

# Электрохимические свойства компактов из нанодисперсных порошков алмазов в водных электролитах

© И.А. Новоселова, Е.Н. Федоришена, Э.В. Панов, А.А. Бочечка\*, Л.А. Романко\*

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Украины,  
03142 Киев, Украина

\* Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,  
04074 Киев, Украина

E-mail: iness@ionc.car.net, fedoryshena@yahoo.com

На модельных редокс-системах  $K_3[Fe(CN)_6]$ – $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $Ce(SO_4)_2$ – $Ce_2(SO_4)_3$  в водных электролитах исследованы особенности электрохимического поведения компактов из микро- и нанодисперсных порошков алмазов. Форма вольтамперограмм для компактов из микродисперсных алмазов и кинетика реакций на них в растворе системы  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  подобны полученным при применении металлического электрода. Эти же реакции на нанодисперсных алмазах существенно необратимы.

Поиск коррозионно-стойкого и одновременно электрохимически активного электродного материала побуждает исследовать новые, нетрадиционные материалы для их возможного применения в различных областях электрохимии. К материалам, обладающим уникальной химической и физической стабильностью, относятся алмазы. Большие успехи, достигнутые в последние годы в области их синтеза и целенаправленного изменения свойств, в том числе электрофизических, позволили использовать легированные бором полупроводниковые алмазные образцы (поликристаллические пленки и монокристаллы) в качестве перспективного электродного материала для электроанализа, электросинтеза, электролиза. Данные материалы имеют широкую область идеальной поляризуемости (что очень важно для электродного материала), низкие фоновые токи, обладают чувствительностью и избирательностью к небольшим концентрациям реагентов [1–3]. Однако указанные материалы являются дорогостоящими, а из-за зонально-секториального строения кристаллов (неравномерного распределения акцепторных примесей в пирамидах роста и слоях граней) их работа отличается плохой воспроизводимостью электрохимических характеристик. В связи с этим нами проведено исследование электрохимического поведения компактов, изготовленных в условиях высоких давлений и температур из алмазного порошка разной дисперсности в водных растворах электролитов, для оценки возможности их применения в электрохимии.

## 1. Эксперимент

Объектами исследований являлись поликристаллы, получаемые спеканием из нанодисперсных алмазных (НА) порошков и микродисперсных алмазов (МА) с размерами частиц 2–20 нм и 200–250 мкм соответственно при давлении 8 ГПа и температуре 1600 °С. Основой получения НА является детонация взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом, которая осуществляется в замкнутом объеме в среде, инертной к углероду. Нами использовались НА производства фирмы „АЛИТ“, подвергнутые дополнительной химиче-

ской очистке и модификации поверхности частиц. При подготовке к спеканию производились также вакуумная дегазация порошков и вакуумная герметизация рабочего объема, в котором осуществлялось их спекание. МА были синтезированы статическим методом в системе Mg–Zn–C–B при давлении 8 ГПа и температуре 1700 °С. Благодаря легированию бором в процессе синтеза микропорошки алмазов являются полупроводниками *p*-типа.

Нами оценено удельное электросопротивление указанных материалов на постоянном токе. Его значения лежат в пределах  $(1–5) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  (для различных образцов). Электрод представлял собой компакт в виде таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм для МА и 5 мм для НА. Омический контакт осуществлялся нанесением серебряного клея на нерабочую сторону таблетки. Компакт помещался в тefлоновый патрон с окном (для контакта электрода с электролитом) и уплотнением из силиконовой резины по периметру окна. Изоляция таблетки от электролита и токоподвод осуществлялись с помощью прижимного винта. Все приведенные далее данные отнесены к видимой поверхности электрода. Истинная площадь поверхности больше видимой примерно в 3 раза. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, в качестве противоиэлектрода использовалась платиновая фольга. При измерениях применялись стандартная трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенными катодным и анодным пространствами и потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР8. Электрохимическая активность изучаемых электродов оценивалась по данным циклической вольтамперометрии в диапазоне скоростей поляризации (*V*) 2–100 мВ/с для растворов редокс-систем  $K_3[Fe(CN)_6]$ – $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $Ce(SO_4)_2$ – $Ce_2(SO_4)_3$  на фоне 1 М КСl и 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно.

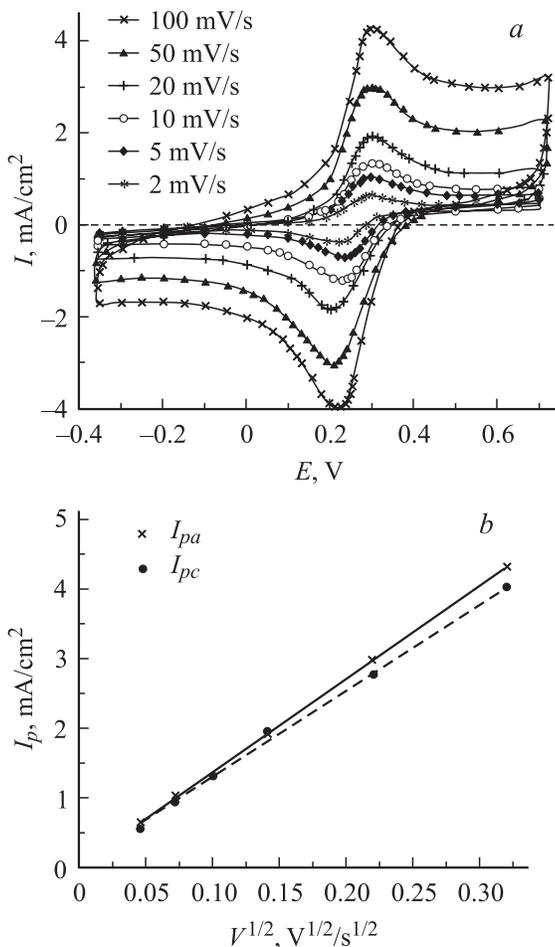
## 2. Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показали, что общими для электродов из НА и МА в фоновом электролите 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> являются высокая коррозионная стойкость

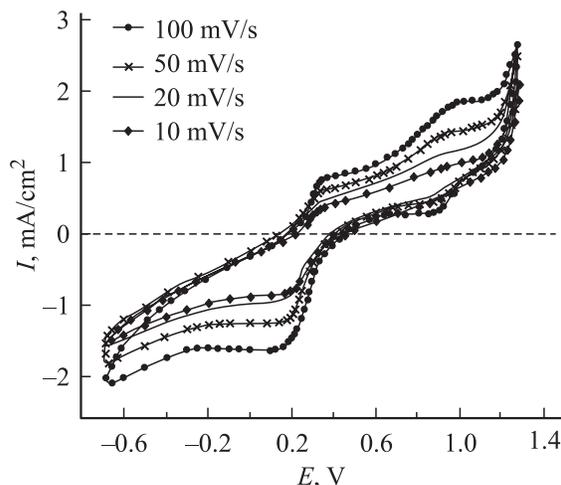
и широкая область потенциалов идеальной поляризуемости электрода (от  $-1.3$  до  $+1.5$  V).

В фоновом электролите KCl на HA- и MA-электродах были получены циклические вольтамперограммы с пиками тока при потенциалах  $+0.7$  и  $+0.64$  V на прямой и обратной ветвях соответственно.

Разность потенциалов анодного ( $E_{pa}$ ) и катодного ( $E_{pc}$ ) пиков тока при  $V \leq 10$  mV/s соответствует обратимому одноэлектронному переносу заряда. Зависимость тока пиков от скорости поляризации линейна. Анодный ( $I_{pa}$ ) и катодный ( $I_{pc}$ ) пики токов равны. В связи с этим (согласно теории циклической вольтамперометрии [4]) данную электродную реакцию можно отнести к разряду обратимых. Природу этой реакции установить не удалось. Подобные пики (при токах, примерно в 5 раз меньших) наблюдались на вольтамперограммах для графитового электрода, параллельно измеренных в этом же электролите. Обнаружение этой волны на графитовом, HA- и MA-электродах свидетельствует о наличии на границах кристаллов алмаза



**Рис. 1.** *a*) Циклические вольтамперограммы на МА-электроде в системе  $10^{-2}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  + 1 M KCl при различных скоростях поляризации. *b*) Зависимость пиков катодного ( $I_{pc}$ ) и анодного ( $I_{pa}$ ) токов МА-электрода от скорости поляризации в системе  $10^{-2}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  + 1 M KCl.



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы HA-электрода в растворе  $10^{-2}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  + 1 M KCl при различных скоростях поляризации.

некоторой проводящей ток углеродной, по-видимому графитоподобной, фазы.

После введения в раствор KCl деполаризатора  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $10^{-2}$  M) были зарегистрированы разрядные  $I, E$ -кривые этой системы в виде пиков тока на МА-электродах (рис. 1, *a*). Как видно из рисунка, потенциалы пиков не зависят от скорости поляризации  $V$ , зависимость  $I_p - V^{1/2}$  носит линейный характер (рис. 1, *b*), разность  $E_{pa} - E_{pc}$  равна 0.06 V, что соответствует одноэлектронному переносу заряда; анодные и катодные токи пиков равны. Отмеченные особенности позволяют сделать вывод о том, что на МА-электроде разряд данной редокс-системы происходит обратимо. Определены константы скорости анодной и катодной реакций  $K_0$  и коэффициенты диффузии реагентов  $D$ :  $K_0 = 1.6 \cdot 10^{-3}$  cm/s,  $D = 1.2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s.

Разряд данной редокс-системы на HA-электроде (рис. 2) происходит при тех же потенциалах, что и на МА-электроде; пики тока вырождаются в предельные токи, которые при тех же концентрациях реагента примерно в 5 раз меньше токов пиков на МА-электроде. Причем анодные токи вдвое меньше катодных. Указанные особенности, а также зависимость потенциала полуволны от скорости поляризации свидетельствуют о необратимом протекании электродной реакции в изучаемой редокс-системе.

Для другой редокс-системы  $\text{Ce}^{3+/4+}$  картина отклика МА- и HA-электродов значительно сложнее и требует дальнейшего исследования. В настоящий момент можно лишь отметить наличие на циклических вольтамперограммах слабо выраженных волн с предельными токами при потенциалах  $+1.2$  V на прямом и  $+1.1$  V на обратном ходе кривых, что соответствует разряду данной системы. Однако как для HA-, так и для МА-электродов в электролите обнаружены дополнительные волны при более отрицательных потенциалах, которые в фоновом электролите без деполаризатора от-

сутствуют. Поведение исследуемых компактов отличается от поведения легированных бором крупных (3–4 mm) монокристаллов алмаза [3], которые проявляют более выраженный отклик на указанную систему, хотя реакция окисления  $\text{Ce}^{3+}$  протекает с большим перенапряжением ( $E_{pa} = +1.7\text{V}$ ).

### 3. Выводы

Прессованные компакты на основе НА- и МА-порошков могут быть использованы в качестве индикаторных электродов при электрохимических исследованиях. Электрохимические характеристики МА-электродов в модельной редокс-системе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  подобны полученным для металлических электродов. Достоинствами таких электродов являются коррозионная стойкость, доступность материала, возможность получения электродов сложной геометрии и больших размеров, более равномерное распределение акцепторной примеси (бора) в материале. Пока не выявлены, но весьма возможны новые свойства НА-электрода, обусловленные его наноструктурой.

Недостаток НА- и МА-электродов состоит в низкой электрокаталитической активности. Поэтому представляются целесообразными поиск способов активации поверхности НА и изучение модельных реакций на них с целью привлечения НА- и МА-электродов для решения задач электросинтеза и электроанализа.

### Список литературы

- [1] Ю.В. Плесков. *Электрохимия* **38**, 12, 1411 (2002).
- [2] И.А. Новоселова, Э.В. Панов, Е.Н. Федоришена, Л.А. Романко, А.Г. Гонтарь, В.Ю. Горохов. *Сверхтвердые материалы* **1**, 27 (2002).
- [3] I.A. Novoselova, E.N. Fedoryshena, E.V. Panov, N.F. Olijnyk, S.A. Ivakhnenko, O.A. Zanevskiy, T.A. Nachalnaya. Abstracts of the 8th Int. Symp. on Diamond Materials. Paris (2003). Abstr. N 534.
- [4] З. Галюс. *Теоретические основы электрохимического анализа*. Мир, М. (1974). 552 с.