

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

© Д. В. Жужельский¹, Е. Г. Толстопятова¹, Н. Е. Кондратьева²,
С. Н. Елисеева¹, В. В. Кондратьев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

E-mail: dmitry@volta.spb.ru

Поступила в Редакцию 15 марта 2019 г.

После доработки 16 апреля 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

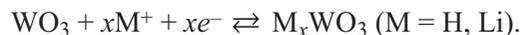
Изучено влияние природы электрода-подложки на электрохимическое осаждение оксидов вольфрама из метастабильного кислого раствора изополивольфрамата. В качестве подложек для получения осадков оксида вольфрама использовали металлические электроды из золота, платины, пленки смешанного оксида олова и индия на стекле (ITO-электроды), а также стеклоуглеродные электроды и стеклоуглеродные электроды, покрытые пленками проводящих полимеров: полианилина, полипиррола и поли-3,4-этилендиокситиофена. Показано, что природа подложки оказывает заметное влияние на электрохимические свойства осадков оксида вольфрама. Указанные различия связываются с адсорбцией водорода на платине в области потенциалов осаждения оксида вольфрама и с химическим взаимодействием поливольфрамат-ионов с тиофеновой серой полимера.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; оксид вольфрама; роль природы электрода; полианилин; полипиррол; поли-3,4-этилендиокситиофен

DOI: 10.1134/S0044461819070132

Получение пленок оксида вольфрама представляет большой практический интерес для создания электрохромных покрытий [1–3], энергозапасующих материалов [4–6] и др. Пленки на основе оксидов вольфрама различной структуры могут быть электрохимически активными как в кислых и слабокислых водных средах, так и в апротонных органических растворителях. Электролиты на основе апротонных растворителей наиболее часто используются для создания электрохромных устройств, в то время как для электрохимических конденсаторов чаще рассматриваются водные растворы электролитов. Электрохромные и энергозапасующие свойства покрытий из оксидов вольфрама основаны на быстрых редокс-процессах перезарядки вольфрама W(VI)/W(V) в составе оксида вольфрама, протекающих с участием электронов и катионов (ионов водорода и щелочных металлов) с образованием так называемых

вольфрамовых бронз — нестехиометрических интеркалированных оксидов вольфрама:



Предложено большое число различных физических и химических методов получения пленок оксида вольфрама на различных подложках, в том числе электрохимических методов. В частности, к числу широко используемых методов относятся методы катодного осаждения оксидов вольфрама с использованием растворов пероксокомплексов вольфрама W(VI) [7–9], метастабильных кислых растворов изополивольфраматов [W(VI)] [10–13] и анодное окисление металлического вольфрама [14, 15].

В данной работе проведено исследование электрохимического осаждения оксидов вольфрама из серноокислых растворов поливольфраматов. С целью изучения влияния природы электрода-подлож-

ки электроосаждение проводили на металлических электродах из золота, платины, пленках смешанного оксида олова и индия на стекле (ITO-электрод), а также стеклоуглеродных электродах и стеклоуглеродных электродах, покрытых пленками проводящих полимеров: полианилина, полипиррола и поли-3,4-этилендиокситиофена. Электрохимические свойства полученных электродов оценивали с помощью метода циклической вольтамперометрии. Полученные результаты являются новыми, поскольку, согласно имеющимся в литературе данным, подобных широких исследований по влиянию природы материала электродов, используемых в данной работе, ранее не проводилось.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы: вольфрамат натрия дигидрат (х.ч.), соляная кислота (ос.ч.), серная кислота (ос.ч.), перхлорат лития (Sigma-Aldrich, 98%), безводный ацетонитрил (Sigma-Aldrich, 99.8%), 3,4-этилендиокситиофен (Sigma-Aldrich, 97%), пиррол (Sigma-Aldrich, 98%) без дополнительной очистки, анилин (х.ч.) дважды перегоняли в вакууме. Растворы готовили на деионизированной воде, полученной с помощью системы очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp., США).

Электрохимические измерения проводили в трех-электродной электрохимической ячейке при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Потенциалы измерялись и приводятся в статье относительно хлоридсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl, NaCl_{нас}. Его потенциал составлял 0.201 В относительно нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный электрод. Для проведения вольтамперометрических измерений использовали потенциостаты DropSens $\mu\text{Stat}400$ (Испания) и AUTOLAB PGSTAT 302N (Нидерланды).

Исследования морфологии полученных осадков методом сканирующей электронной микроскопии проводили на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40VP (Carl Zeiss, Германия). Были получены изображения поверхности пленок во вторичных электронах при использовании ускоряющего напряжения 21 кВ. Для получения репрезентативных образцов для микроскопических исследований стеклоуглеродные (СУ) электроды с нанесенными пленками промывали деионизированной водой и сушили на воздухе.

Для получения осадка вольфрама использовались подложки из стеклоуглерода, золота, платины, пленки смешанного оксида олова и индия на стекле (ITO-

электроды) и стеклоуглеродные электроды с предварительно осажденными пленками проводящих полимеров — поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT), полианилина (PANI) и полипиррола (PPy).

Синтез пленок PEDOT на СУ-электродах проводили в гальваностатических условиях при плотности тока $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ из растворов, содержащих 0.05 М 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) и 0.5 М LiClO₄ в ацетонитриле. Полученные в этих условиях пленки полимера были достаточно однородными и покрывали всю поверхность электрода. Время осаждения пленки полимера PEDOT составляло 200 с, что соответствует толщине около 0.5 мкм [16].

Пленки PANI получали на СУ-электродах при циклическом изменении потенциала в интервале $-0.2 \div 1.2 \text{ В}$ со скоростью $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ из растворов, содержащих 0.1 М анилина и 0.5 М HCl [17].

Синтез пленок PPy проводили на СУ-электродах в гальваностатическом режиме при плотности тока $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ из водного раствора, содержащего 0.06 М пиррола и 0.1 М LiClO₄ [18]. Время осаждения пленки составляло 20 с.

Электрохимическое осаждение оксида вольфрама проводили из метастабильного кислого раствора 0.005 М Na₂WO₄ в 0.5 М H₂SO₄ при циклическом изменении потенциала электрода в интервале $-0.3 \div 0.7 \text{ В}$ со скоростью развертки $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Подготовка растворов для осаждения, содержащих полиядерные формы окси-гидроксидовольфраматов, проводилась по методике, близкой к приведенной в [11].

Обсуждение результатов

Типичные циклические вольтамперограммы (ЦВА), регистрируемые в ходе осаждения осадка оксида вольфрама на разных подложках, представлены на рис. 1 для разных по номеру циклов. Для всех использованных электродов-подложек во время циклирования потенциала в широкой области $-0.3 \div 0.3 \text{ В}$ наблюдался постепенный рост токов, отвечающих электрохимической активности вольфрамат-ионов в растворе и формирующегося осадка оксида вольфрама. Для большинства исследуемых электродов в ходе осаждения на циклических вольтамперограммах проявлялись два пика токов, отвечающих процессам перезарядки вольфрама W(VI)/W(V).

С ростом числа циклов осаждения осадка оксида вольфрама площадь под пиками увеличивалась, но эффективность осаждения постепенно снижалась. Это можно связать как с медленной коагуляцией раствора поливольфрамата, так и с ростом сопротивления формирующейся пленки. Наблюдаемые цикличе-

ские вольтамперограммы хорошо воспроизводились по форме кривых и по количеству электричества, затрачиваемому за время синтеза на окисление–восстановление осаждаемого на электрод оксида вольфрама.

Полученные пленки оксида вольфрама проявляли высокую адгезию к выбранным материалам электродов-подложек и обладали достаточной стабильностью электрохимических свойств при длительном хранении в сухом состоянии.

Хотя электрохимическое осаждение оксидов вольфрама на поверхности электродов происходит в общем случае по одинаковым механизмам процесса осаждения, связанного с формированием менее растворимых продуктов восстановления поливольфраматов из перенасыщенного приэлектродного слоя, в ходе осаждения на разных электродах-подложках наблюдались разные закономерности осаждения, проявляющиеся в особенностях вольт-амперных кривых (рис. 1, *a–e*).

Сопоставление кривых осаждения полученных пленок оксида вольфрама на выбранных электродах-подложках обнаруживает как общие закономерности процесса электроосаждения, так и некоторые его особенности.

Эффект модификации осадком оксида вольфрама на простых электродах-подложках наблюдается для разных электродов уже на начальном цикле электроосаждения с появлением широкого пика при потенциале около 0.2 В и основного пика при потенциалах –0.16 В. В ходе последующих циклов наблюдается последовательное увеличение заряда от цикла к циклу, что связано с увеличением толщины получаемой пленки. При этом, как видно из приведенных кривых (рис. 1), при потенциодинамическом осаждении имеет место разный характер зависимости токов при синтезе для разных по природе электродов, выражаемый в разном соотношении токов пиков двух пар редокс-процессов.

Из рис. 1, *a* видно, что для платинового электрода уже на первом цикле наблюдаются довольно размытые редокс-пики при потенциале около 0.1 В и более выраженные редокс-пики при потенциале около –0.2 В. Обе пары пиков отвечают восстановлению и перезарядке поливольфрамат-ионов $W(VI)/W(V)$. При этом в первом цикле наблюдается наиболее заметный прирост осадка оксида вольфрама, что может быть объяснено восстановлением ионов вольфрама(VI) в присутствии адсорбированного на платине водорода [10]. В последующих циклах осаждения на платине этот эффект снижается из-за полного покрытия платины осадком оксида вольфрама.

Для ИТО-электродов и стеклоуглеродных электродов (рис. 1, *б, в*), покрытых кислородсодержащими группами (оксогруппы, гидроксидные группы), имеет место наиболее хорошо выраженное присутствие двух пар пиков, что в литературе связывают с формированием фаз оксида вольфрама с разной степенью гидратации [12, 15].

По характеру наблюдаемых вольтамперограмм при осаждении оксида вольфрама особую группу электродов представляют стеклоуглеродные электроды, предварительно покрытые пленками проводящих полимеров (PEDOT, PANI и PPy). Как видно из рис. 1, *д, е*, вольт-амперные кривые осаждения оксида вольфрама заметно различаются для разных по природе проводящих полимеров (PEDOT и PANI).

На рис. 1, *д* приведены кривые электроосаждения оксида вольфрама в пленку PEDOT. Ранее нами было показано, что электроосаждение оксидов вольфрама за счет восстановления поливольфрамат-ионов на пленке PEDOT происходит значительно более эффективно, чем на немодифицированных подложках. Этот эффект проявляется в существенно большем росте тока на электроде, покрытом полимером, при тех же геометрических размерах его поверхности и числе циклов осаждения, что и на исходных СУ-электродах. При этом формируются осадки оксида вольфрама, характеризующиеся хорошо выраженными высокосимметричными пиками при потенциале –0.14 В [13]. При этом разность потенциалов катодного и анодного пиков оксида вольфрама на PEDOT была наименьшая среди исследованных электродов. Существенное снижение разности потенциалов пиков свидетельствует об улучшении степени обратимости электрохимического процесса в присутствии полимерной пленки PEDOT. Этот эффект влияния, возможно, связан со специфическим взаимодействием поливольфрамат-ионов с тиофеновой серой в составе PEDOT. На существование такого взаимодействия указывает и особый симметричный электрохимический отклик композита с оксидом вольфрама PEDOT/ WO_3 (рис. 1, *д*). При этом пиков редокс-процессов при потенциале около +0.1 В, характерных для стеклоуглеродных и ИТО-электродов, не наблюдается.

Заметно более высокие токи редокс-пиков, наблюдаемые для электродов СУ/PEDOT, связаны с протеканием процесса восстановления поливольфрамат-ионов не только на внешней видимой поверхности раздела пленка/раствор электролита, но и в порах, на стенках пор в глубине полимера.

В случае стеклоуглеродных электродов, покрытых пленками полианилина (СУ/PANI) (рис. 1, *е*), осаждения на электродах оксида вольфрама из тех же

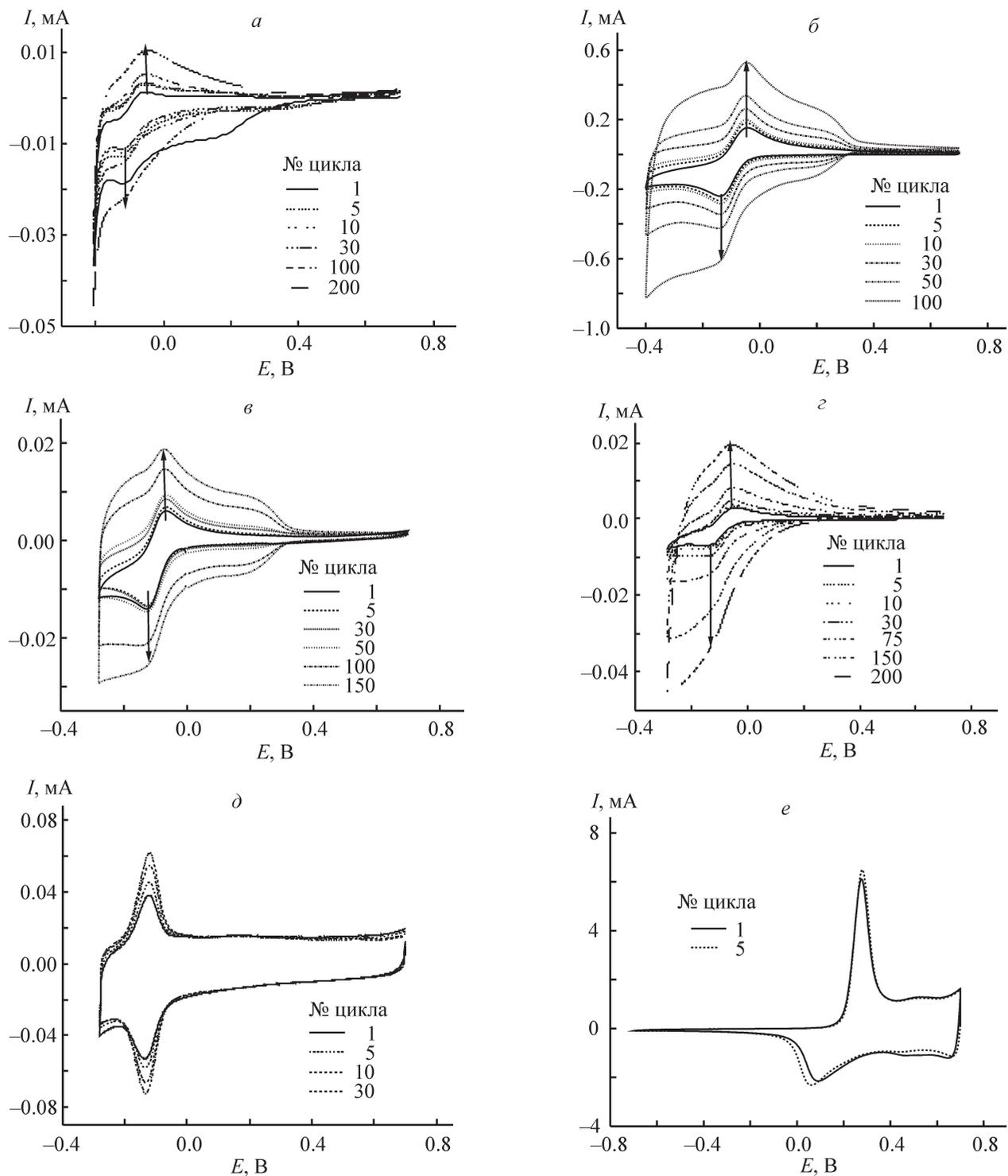


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электроосаждения оксида вольфрама из раствора $0.005 \text{ M Na}_2\text{WO}_4$ в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\nu = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) на различные подложки.

a — Pt, *б* — ITO, *в* — стеклоуглерод, *г* — Au, *д* — PEDOT, *е* — PANI.

по составу растворов не наблюдалось. Получаемые вольт-амперные кривые близки по форме к исходным ЦВА СУ/PANI электродов в растворах $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, а пиков, отвечающих редокс-процессам с участием

вольфрама, не появлялось. Аналогичная ситуация имела место в случае попыток осаждения оксида вольфрама на полипиррольные пленки.

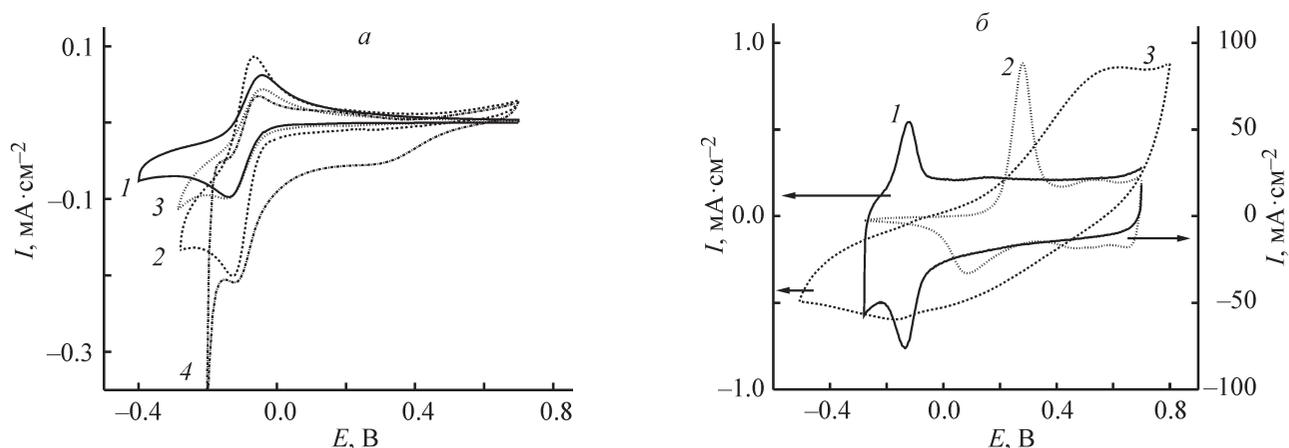


Рис. 2. Первый цикл осаждения оксида вольфрама из раствора 0.005 М Na_2WO_4 в 0.5 М H_2SO_4 ($\nu = 50 \cdot \text{mB c}^{-1}$) на разных электродах.

a — немодифицированные электроды (1 — ITO, 2 — стеклоуглерод, 3 — Pt, 4 — Au), *б* — полимер-модифицированные электроды (1 — CY/PEDOT, 2 — CY/PANI, 3 — CY/PPy).

Можно предположить, что отсутствие электроосаждения оксида вольфрама на пленках полианилина и полипиррола в этих условиях связано с их заметно пониженной проводимостью в области потенциалов электроосаждения оксида вольфрама ($-0.1 \div 0.3$ В). В отличие от PANI и PPy пленки проводящего полимера PEDOT имеют широкий диапазон электроактивности в водных растворах разбавленной серной кислоты (до +0.7 В).

Поскольку возможный эффект природы подложки должен определяться первичным взаимодействием с поверхностью электрода и быть связан с осаждением начальных слоев, задающих структуру осадка, было разумно ожидать особенности ЦВА для первых нескольких циклов осаждения (рис. 2).

Как видно из рис. 2, *a*, для ряда электродов (Au, стеклоуглерод, ITO) на циклических вольтамперограммах первого цикла осаждения нет выраженных особенностей при формировании осадков оксида вольфрама в отличие от платины, где отчетливо проявляется катализ восстановления вольфрамат-ионов в присутствии адсорбированного на платине водорода. Однако, как это показано выше, малоразличимые в начале синтеза особенности кривых осаждения, связанные с соотношением двух пиков, начинают отчетливо проявляться на большей толщине осадка. В случае CY-электродов, модифицированных проводящими полимерами (рис. 2, *б*), большое различие в характере кривых осаждения наблюдается с первого цикла.

Следует дополнительно отметить, что форма вольт-амперных кривых для рассматриваемых разных по природе подложек сохраняется при переходе

в раствор 0.5 М H_2SO_4 , не содержащий вольфрамат-ионов.

Из рис. 3 видно, что токи редокс-процессов в растворе 0.5 М H_2SO_4 в области положительных потенциалов, где нет вклада перезарядки оксида вольфрама, совпадают для пленки полимера PEDOT и композитной пленки PEDOT/ WO_3 . Это позволяет легко отделить парциальные токи, связанные с редокс-переходами в осадке оксида вольфрама и в пленке PEDOT. Таким образом, можно говорить об аддитивности токов в суммарном электрохимическом отклике композитной пленки.

На рис. 4, *a*, *б* представлены изображения электроосажденных на стеклоуглеродный электрод пленок WO_3 и композита PEDOT/ WO_3 , полученные

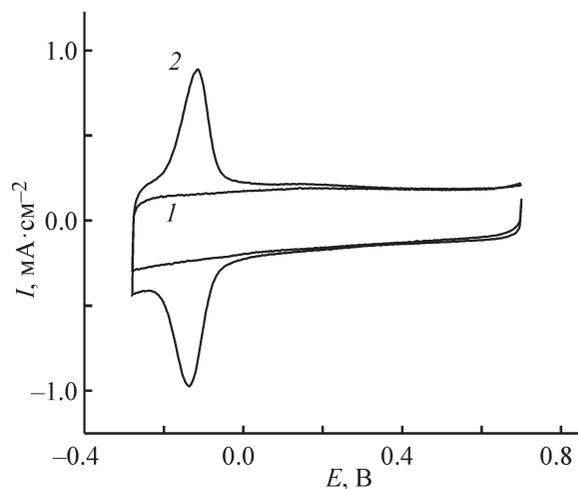


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электродов CY/PEDOT (1) и CY/PEDOT/ WO_3 (2) в 0.5 М H_2SO_4 .

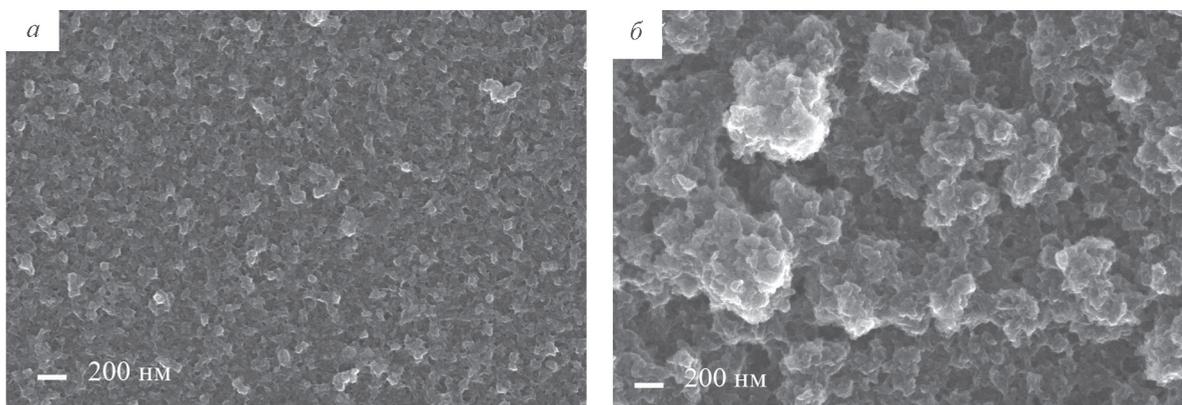


Рис. 4. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, пленок SU/WO_3 (а), $SU/PEDOT/WO_3$ (б).

Увеличение 50 000, масштаб шкалы — 200 нм.

методом сканирующей электронной микроскопии. Получаемые на SU -электроде пленки WO_3 образованы из чешуек неправильной формы размером 50–100 нм и являются рыхлыми. Пленки PEDOT имеют относительно плотную нерегулярную сетчатую пространственную структуру с порами разного размера (20–200 нм), сформированную в результате срастания отдельных глобул. При электроосаждении на пленки PEDOT чешуйки осадка WO_3 покрывают как находящиеся на поверхности глобулы полимера, так и стенки доступных пор, размер агрегатов чешуек WO_3 на поверхности PEDOT составляет 100–400 нм. Высокая пористость пленок PEDOT позволяет получать композитные материалы PEDOT/ WO_3 с развитой поверхностью осадка WO_3 , что повышает емкостные характеристики данного материала.

Выводы

Изучено влияние природы материала электрода-подложки (электроды из золота, платины, ИТО-электроды, стеклоуглеродные электроды и стеклоуглеродные электроды, покрытые пленками проводящих полимеров — полианилина, полипиррола и поли-3,4-этилендиокситиофена) на электрохимическое осаждение оксида вольфрама из метастабильного кислого раствора изополивольфрамата.

Показано, что природа подложки оказывает заметное влияние на электрохимические свойства осадков оксида вольфрама. Особенно большие различия связываются с адсорбцией водорода на платине в области потенциалов осаждения оксида вольфрама и с химическим взаимодействием поливольфрамат-ионов с тиофеновой серой в составе полимера. В случае стеклоуглеродных электродов, покрытых

пленками полианилина и полипиррола, осаждения оксида вольфрама из тех же по составу растворов не наблюдалось, что связывается с заметно пониженной проводимостью полимеров в области потенциалов электроосаждения оксида вольфрама.

Благодарности

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00593).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Жужельский Дмитрий Викторович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7372-1744>

Толстомятова Елена Геннадьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8098-776X>

Кондратьева Нина Евгеньевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7053-7485>

Елисеева Светлана Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2015-2151>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

Список литературы

- [1] *Granqvist C. G.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2000. V. 60. P. 201–262.
- [2] *Chang X., Sun S., Dong L., Dong Y., Yin Y.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 8994–9002.
- [3] *Yang P., Sun P., Du L., Liang Z., Xie W., Cai X., Huang L., Tan S., Mai W.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 16483–16489.
- [4] *Holze R.* // *Metal oxides in supercapacitors* / Eds D. P. Dubal, P. Gomez-Romero. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 219–245.
- [5] *Meng Q., Cai K., Chen Y., Chen L.* // *Nano Energy.* 2017. V. 36. P. 268–285.
- [6] *Lokhande V. C., Lokhande A. C., Lokhande C. D., Kim J. H., Ji T.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 685. P. 381–403.
- [7] *Picquart M., Castro-Garcia S., Livage J., Julien C., Haro-Poniatowski E.* // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000. V. 18. P. 199–206.
- [8] *Himeno S., Kitazumi I.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2003. V. 355. P. 81–86.
- [9] *Redkin A. F., Bondarenko G. V.* // *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. P. 1549–1561.
- [10] *Pugolovkin L. V., Cherstiouk O. V., Plyasova L. M., Molina I. Y., Kardash T. Y., Stonkus O. A., Yatsenko D. A., Kaichev V. V., Tsirlina G. A.* // *Appl. Surface Sci.* 2016. V. 388. P. 786–793.
- [11] *Тимофеева Е. В., Цирлина Г. А., Петрий О. А.* // *Электрохимия.* 2003. Т. 39. № 7. С. 795–806 [*Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2003. V. 39. N 7. P. 716–726].
- [12] *Plyasova L. M., Molina I. Y., Kustova G. N., Rudina N. A., Borzenko M. I., Tsirlina G. A., Petrii O. A.* // *J. Solid State Electrochem.* 2005. V. 9. P. 371–379.
- [13] *Zhuzhelskii D. V., Tolstopjatova E. G., Eliseeva S. N., Ivanov A. V., Miao S., Kondratiev V. V.* // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 209. P. 182–190.
- [14] *Ou J. Z., Ahmad M. Z., Latham K., Kalantar-zadeh K., Sberveglieri G., Wlodarski W.* // *Proc. Eng.* 2011. V. 25. P. 247–251.
- [15] *Bobics L., Sziraki L., Lang G. G.* // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. P. 283–287.
- [16] *Елисеева С. Н., Спиридонова Д. В., Толстопятова Е. Г., Кондратьев В. В.* // *Электрохимия.* 2008. Т. 44. № 8. С. 965–971 [*Eliseeva S. N., Spiridonova D. V., Tolstopyatova E. G., Kondratiev V. V.* // *Russ. J. Electrochem.* 2008. V. 44. N 8. P. 894–900].
- [17] *Zotti G., Cattarin S., Comisso N.* // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 239. P. 387–396.
- [18] *Garfias-García E., Romero-Romo M., Ramírez-Silva M. T., Morales J., Palomar-Pardavé M.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. P. 763–773.
-