа и платины – наиболее востребованные материалы для разработки магнитных носителей сверхвысокой плотности благодаря их рекордной для биметаллических систем коэрцитивности. Высокие температуры блокировки суперпарамагнитного состояния также определяют большой потенциал использования биметаллических наночастиц Fe-Pt во многих областях медицины, включая терапию онкологических заболеваний. Кроме того, эти системы применяются при создании катализаторов электрохи-

мических процессов и сенсорных устройств для определения биологически активных веществ [1–5].

Существуют различные физические способы получения металлических пленочных структур: вакуумное напыление, магнетронное осаждение; лазерное распыление и др., однако все они требуют дорогостоящего оборудования. Альтернативные методы синтеза нанометаллических пленок – электрохимические, например, различные варианты электроосаждения, которые характеризуются рядом преимуществ: простотой реализации, экономической доступностью, возможностью регулировать состав пленки и ее толщину, высокой степенью чистоты продуктов синтеза. Кроме того, электрохимические методы, такие как вольтамперометрия, позволяют исследовать характеристики нанометаллических систем непосредственно в процессе их получения [6]. Метод электролитического осаждения приме-

нительно к системе железо–платина разработан слабо. Так, авторами работ [7–10] использованы варианты синтеза из простых хлоридных и сульфатных электролитов, реже – содержащих сильные комплексообразователи [11–13]. В настоящее время не существует подходов к вольтамперометрическому исследованию фазовых составов подобных систем, компоненты которых существенно различаются по окислительно–восстановительным потенциалам, а также обладают каталитической активностью в процессах электрохимического выделения водорода и склонностью к образованию гидроксидов.

Цель работы – установление условий электролитического осаждения и вольтамперометрической регистрации электрохимического отклика наноструктурированных систем железо–платина. Для ее достижения методами инверсионной и циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение железа и платины индивидуально и в составе двойной системы в различных фоновых электролитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы электроосаждения и анодного окисления тонкопленочных структур железо–платина исследованы методами циклической (ЦВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВ) с использованием потенциостатов/гальваностатов Parstat 4000 и Versastat 3 в трехэлектродном режиме. Индикаторными и вспомогательными электродами служили стеклоуглеродные электроды, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод в растворе 0.1 М КСl. Процесс электролиза проводился при потенциале –1.6 В, электрорастворение металлов с поверхности индикаторного электрода – при линейно изменяющемся потенциале ($v = 100$ мВ/с).

Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода и реактивы квалификации “ос. ч.” и “х. ч.”. Составы электролитов осаждения: сульфатный – 0.1 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (рН 2.0); хлоридный – 0.1 М $\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, рН 3.0; аммиачно–тарtratный – 0.1 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 0.1$ М NH_4OH (рН 7.1); тарtratный буферный – 0.02 М $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (рН 3.7); хлоридно–виннокислый 0.06 М $\text{KCl} + 0.08$

М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (рН 2.1) с добавками растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и H_2PtCl_6 . Величину рН измеряли с помощью рН–метра/иономера “Экотест 2000”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение железа

Процессы электроосаждения металлов подгруппы железа в водных растворах значительно осложняются образованием оксогидроксидных соединений вследствие локального подщелачивания приэлектродного слоя даже при невысоких значениях рН электролита [14]. Электроосаждение платины, в свою очередь, сопровождается параллельно протекающим процессом каталитического выделения водорода, поэтому необходимо использовать менее кислые среды. Таким образом, выбор оптимального фонового электролита для получения и характеристики системы Fe–Pt – сложная задача.

Учитывая данные о химических свойствах железа и платины, в частности о возможности образования комплексных ионов, и границах рН, обеспечивающих отсутствие гидроксидов, в качестве фоновых электролитов рассматривались как простые сульфатные и хлоридные среды с различными значениями рН, так и растворы с добавками в качестве комплексообразователей винной, лимонной и салициловой кислот, а также аммиака. Показано, что электроосаждение железа эффективно протекает во всех электролитах (табл. 1); это подтверждается формированием анодного пика на вольтамперных кривых, соответствующего окислению металла с поверхности электрода (рис. 1). Вместе с тем эксперименты показали, что пик окисления железа в сульфатный и хлоридный электролит регистрируется в той же области потенциалов, что и аналитический сигнал платины. Для изменения положения пика железа в состав электролита добавлены комплексообразователи.

Введение добавок лимонной и салициловой кислот способствует уменьшению пика железа, по-видимому, вследствие образования устойчивых комплексных соединений, поэтому для исследований в используемом концентрационном диапазоне указанные электролиты не подходят.

ТАБЛИЦА 1

Параметры анодного пика железа в различных фоновых электролитах

Фоновый электролит	$E_{\text{пика}}$, мВ	Уравнение зависимости $I_{\text{пика}} = f(c)$, $c \cdot 10^4$, моль/л	Диапазон $c(\text{Fe}^{3+})$, 10^{-4} моль/л
0.1 М Na_2SO_4 , pH 2.0	-470	$I = 13c - 1.4$	0.2–1.2
0.1 М KCl, pH 1.5	-405	$I = 2.2c - 0.5$	0.3–3.2
0.02 М $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, pH 3.7	-500 -360	$I = 12c + 0.8$	0.2–3.5
0.06 М KCl + 0.08 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, pH 2.1	-410	$I = 2.4c + 0.6$	0.1–1.0
0.1 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ + 0.1 М NH_4OH , pH 7.1	-500 -360	–	1.6–8.3

В качестве комплексообразующей добавки может быть использована винная кислота и ее соли, однако даже в присутствии значительного избытка иона-комплексообразователя величина pH раствора осаждения не должна превышать 2.5. Как видно из рис. 1, б, с повышением величины pH (≥ 3) пик железа искажается и формируются широкие максимумы, соответствующие процессам окисления оксигидроксидных фаз.

В табл. 1 представлены обобщенные данные о параметрах анодного пика железа в различных электролитах. Видно, что варьирование типа фонового электролита, pH и введение комплексообразующих добавок изменяют область потенциалов, в которой происходит процесс окисления железа, на величину от 50 до 150 мВ. При этом получены линейные зависимости тока пика окисления желе-

за от концентрации ионов Fe^{3+} во всех средах, кроме аммиачно-тарtratной. Наибольшие скорости осаждения наблюдаются в сульфатном и виннокислом электролитах.

Электрохимическое поведение платины и бинарной системы Fe–Pt

Процессы электроосаждения платины активно изучаются на протяжении многих лет. Показана возможность использования твердых электродов из углеродных материалов и электролитов различной природы для получения наноструктурированных систем на ее основе [15]. Характерная особенность Pt состоит в том, что процессы ее растворения в водных электролитах протекают в области потенциалов положительнее +1.0 В и маскируются фоновыми токами [16–18]. Однако пики на вольтамперной кри-

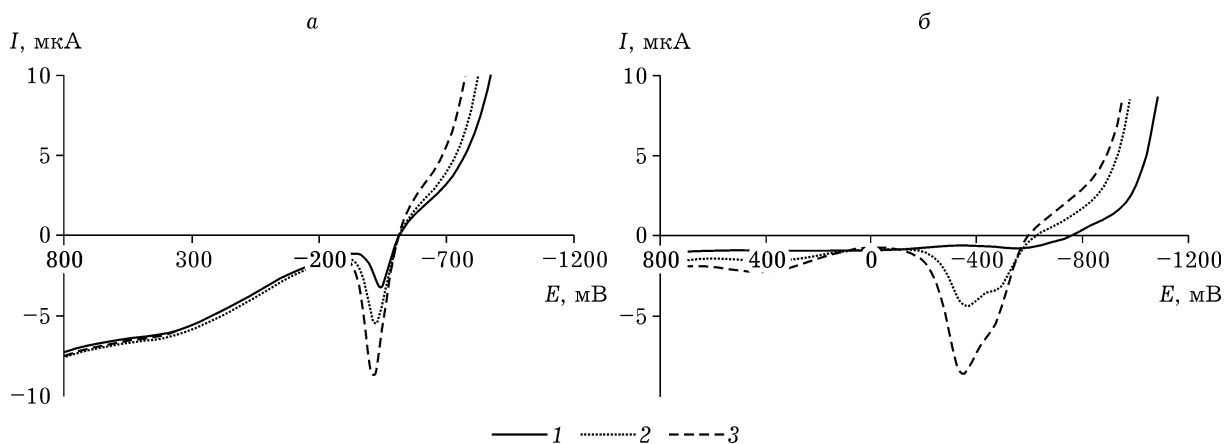


Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые окисления железа в 0.06 М KCl + 0.08 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, pH 2.1 (а) (концентрация, $c(\text{Fe}^{3+})$, 10^{-4} моль/л: 1.6 (1), 2.2 (2), 3.5 (3)) и в аммиачно-тарtratный раствор, pH 7.1 (б) ($c(\text{Fe}^{3+})$, 10^{-4} моль/л: 1.7 (1), 4.9 (2), 8.1 (3)).

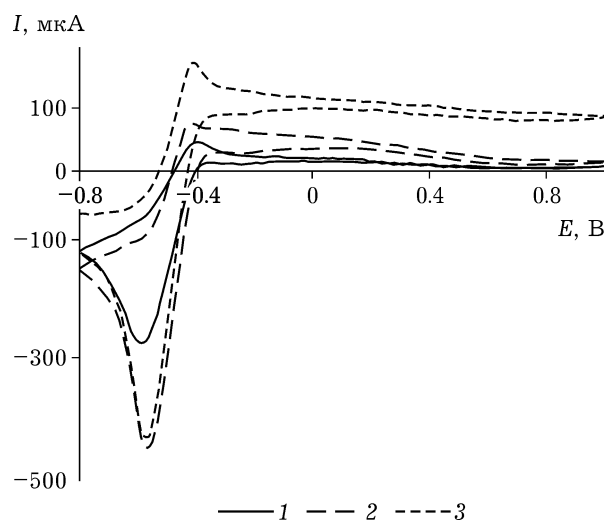


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, полученные для наноструктурированной платины и бинарной системы Fe-Pt в 0.1 М Na_2SO_4 pH 2, $c(\text{PtCl}_6^{2-})$, 10^{-5} моль/л: 1 (1), 3 (2), 3 (3) + $c(\text{Fe}^{3+}) = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Анодный полуцикл вверх. Для наглядности вольтамперная кривая 3 смещена по оси тока на 70 мкА.

вой, отвечающие процессам сорбции/десорбции водорода, косвенно указывают на присутствие металлической платины или комплексных ионов платины в системе.

Потенциостатическое осаждение платины проводили в указанных выше условиях, используя электролиты, описанные в табл. 1. Методом ЦВА для всех электролитов зарегистрированы пики сорбции/десорбции водорода (рис. 2), свидетельствующие об образовании платины на поверхности электрода (например, для 0.1 М Na_2SO_4 , pH 2, $E_{\text{анод}} = -420$ мВ, $E_{\text{кат}} = -560$ мВ).

Токи анодного и катодного пиков линейно связаны с концентрацией комплексных хлоридов платины в электролизере, а их величина определяется значением pH электролита. Наличие комплексообразующих добавок влияет на параметры указанных пиков незначительно.

В кислых сульфатном и хлоридном электролитах добавление в раствор ионов железа приводит к незначительному возрастанию токов пиков сорбции/десорбции (см. рис. 2) и увеличению анодного тока в области $-800 \dots -600$ мВ, что может быть связано с образованием двойной системы Fe-Pt. Пик окисления железа наблюдать не удастся, возможно, по этой причине, а также из-за его совпадения с пиком десорбции водорода. Изменение последовательности введения металлов в элек-

тролизер приводит к тем же результатам: пик железа не регистрируется даже в присутствии очень малых количеств платины на поверхности электрода. Наложение сигналов железа и платины и негативное влияние процессов каталитического выделения водорода препятствует однозначной интерпретации данных об изменении параметров пиков при совместном осаждении и, соответственно, фазового состава сплава железо-платина. Для получения корректных выводов о степени взаимного влияния компонентов при электроосаждении и изменении фазового состава при варьировании условий осаждения необходимо подобрать такой состав электролита, который бы позволил зарегистрировать пики окисления в различных областях потенциалов. По этой причине далее использовались растворы с добавками винной кислоты.

Из данных рис. 3, полученных для электролита 0.1 М $\text{KCl} + 0.2$ М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, pH 1.5, видно, что при добавлении в электрохимическую ячейку ионов хлороплатината пик железа уменьшается и в области $E_{\text{анод}} = -390$ мВ появляется пик десорбции водорода. На катодной ветви при этом регистрируется соответствующий пик сорбции водорода при потенциале -580 мВ. Последующее увеличение содержания ионов хлороплатината приводит к смещению

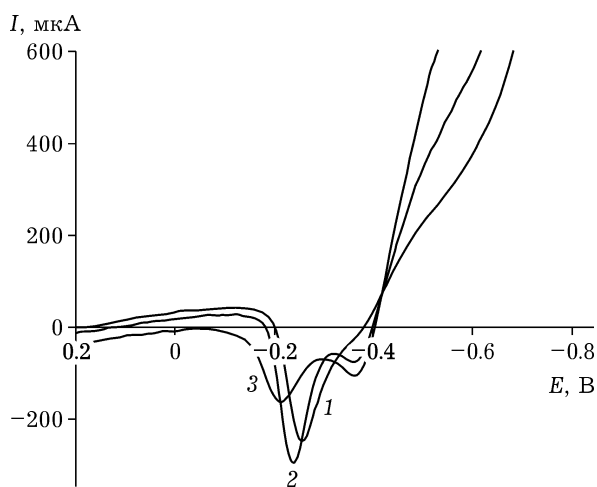


Рис. 3. Анодные ветви циклических вольтамперных кривых для наноструктурированных систем Fe-Pt, полученных путем электроосаждения из р-ра 0.1 М $\text{KCl} + 0.2$ М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, pH 1.5. Содержание ионов $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{PtCl}_6^{2-})$, 10^{-5} моль/л: 1.3 (1), 2.0 (2), 3.3 (3).

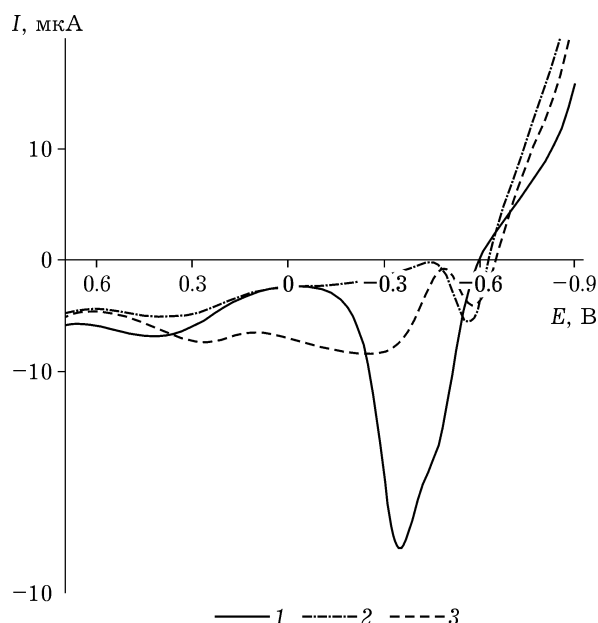


Рис. 4. Анодные вольтамперные кривые для наноструктурированных систем железо–платина в аммиачно-тарtratный буферный раствор, pH 7.1; $c(\text{Fe}^{3+}) = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $c(\text{PtCl}_6)^{2-}$, 10^{-5} моль/л: 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4).

пика окисления железа (с -270 до -215 мВ), что указывает на образование бинарного сплава Fe–Pt переменного состава [6, 19].

В аммиачно-тарtratном электролите с pH 7.1 удалось проследить линейное уменьшение пика железа ($c(\text{Fe}^{3+}) = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л), связанное с включением металла в сплав при последовательном введении добавок ионов хлороплатината. Однако параллельно наблюдается рост пика десорбции и широкого пика, соответствующего окислению оксид-гидроксидных соединений железа в области 200–600 мВ (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электролитическое получение свободных от оксигидроксидных включений наноструктурированных систем железо–платина на стеклоуглеродных подложках возможно при использовании кислых хлоридных, сульфатных и виннокислых сред с $\text{pH} \leq 2.5$. Для выполнения вольтамперметрического исследования этих систем необходимо учитывать каталитическую активность указанных

металлов в процессах выделения водорода и возможность образования нежелательных соединений при изменении pH среды. Варьирование состава электролита, в данном случае – за счет введения добавок винной кислоты в электролит на основе хлорида калия, позволило разделить аналитические сигналы платины и железа и получить доказательство образования сплава Fe–Pt при катодном осаждении металлов. Этот прием открывает возможности для электрохимического исследования химического и фазового составов наноструктурированной системы железо–платина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Fan T.-E., Liu T.-D., Zheng J.-W., Shao G.-F., Wen Y.-H. // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 685. P. 1008–1015.
- 2 Пугачев В.М., Захаров Ю. А., Попова А. Н. // *Бутлеровские сообщения.* 2017. Т. 51, № 8. С. 155–160.
- 3 Камзин А. С., Снеткова Е. В., Янг З., Вей Ф., Хянг В. // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34, № 1. С. 57–64.
- 4 Mei H., Wu W., Yu B., Wu H., Wang S., Xia Q. // *Sensors and Actuators B: Chem.* 2016. Vol. 223. P. 68–75.
- 5 Sternik M., Couet S., Jaiewski J., Jochym P. T., Parlinski K., Vantomme A., Temst K., Piekarczyk P. // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 651. P. 528–536.
- 6 Ivanova N. // *Electrochem. Commun.* 2017. Vol. 80. P. 48–54.
- 7 Khan U., Adeela N., Li Wenjing, Irfan M., Javed K., Riaz S., Han X. F. // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2017. Vol. 424. P. 410–415.
- 8 Leistner K., Backen E., Schüpp B., Weisheit M., Schultz L., Schlörb H., Fähler S. // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 7267.
- 9 Leistner K., Oswald S., Thomas J., Fähler S., Schlörb H., Schultz L. // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 52. P. 194–199.
- 10 Chu S. Z., Inoue S., Wada K., Kanke Y., Kurashima K. // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. 42–47.
- 11 Zhang J., Tong W. M., Ding H., Wang H. B., Wang H. // *Integrated Ferroelectrics.* 2013. Vol. 141:1. P. 24–31.
- 12 Yanai T., Furutani K., Ohgai T., Nakano M., Suzuki K., Fukunaga H. // *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 117. P. 17A744.
- 13 Liang D., Zangari G. // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 10567–10574.
- 14 Иванова Н. В., Захаров Ю. А., Палашкова Т. И., Воропай А. А. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 24, № 6. С. 627–632.
- 15 Simonov A. N., Cherstiouk O. V., Vassiliev S. Yu., Zaikovskii V. I., Filatov A. Yu., Rudina N. A., Savinova E. R., Tsirlina G. A. // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 150. P. 279–289.
- 16 Ivanova N. V., Pugatchev V. M., Nevostruev V. A., Kolpakova N. A. // *J. Solid State Electrochem.* 2002. No. 6. P. 540–544.
- 17 Kolpakova N. A., Borisova N. V., Nevostruev V. A. // *J. Anal. Chem.* 2001. No. 56. P. 744–747.
- 18 Hoshi Y., Yoshida T., Nishikata A., Tsuru T. // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 5302–5309.
- 19 Лякишев Н. П. *Диаграммы состояния в двойных металлических системах.* Т. 2. М.: Материаловедение, 2000. 1024 с.

