

Значення кінетичних параметрів для електрода з діоксиду олова

α	k_0 , см/с	i_0 , А/см ²	$E_{\text{рівн}}$, В	D
0.45	$k^a = 2,2 \cdot 10^{-4}$; $k^c = 2,11 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$	0.278 (для SnO ₂)	$1,56 \cdot 10^{-7}$
0.49 [8]*	$6,6 \cdot 10^{-2}$ [8]*	$3,0 \cdot 10^{-2}$ [8]*	0.253 (vs. Ag/AgCl в 1 М КСl) [7]*	$0,76 \cdot 10^{-5}$ [7]*

* Літературні дані наведені для Pt-електрода в такому ж розчині.

ренесення для реакції відновлення кисневмісних груп мало відрізняються від відомого ($\alpha \approx 0.5$) для платинового електрода [4].

У випадку реакції на SnO₂ у системі [Fe(CN)₆]^{3-/4-} коефіцієнт α і значення рівноважного потенціалу мало відрізняються від відомих для платинового електрода, як і сама форма ЦВА з гострими піками анодного I_{pa} і катодного I_{pc} струмів [3, 4, 6]. Константа швидкості реакції k_0 і струм обміну i_0 свідчать про квазіоберненість процесу.

Для подальшого підвищення електрохімічної активності SnO₂ (Cu,Sb)-електрода ми плануємо його допування полівалентними металами з метою підвищення електропровідності матеріалу електрода.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы реакции в растворе фона (КСl) и редокс-системе ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}) для SnO₂-елек-

трода. Катодные пики тока на ЦВА в 1 М КСl связаны с восстановлением поверхностных кислородсодержащих групп. Реакции окисления-восстановления в растворе 1 М КСl + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-} характеризуются пиками тока, что находится в согласии с теорией ЦВА для квазиобратимых процессов.

SUMMARY. Reaction in 1 М КСl solution and in redox couple ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}) on SnO₂-electrode was investigated using cyclic voltammetry (CVA). The cathodic peak of current was determining as reduction process of oxygen species on electrode surface. Cathodic and anodic peak of current which is characterized redox reaction in 1 М КСl + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-} corresponds with CVA theory for quasi reversible process.

1. *Matthias Batzill, Ulrike Diebold* // Progress in Surface Science. -2005. -**79**. -P. 47—154.
2. *Wolf Schmid*. Diss., der Fakultat fur Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls. -Universitat, Tubingen, 2004.
3. *Генкина Е.Н., Малеваный С.М., Панов Э.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 11—13.
4. *Breiter M.W.* // Electrochim. Acta. -1963. -**8**. -P. 457—470.
5. *Галус З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
6. *Делахей П.* Новые приборы и методы в электрохимии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
7. *Gosser D.K.* Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. -New York: John Wiley, 1993.
8. *Справочник по электрохимии* -Л.: Химия, 1981.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 26.11.2007

УДК 544.653.3:66.046.562:66.094.55

А.Б. Воронина, И.А. Новоселова, В.Ф. Козин, А.А. Омельчук

ИМПЛАНТАЦИЯ УГЛЕРОДА И БОРА В ЭЛЕКТРОДНУЮ МАТРИЦУ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Изучена имплантация углерода в платину и бора в железо в температурном интервале 550—650 °С. Исследования выполнены методами вольтамперометрии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. В качестве реакционной среды использованы галогенидные расплавы щелочных металлов. Как источник углерода применяли углекислый газ, которым насыщали расплав при давлении 5—15 атм, как источник бора — тетрафторборат калия. Показано, что продукты восстановления диоксида углерода взаимодействуют с матрицей платинового электрода. При этом происходит не только внедрение углерода в поверхностные слои платины, но и их разрушение. Уста-

© А.Б. Воронина, И.А. Новоселова, В.Ф. Козин, А.А. Омельчук, 2008

новлено, что катодный осадок представляет смесь наноразмерных углеродных материалов — поликристаллического графита, углеродных нанотрубок, волокон и аморфного углерода. Также показано, что бор довольно легко проникает в поверхностные слои железа из среднетемпературных хлоридных расплавов.

Одним из перспективных методов модификации металлических поверхностей является электрохимическая имплантация элементов в электродную матрицу. Электрохимическая имплантация — это разряд ионов на поверхности катода с последующим взаимодействием с электродной матрицей и проникновением восстановленного элемента или образовавшегося интерметаллического соединения в ее поверхностные слои. Транспорт модифицирующего элемента в объем поверхностных слоев реализуется в основном за счет дефектов структуры поверхностного слоя. Явление внедрения имеет большие перспективы практического применения, которые обусловлены изменением природы поверхности катода и возможностью синтезировать соединения с особым набором физико-химических свойств. По сравнению с химическими или ионно-плазменными методами модифицирования металлических поверхностей преимуществом электрохимического метода является возможность целенаправленного управления процессом, получения модифицированных слоев заданного состава и толщины путем подбора необходимых режимов и условий электролиза (потенциал и плотность тока, состав электролитической ванны, температура, разработка поверхности электрода и т.д.) [1].

К наиболее интересным процессам внедрения относятся борирование и карбидизация металлических электродных матриц. Электролитическое борирование металлических, преимущественно железных (стальных) поверхностей, стало эффективным методом формирования слоев с особо твердым покрытием и повышенной износостойкостью. Кроме того, боридный слой отличается повышенными коррозионной стойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью. К настоящему времени накоплено достаточно много данных по электролитическому борированию, в которых процесс проводят обычно при температурах выше 900 °С [2, 3]. Несмотря на это механизм и кинетика электродных процессов борирования однозначно не установлены. Не установлен механизм проникновения бора в электродную матрицу, взаимодействие бора с материалом матрицы, взаимосвязь условий электролиза с составом борированного слоя. Практически не изучены процессы борирования из среднетемпературных расплавленных электролитов (450—600 °С), не установлены принципы активирования электродной матрицы, оптимальные составы электролитических ванн.

Имплантация углерода в металлическую поверхность катода, в свою очередь, интересна тем, что в процессе их взаимодействия могут образовываться наноразмерные углеродные фазы — углеродные нанотрубки, волокна, поликристаллический графит и аморфный углерод [4]. Указанные аллотропные формы углерода благодаря своим наноразмерам имеют ряд уникальных свойств, которые определяют широкий спектр их использования во всех областях науки и техники и вызывают большой интерес исследователей всего мира в связи с перспективами создания новейших нанотехнологий 21 века [5].

Цель настоящей работы — определение возможности внедрения углерода и бора в электродные матрицы из среднетемпературных расплавленных электролитов.

Исследования выполнены методами циклической вольтамперометрии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, электронографии, рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. В качестве реакционной среды для модифицирования поверхности использовали галогенидные расплавы щелочных металлов. В случае выделения углерода на платине использовали тройную эвтектику хлоридов натрия, калия и цезия. В качестве источника углерода применяли углекислый газ, которым насыщали расплав под избыточным давлением 5—15 атм. В случае модифицирования железа бором использовали равномольную смесь хлоридов натрия и калия. Источником бора служил тетрафторборат калия. Опыты вели в температурном интервале 550—650 °С. Вольтамперные зависимости в исследованиях получали при помощи импульсного потенциостата ПИ-50-1. Стационарные *I—E*-кривые регистрировали двухкоординатным потенциометром ЛКД 4-003. Температурный режим эксперимента обеспечивали печью сопротивления типа СШОЛ-1.1,6/12-М3-У4.2. Для анализа модифицированной поверхности электродов изготавливали поперечные шлифы исследуемых образцов, которые анализировали рентгеновским электронным микроскопом-микроанализатором РЕММА-101М. Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEOL: JEM 100 CX II. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение). Рабочими электродами в случае проведения электролиза служили металлические пластины из платины и железа, анодами и одновремен-

но контейнерами для расплава — тигли из платины или стеклогуглерода. В вольт-амперных исследованиях индикаторными являлись игольчатые электроды из платины или стеклогуглерода. Электродом сравнения в случае имплантации углерода в платиновую поверхность была платиновая проволока. Поверхность электродов при насыщении углеродом и бором предварительно разрабатывали. Сущность та кой разработки состояла в поочередной поляризации электрода в катодном и анодном направлениях. Вначале электрод поляризовали в катодном направлении при потенциалах, близких к потенциалу разряда щелочного металла, затем — в анодном до выделения фона, причем количество электричества, пропущенное в обоих направлениях, было одинаковым, а плотность тока при анодной поляризации была значительно ниже, чем при катодной.

Выполненные исследования показали, что диоксид углерода, содержащийся в хлоридном расплаве под избыточным давлением, проявляет способность восстанавливаться на катоде в две стадии (рис. 1). Из рисунка видно, что в этой системе на прямом участке катодной кривой наблюдаются две волны с предельными токами и потенциалами полувольт (*A*) $E_{1/2} = -0.80$ (-0.40) В и (*B*) $E_{1/2} = -1.25$ (-0.85) В относительно платина-кислородного $Pt, O_2^{2-} | 1/2 O_2$ (платина-карбонатного $Pt, CO_3^{2-} | CO_2 + 1/2 O_2$) электродов сравнения. Результаты на двух индикаторных электродах согласуются, но на СУ-электроде катодные волны нахо-

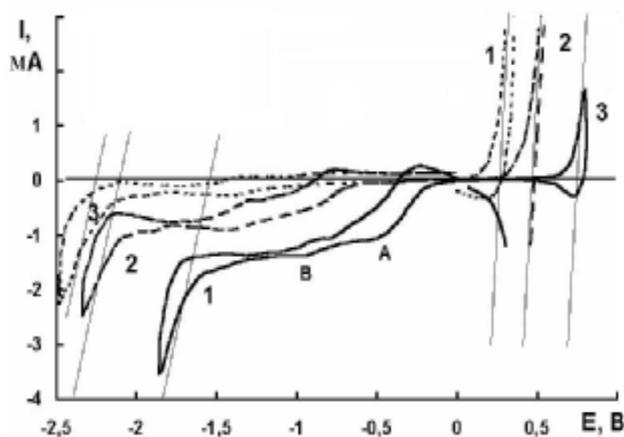


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы системы $Na, K, Cs | Cl$ в вакууме (1) и при избыточном давлении CO_2 , атм: 5 (2); 10 (3) на платиновом игольчатом электроде при скорости поляризации 0, 1 В/с и температуре расплава 550 °С.

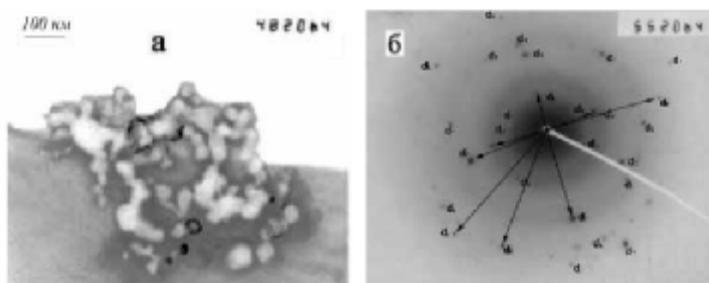


Рис. 2. ТЭМ (а) и электронограмма (б) продуктов катодного восстановления диоксида углерода в системе $Na, K, Cs | Cl$. Условия электролиза: давление CO_2 15 атм, $T=550$ °С, $i_k=6$ мА/см². Отмеченные межплоскостные расстояния d_i относятся к металлической платине.

дятся при более отрицательных потенциалах. Данное обстоятельство дало основания полагать, что между платиной и углеродом происходит определенное взаимодействие.

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронографии установлено, что катодный осадок представляет смесь наноразмерных углеродных материалов — поликристаллический графит, углеродные нанотрубки, волокна и аморфный углерод. При малых плотностях тока (≤ 15 мА/см²) — продукты катодного восстановления диоксида углерода также содержат платину (до 40 % мас.) (рис. 2).

Были зафиксированы потери (порядка десятых долей миллиграмма) и эрозия катода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что продукты восстановления диоксида углерода сложным образом взаимодействуют с матрицей платинового электрода. При этом происходит не только внедрение углерода в поверхностные слои платины, но и их разрушение, результатом чего является распыление электродной матрицы, наличие высокодисперсной платины в катодных продуктах. На рис. 3, а представлена зависимость изменения концентрации углерода в платиновой матрице.

Исследования по насыщению поверхностных слоев железа бором показали, что бор довольно легко проникает в поверхностные слои железа из среднетемпературных хлоридных расплавов. Методом рентгеновского микроанализа было установлено, что электролиз при 600 °С в течение 30 мин обеспечивает насыщение поверхности железа бором на глубину до 20 мкм (рис. 3, б)

Содержание бора на глубине 14 мкм от края шлифа достигает 12 % ат. В поверхностном слое (1—4 мкм) содержание бора значительно выше (40 % ат.). Компоненты хлоридного расплава практически не проникают в глубь электродной мат-

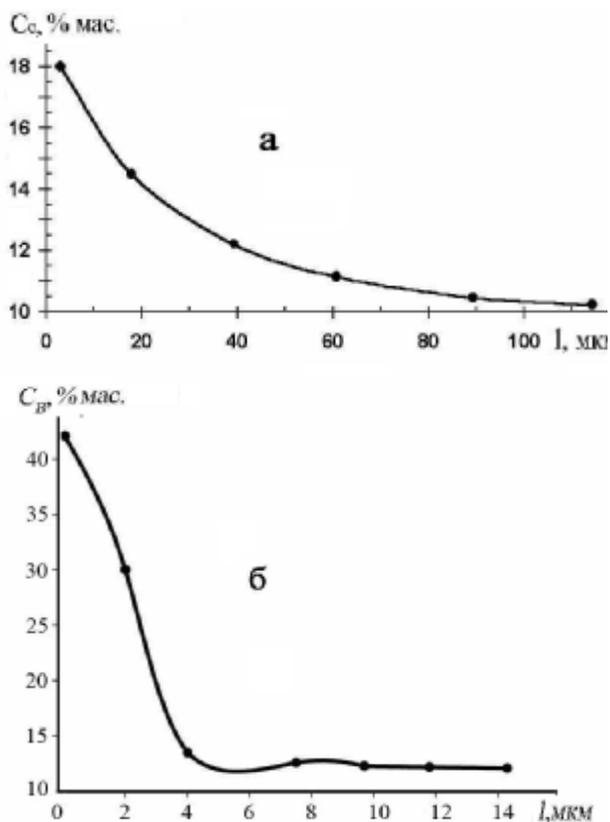


Рис. 3. Зависимости концентрации углерода в платине (а) и бора в железе (б) от глубины проникновения в поверхностный слой электродной матрицы.

рицы. Так, например, натрий, калий и хлор на глубине 2 мкм от края шлифа зафиксированы в количествах, не превышающих 0.07 % мас.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что среднетемпературные солевые композиции могут с успехом использоваться для борирования поверхности железа и низколегированных сталей.

РЕЗЮМЕ. Вивчено модифікування поверхні платини вуглецем і заліза бором в температурному інтервалі 550—650 °С. Дослідження виконані методами вольтамперометрії, скануючої і трансмісійної електронної мік-

роскопії, рентгенофазового аналізу та рентгенівського мікроналізу. В якості реакційного середовища використані галогенідні розтопи лужних металів. Джерелом вуглецю виступає вуглекислий газ, яким насичують розтоп під надлишковим тиском 5—15 атм, джерелом бору — тетрафторборат калію. Показано, що продукти відновлення діоксиду вуглецю складним чином взаємодіють з матрицею платинового електрода. При цьому відбувається не лише входження вуглецю в поверхневі шари платини, а й їх руйнування. Встановлено, що катодний осад являє собою суміш нанорозмірних вуглецевих матеріалів — полікристалічного графіту, вуглецевих нанотрубок, волокон і аморфного вуглецю. Також показано, що бор доволі легко проникає в поверхневі шари заліза із середньотемпературних хлоридних розтопів.

SUMMARY. The surface modification of platinum and iron by carbon and boron accordingly in temperature interval 550—650 °C is concerned. Investigations are carried out by the methods of voltammetry, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis and X-ray microanalysis. Halide melts of alkali metals were used as a reactionary medium. Carbonic gas, by which the melt is saturated with under the overpressure 5—15 atm, is a source of carbon; potassium tetrafluoroborate is a source of boron. It is shown, that the products of carbon dioxide reduction interact with the matrix of platinum electrode in a complicated manner. Not only carbon implantation into platinum surface layers takes place, but also their destruction. Cathodic deposition is established to be the mixture of nanoscaled carbonic materials — polycrystalline graphite, carbonic nanotubes, fiber and amorphous carbon. As also shown, boron rather easily penetrates in iron surface layers from medium-temperature chloride melts.

1. Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. Кинетика сложных электрохимических реакций. - М.: Наука, 1981.
2. Ворошин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. -М.: Металлургия, 1978.
3. Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и сталях. -Киев: Наук. думка, 1970.
4. Новоселова И.А., Олейник Н.Ф., Воронина А.Б. и др. // Сб. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии". -2006. -Т. 4, вып. 4. -Киев: РВВ ИМФ. -С. 1039—1048.
5. Раков Э.Г. // Успехи химии. -2001. -70, № 10. -С. 934—973.