

УДК 541.138

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПАКТОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ И ДИСПЕРСНОСТИ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

© 2009 Е. Н. Федоришена, Е. П. Наконешная, И. А. Новоселова\*

Приведены результаты электрохимического исследования электродов на основе компактов из синтетических алмазов разной природы и дисперсности в фоновых электролитах и электролитах, содержащих ок-ред систему  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ . Показано влияние электрохимической обработки поверхности на процесс восстановления молекулярного кислорода, а также влияние этого процесса и процессов разложения фонового электролита на кинетику ок-ред реакции. Установлено, что путем электрохимической обработки поверхности возможно изменение кинетики ок-ред реакций.

Ключевые слова: компакты, синтетические алмазы, водные электролиты, ок-ред реакции.

### **Введение**

Алмазные и алмазоподобные материалы привлекают большое внимание исследователей в разных областях науки, в том числе и в электрохимии. Это связано с целым комплексом их уникальных свойств: высокая коррозионная стойкость, механическая прочность, широкая область идеальной поляризации и другие [1]. Известно, что окно потенциалов с низкими фоновыми токами для таких электродов составляет 2 – 3 В, что значительно больше, чем для традиционных металлических и углеродных электродов. Это позволяет реализовывать на них реакции, протекающие при высоких анодных и катодных потенциалах, что не может быть достигнуто на металлических электродах из-за низкого перенапряжения разложения фонового электролита и растворения металлов. С другой стороны наличие на поверхности алмазных электродов функциональных групп разного состава позволяет изменять ее свойства путем электрохимической модификации электрода. Нами показано, что поляризация электрода до определенных потенциалов, а также электролиз при этих потенциалах приводит к уменьшению перенапряжения выделения водорода и кислорода в фоновых электролитах, что позволяет говорить о возможности применения исследуемых электродов в топливных элементах.

### **Объекты исследования**

Предыдущие исследования [2,3] показали, что перспективным электродным материалом являются спеченные поликристаллы на основе порошков синтетического алмаза (легированные бором и без бора) разной дисперсности. Технология их изготовления относительно дешевая и позволяет получать электроды разных размеров и конфигурации. Электроды получали спеканием алмазных порошков в аппарате высокого давления тороидного типа при различных температурах. Алмазные нанопорошки (размер зерен 2 – 20 нм) получены при детонации взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом, в дальнейшем обозначаемые как НА [4]. Порошки микронных размеров (200 – 250 мкм) МА и субмикронных размеров (зернистость 1/0 и 0,3/0) АСМ получены статическим синтезом из систем Mg – Zn – С – В при температуре 1700 °С и Ni – Mn – С в аппаратах высокого давления на заводе “АЛКОН”, г. Киев.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов выделения хлора, кислорода, водорода и восстановления молекулярного кислорода и их влиянию на кинетику окислительно-восстановительной системы  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ , а также влиянию гальванохимической обработки (электрохимической модификации) поверхности электрода на процессы разложения фонового электролита и восстановление молекулярного кислорода. Эти данные важны для оценки возможности их применения в химических источниках тока, в системах экологического мониторинга и для водородной энергетики. Необходимо отметить, что на сегодняшний день известно всего несколько работ на подобных материалах [1,2,5]. На наш взгляд, такие исследо-

\* *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Палладина 32/34, 03680 Киев-142, e-mail: evgnak@mail.ru*

вания являются актуальными, так как в результате возможно получение абсолютно нового типа коррозионно стойкого и электрохимически активного электродного материала.

### Обсуждение результатов исследования

Методом циклической вольтамперометрии изучены указанные реакции в фоновых электролитах 1М КСl и 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на исследуемых материалах.

Показано, что для МА и НА электродов окно потенциалов в фоновых электролитах составляет ~ 3 В. Также обнаружено наличие волн тока в интервале потенциалов +(0,5 ÷ 0,7) В в 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и +(0,4 ÷ 0,7) В в 1М КСl. Мы полагаем, что эта волна соответствует процессу окисления-восстановления хинон-гидрохинонных поверхностных групп. Для МА электрода этот процесс является обратимым, его токи малы (<1 мА/см<sup>2</sup>) и не мешают использованию такого электрода в методах электросинтеза и электроразложения органических соединений.

В растворе, содержащем депполяризатор К<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/К<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] на МА электроде зарегистрированы вольтамперограммы (рис.1), которые соответствуют обратимому протеканию электродного процесса: анодный (I<sub>п.а.</sub>) и катодный (I<sub>п.к.</sub>) пики токов равны, зависимость токов пиков от скорости поляризации (V) и концентрации депполяризатора линейна, потенциалы катодного (E<sub>п.к.</sub>) и анодного (E<sub>п.а.</sub>) пиков не зависят от V, а их разность (ΔE<sub>п.</sub>) = 0,059 В отвечает одноэлектронному процессу переноса заряда. Константа скорости катодной реакции (k<sub>s</sub>) = 1,6 · 10<sup>-3</sup> см/с, а коэффициент диффузии (D) = 1,2 · 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с согласуются с данными, полученными для платинового электрода в этом же растворе.

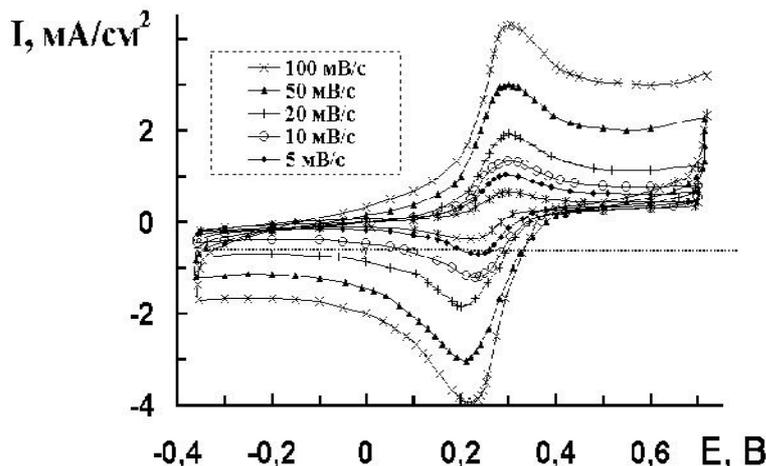


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для МА электрода в растворе 1М КСl + 10<sup>-2</sup> М [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> при различных скоростях поляризации.

Анализ вольтамперограмм, полученных на НА электроде в этом же растворе указывает на необратимое протекание изучаемой окислительно-восстановительной реакции. Величина катодного пика превышает величину анодного в 2 раза и с увеличением скорости поляризации пики вырождаются в предельные токи. Величины токов указывают на то, что на НА электроде процесс протекает с меньшей скоростью, чем на МА электроде. Этот факт противоречит известным представлениям [6] о возникновении в нанокристаллических полупроводниковых материалах наноразмерных эффектов, обуславливающих высокую каталитическую активность материала, и может свидетельствовать о наличии на поверхности НА электрода малоактивной углеродной фазы.

Электроды типа АСМ ведут себя примерно одинаково в фоновых электролитах и в окислительно-восстановительных системах, хотя они сильно разнятся по удельному сопротивлению (АСМ 1/0 ρ = 8,41 Ом·см, АСМ 0,3/0 ρ = 4,0·10<sup>7</sup> Ом·см). Так окно потенциалов для этих электродов в фоновых электролитах составляет ~(2,7÷ 3) В. На катодной ветви вольтамперных зависимостей наблюдаем волну тока в диапазоне потенциалов – (0,5÷1,2) В, которая появляется только после предварительной анодной поляризации алмазных электродов (до потенциалов более + 2,0 В) и отвечает процессу восстановления молекулярного кислорода. Для других углеродных материалов (стеклоуглерод и графит) волна восстановления растворенного кислорода

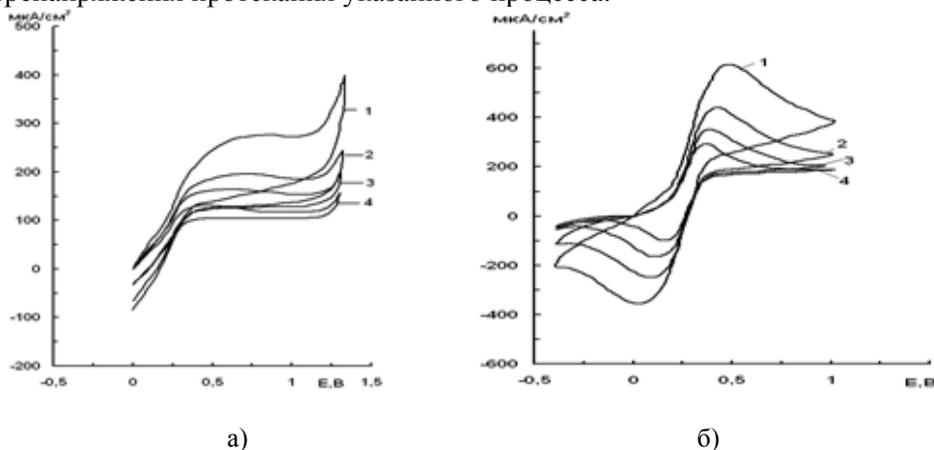
фиксируется сразу при первичной катодной поляризации электродов. Такое различие в поведении углеродных электродов разной природы связано со слабой адсорбционной способностью поверхности алмазов.

Показано, что химическая модификация поверхности электродов на основе АСМ алмазов также дает положительный результат. Модифицирование проводили ионами меди из раствора  $\text{CuSO}_4$  различной концентрации. После выдержки электрода в растворе  $10^{-2}\text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в течение 30 минут на катодной вольтамперной кривой, снятой в растворе  $1\text{N H}_2\text{SO}_4$  наблюдается уменьшение перенапряжения ( $\eta$ ) процесса выделения водорода на 250 мВ. Обработка вольтамперных кривых по уравнению Тафеля показала, что токи обмена  $i_0$  реакции выделения водорода увеличиваются почти в 5 раз (с  $13,6 \cdot 10^{-6}\text{A/cm}^2$  до  $74 \cdot 10^{-6}\text{A/cm}^2$ ). При уменьшении концентрации ионов меди примерно в 15 раз, величина перенапряжения катодного процесса уменьшается на 150 мВ. Этот факт может быть использован при разработке топливных элементов на основе исследуемых электродов.

Циклические вольтамперограммы, снятые на АСМ электродах в растворе, содержащем окислительно-восстановительную систему, можно охарактеризовать следующим образом: в целом процесс протекает необратимо ( $\Delta E_p \sim 200$  мВ для АСМ 1/0 и  $\Delta E_p \sim 500$  мВ для АСМ 0,3/0). Потенциал анодного пика и его ток являются функцией от  $V$ , с уменьшением  $V$  пики становятся более четкими (волны преобразуются в пики).

Более детальное исследование электродных процессов, протекающих на электроде АСМ 0,3/0, который отличается большим удельным сопротивлением, показало, что анодные процессы (выделение  $\text{Cl}_2$  и  $\text{O}_2$ ) не влияют на кинетику ред-ок процесса в системе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . И наоборот, предобработка поверхности электрода до потенциалов восстановления  $\text{O}_2$  (-0,6В) и выделения  $\text{H}_2$  (-1,2В), а также электролиз при указанных потенциалах (~ 5 – 10 минут) приводит к увеличению константы скорости, а также обратимости реакции ( $\Delta E_p = 200$  мВ). Так на рис.2 приведены вольт - амперные зависимости АСМ электрода в ред-ок системе до и после электрохимической обработки поверхности (электролиз при потенциале восстановления кислорода -1В). Из рисунка видно, что обработка приводит к увеличению токов окислительного процесса (соответственно и константы скорости) и его обратимости.

Обработка поверхности при потенциалах выделения кислорода не приводит к увеличению кинетических параметров окислительно-восстановительного процесса, наблюдается даже увеличение перенапряжения протекания указанного процесса.



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы электрода АСМ 0,3/0 в растворе  $10^{-2}\text{M} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  до электрохимической обработки поверхности (а) и после электролиза при потенциале  $E = -1\text{В}$  в течение 10 мин. Скорость поляризации  $V$ , мВ/с: 1 – 50; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 5.

### Выводы

Таким образом, проведенные исследования показывают, что компакты из алмазных порошков различной природы и дисперсности являются перспективными как в качестве неразрушаемого анода, так и для электродов для топливной энергетики. Установлено, что кинетика электродных реакций значительно определяется составом поверхностных функциональных групп. Показано, что путем электрохимической предобработки поверхности алмазных электродов мы

можем управлять составом их поверхности с целью изменения кинетических параметров окислительно-восстановительных реакций в том или ином направлении.

#### Литература:

1. Ю.В. Плесков Электрохимия алмаза. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 104с.
2. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. и др. Электрохимическое поведение компактов из нано- и микродисперсных порошков алмазов в водных электролитах // Физика твердого тела. – 2004. – 46, № 4. – С.727 – 729.
3. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения // Сверхтвердые материалы. – 2007. – № 1. – С.32 – 50.
4. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. – С.-Пб.: СПбГПУ, 2003. – 344с.
5. Г.В. Жутаева, К.А. Радюшкина, М.А. Маринич, Г.П. Богатырева, М.Р. Тарасевич Электродный катализ кислородной реакции на электродах, изготовленных с использованием дисперсных синтетических алмазов, промотированных порфирином кобальта и его пиррополимером // Электрохимия. – 2001. – 37, № 10. – С.1223 – 1228.
6. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. – 1998. – 67, № 2. – С. 125 – 139.

*Поступила в редакцию 4 июля 2009 г.*

О. М. Федоришена, Є. П. Наконешна, І. А. Новоселова. Електрохімічна поведінка та гальванохімічна обробка електродних матеріалів на основі компактів із синтетичних алмазів різної природи та дисперсності у водних електролітах.

Наведені результати електрохімічного дослідження електродів на основі компактів із синтетичних алмазів різної природи та дисперсності у фонових електролітах та електролітах, що містять ох-red систему  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ . Показано вплив електрохімічної обробки поверхні на процес відновлення молекулярного кисню, а також вплив цього процесу та процесів розкладу фонового електроліту на кінетику ох-red реакції. Встановлено, що шляхом електрохімічної обробки поверхні можливо змінювати кінетику ох-red реакцій.

Ключові слова: компактні алмази, водні електроліти, ох-red реакції.

E. N. Fedoryshena, E. P. Nakoneshnaya, I. A. Novoselova. Electrochemical behavior and galvanochemical processing of electrode materials based on compacts made from synthetic diamonds of different nature and dispersity in aqueous electrolytes.

The results of electrochemical investigations of electrodes based on compacts made from synthetic diamonds of different nature and dispersity in the background electrolytes and electrolytes containing red-ox system  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  have been presented. The influences of surface electrochemical treatment on the process of reduction of molecular oxygen and also the influence of this process and the processes of background electrolyte discharge on the kinetics of red-ox reactions have been shown. The possibility was shown to change the kinetics of the red-ox reactions by the surface electrochemical treatment.

Key words: compacts, synthetic diamonds, aqueous electrolytes, red-ox reaction.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).