

стве образуются хлоридные комплексы Pt (IV), а впоследствии происходит их взаимодействие с ацетамидом, что приводит к образованию комплексов типа  $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ . По мере анодного растворения платинового анода ионы Pt (IV) накапливаются в расплаве, что отражается в увеличении интенсивности полос в ЭСП (рис. 2). При концентрации ионов Pt (IV) порядка 0.01 моль/л в ЭСП фиксируется лишь край полос, достигающий конечного предела при  $26000 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее анодное растворение платины не приводит к накоплению ионов Pt (IV) в расплаве, а на катоде выделяется платиновая чернь. Скорость анодного растворения Pt в исследуемом диапазоне плотностей тока ( $j = 10\text{--}100 \text{ мА/см}^2$ ) равна скорости электроосаждения Pt на катоде.

Таким образом, варьируя состав электролита на основе ацетамида, можно получить платиновую чернь в виде мельчайших наноразмерных частичек либо в объеме расплава, либо на катоде в виде покрытия. Толщина платинового покрытия составляет 7—10 мкм при хорошей адгезии к основе (Cu, Mo).

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено електрохімічну поведінку Pt в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду

та ацетаміду. Показано, що при електролізі карбамід-хлоридного розплаву метал осаджується у вигляді гальванопокриття макроструктури, електроліз розплавів на основі ацетаміду дозволяє отримати платинову чернь у вигляді нанорозмірних часточок або в об'ємі розплаву, або на катоді у вигляді покриття.

**SUMMARY.** The electrochemical behavior of Pt in carbamide and acetamide low-temperature melts was investigated. It was shown that Pt electrochemical deposit from carbamide-ammonium-chloride and acetamide-containing melts.

1. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
3. Буряк Н.И., Бабенков Е.А., Туманова Н.Х. и др. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 2. -С. 75—78.
4. Силинская Т.А., Буряк Н.И. // Там же. -2003. -**69**, № 3. -С. 36—40.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
6. Буряк Н.И., Силинская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 73—77.
7. Кочетова С.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2003.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 14.06.2005

УДК 541.138

**О.М. Федоришена, Е.В. Панов, І.А. Новоселова**

## **ПОРІВНЯННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ РІЗНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

Досліджено електрохімічну поведінку електродів на основі плівок аморфного вуглецю а-С, монокристалічного напівпровідникового алмазу, композитів із мікро- та нанопорошків алмазу в розчинах електролітів 1 М КСl, 0.5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, К<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>—К<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> та Се(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—Се<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

В останні роки спостерігається постійно зростаючий інтерес до використання електродів на основі синтетичного алмазу в теоретичній та прикладній електрохімії [1, 2]. Дослідженню електрохімічної поведінки алмазних плівок на різноманітних підкладках та монокристалів синтетичного алмазу присвячені чисельні роботи. Відомо, що легований бором синтетичний алмаз має надзвичайно широку (до 3 В) область потенціалів

з низькими фоновими струмами у водних електролітах. Алмаз можна піддавати високій анодній та катодній поляризації та витримувати у сильних окиснювальних середовищах без суттєвої шкоди для нього [3—5]. Алмазні електроди проявляють електрохімічну активність у розчинах окисно-відновних систем, наприклад, К<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>—К<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Се(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—Се<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> та ін. Такі властивості дають можливість використовувати елек-

© О.М. Федоришена, Е.В. Панов, І.А. Новоселова, 2006

троди із легованого бором алмазу в електросинтезі, електроаналізі, для очистки води.

Нами було показано, що подібно до алмазних електродів у водних розчинах електролітів ведуть себе також електроди на основі плівок аморфного вуглецю а-С на монокристалічному кремнії, одержаних методом розпилення графітової мішені в аргонівій плазмі. Технологія синтезу таких плівок добре відпрацьована, дозволяє одержувати плівки різної товщини і є відносно дешевою в порівнянні з технологією вирощування синтетичних алмазів.

Нині швидкими темпами розвиваються дослідження в області наноструктурних матеріалів. Нанокристалічний алмаз має всі переваги монокристалічного алмазу і є одним з небагатьох вуглецевих продуктів, який можна отримати у великих кількостях детонаційним методом. На сьогоднішній день існує всього декілька робіт по дослідженню електрохімічної поведінки електродів на основі нанокристалічного алмазу. Завдяки вказаним вище властивостям з урахуванням можливості виготовлення із нанокристалічного алмазу електродів великої площі та складної конфігурації є доцільним дослідження таких матеріалів з метою їх використання у різних галузях електрохімії.

Об'єктами досліджень були: електроди на основі а-С плівок на кремнієвих підкладках, отримані методом магнетронного розпилення графітової мішені в аргонівій плазмі [6]; плівки мали товщину від 500 Å до 1.5 мкм; леговані бором монокристали алмазу, отримані методом температурного градієнту на затравці в апаратах високого тиску [7]; композити, одержані спіканням при температурі 1600 °С та тиску 8 ГПа алмазних порошоків з розмірами частинок 2—20 нм (НА) та 200—250 мкм (МА). Метод отримання НА — детонація вибухової речовини з від'ємним кисневим балансом, що здійснюється у замкнутому просторі та середовищі, інертному до вуглецю. МА синтезовані статичним методом в системі Mg—Zn—C—B при тиску 8 ГПа та температурі 1700 °С.

В електрохімічних дослідженнях омичний контакт здійснювали нанесенням срібного покриття на протилежну робочій стороні електроду. Всю неробочу частину ізолювали чистим парафіном.

Електрохімічну поведінку вказаних матеріалів досліджували методами потенціодинамічних кривих, циклічної вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу з використанням трьохелектродної електрохімічної комірки. Застосовували

хлорсрібний електрод порівняння і допоміжний платиновий електрод. Вольтамперні характеристики (ВАХ) реєстрували при лінійній розгортці потенціалу за допомогою потенціостату ПИ-50-1 та комп'ютеризованої системи "Унілаб". Робочими розчинами були  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  в 1 М КСl та  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (кваліфікації х.ч. та ч.д.а.) при зміні концентрацій реагенту в діапазоні  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  моль/л.

Показано, що для напівпровідникових монокристалічних електродів область потенціалів з фоновими струмами  $10 \text{ мкА/см}^2$  складає майже 3 В у 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 2 В для розчину 1 М КСl і не залежить від концентрації бору та кристаліграфічної орієнтації граней кристалу. Монокристали алмазу з малою концентрацією бору відрізняються низькою електрохімічною активністю. На ВАХ монокристалу з більшим вмістом бору, знятих у розчинах  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  (рис. 1), спостерігаються піки струмів, величина яких змінюється пропорційно швидкості розгортки потенціалу та концентрації реагенту. Потенціал піку також змінюється із швидкістю поляризації відповідно до теорії циклічної вольтамперометрії для незворотних процесів. При поляризації в катодну область характерні піки не спостерігаються, що, можливо, вказує на напівпровідникову природу електроду.

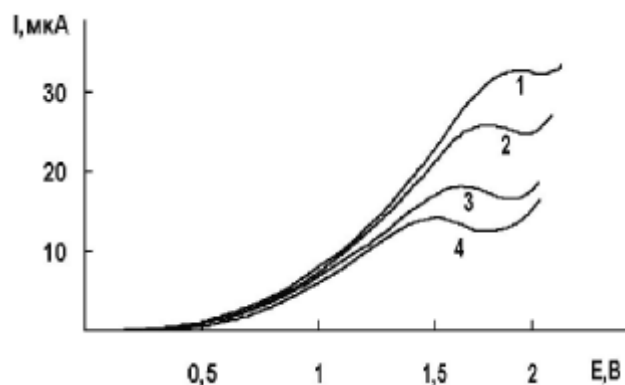


Рис. 1. Потенціодинамічні криві монокристалу алмазу (грань {111}) у розчині  $10^{-2}$  М  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  в 1 М КСl. Швидкість поляризації V, мВ/с: 1 — 100; 2 — 50; 3 — 20; 4 — 10. Площа електроду  $S=0.05 \text{ см}^2$ .

Відтворюваність електрохімічних характеристик на алмазних електродах невисока. Додатися стабільної роботи можна при синтезі монокристалів більших розмірів (5—7 мм) [7], швидкість росту яких невелика. При цьому є вірогідність отримання більш однорідного домішково-дефектного складу пірамід росту кристалу, що в

свою чергу позитивно впливатиме на фізико-хімічні властивості і відтворюваність електрохімічних характеристик електродів.

Для електродів на основі а-С плівок отримані наступні результати: низькі величини струмів у фоновому електроліті; область потенціалів для фонових струмів  $< 10 \text{ мкА/см}^2$  лежить у діапазоні  $-1 \div +1.2 \text{ В}$ . На скловуглецевому та платиновому електроді у цьому діапазоні потенціалів величина струмів на 3 порядки вища. Циклічні вольтамперограми а-С плівки в розчині  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  мають піки струму (рис. 2) і якісно подібні до тих, що спостерігаються нами для металевого (Pt) електроду у цьому ж розчині. Характерні точки на вольт-амперних кривих, тобто катодний та анодний піки струму і відповідні їм потенціали змінюються в залежності від концентрації йонів заліза і швидкості поляризації у відповідності з теорією циклічної вольтамперометрії [8]. Так, висота піку зростає пропорційно концентрації та швидкості поляризації, потенціал піку залежить від швидкості розгортки лінійно. Низькі значення константи швидкості електродної реакції та струму обміну ( $k_0=0.56 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$ ;  $i_0=5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ), великі величини різниці потенціалів катодного та анодного піків (0.7 В), а також залежність потенціалу піку від швидкості поляризації вказують на незворотність процесу. Низькими є значення коефіцієнтів переносу  $\alpha$  (0.3) та  $\beta$  (0.4), а сума не дорівнює 1.

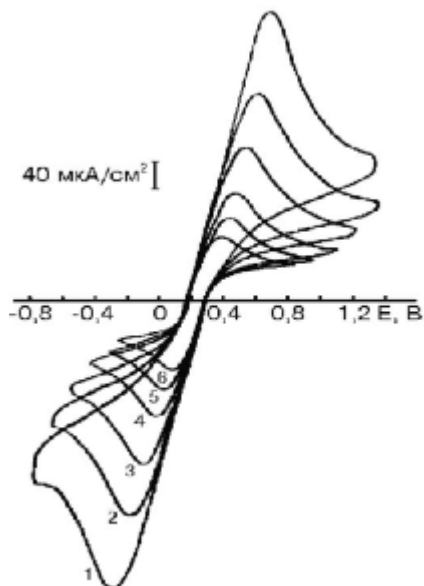


Рис. 2. Циклічні ВАХ а-С плівки у розчині  $1 \text{ М КСІ} + 1 \cdot 10^{-2} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Швидкість розгортки потенціалу  $E$ , мВ/с: 1 — 200; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 5.

Реакції окиснення  $\text{Ce}^{3+}$  та відновлення  $\text{Ce}^{4+}$  протікають у режимі змішаної кінетики, про що свідчить наявність піків струму на вольт-амперних кривих, знятих як в режимі одноразової лінійної розгортки потенціалу, так і в режимі циклічної вольтамперометрії. Цьому підтвердженням є також пряма пропорційність між струмом піків та коренем квадратним із швидкості розгортки потенціалу. Велика різниця потенціалів між катодними та анодними піками (0.7—1.3 В) і лінійна залежність потенціалу піку від швидкості поляризації вказують на необоротність реакцій в окисно-відновній системі  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ .

Введення в склад плівки в процесі синтезу нікелю та титану позитивно впливає на характер ВАХ а-С плівок (зменшується різниця потенціалів катодного та анодного процесів).

Що стосується корозійної стійкості а-С плівок, то можна відмітити, що при багаторазовому повторенні циклів зміни потенціалу від катодного виділення водню до анодного виділення кисню в розчині сірчаної кислоти візуально не спостерігали зміни поверхні електроду (тріщини, пори, відлушення плівки і т.д.)

Результати досліджень показали, що загальними для НА та МА електродів у фоновому електроліті  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  є висока корозійна стійкість, широка область потенціалів ( $-1.3 \div +1.5 \text{ В}$ ) фонових струмів ( $< 3 \text{ мА/см}^2$ ). У розчинах  $1 \text{ М КСІ}$  та  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  спостерігаємо максимум струму як на катодному, так і на анодному ході кривої при потенціалах  $+(0.5 \div 0.7) \text{ В}$  для  $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  на МА електродах та  $+(0.7 \div 0.9) \text{ В}$  для  $1 \text{ М КСІ}$  на МА та НА електродах (рис. 3). На НА електроді у розчині  $1 \text{ М КСІ}$  криві з максимумами струму характеризуються поганою відтворюваністю. Різниця потенціалів ( $\Delta E_p$ ) анодного ( $E_{pa}$ ) та катодного ( $E_{pc}$ ) піків процесу, що складає  $\sim 0.06 \text{ В}$ , та їх слабка залежність від швидкості поляризації вказує на те, що процес є оборотним. Для встановлення природи реакції застосовували перемішування електроліту, барботажа інертного газу (аргон) через електроліт, електроліз при потенціалі  $+0.7 \text{ В}$ . Однак ці заходи не привели до змін у протіканні процесу. Таким чином, природа реакції може бути пов'язана з наявністю на поверхні НА та МА значної кількості різноманітних функціональних груп, які здатні досить легко окиснюватися та відновлюватися. Згідно з роботою [9], процес у досліджуваній області потенціалів є редокс-перетворенням хінон-гідрохінонного поверхневого угруповання на вуглецевих матеріалах у кислих та лужних середовищах.

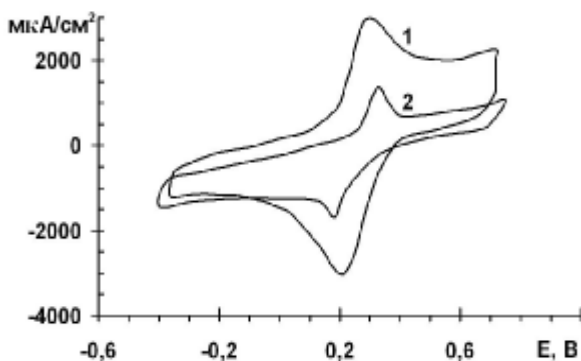


Рис. 3. Циклічні ВАХ МА (1) та НА (2) електродів у розчині 1 М КСl +  $1 \cdot 10^{-2}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

У розчині  $10^{-2}$  М  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  на фоні 1 М КСl для МА електроду зареєстровані вольтамперограми, якісно подібні до тих, що спостерігаються для металевого та графітового електродів та відповідають оборотному протіканню електродного процесу. Відношення анодного  $I_{pa}$  та катодного  $I_{pc}$  піків струму дорівнює 1, залежність піків струму від швидкості поляризації та концентрації лінійна, потенціали піків не залежать від швидкості розгортки потенціалу. Визначені константи швидкості анодної та катодної реакцій  $K_0$  та коефіцієнти дифузії реагентів  $D$ :  $K_0 = 1.6 \cdot 10^{-3}$  см/с;  $D = 1.2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Реакції в системі  $10^{-2}$  М  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  на фоні 1 М КСl на НА електродах є необоротними (рис. 3).

Монокристалічні алмазні електроди мають високу корозійну стійкість, широке вікно потенціалів низьких фонових струмів та проявляють електрохімічну активність в окисно-відновних системах з низькою перенапругою процесу. Однак такі електроди відрізняються поганою відтворюваністю результатів, в зв'язку з чим потребують додаткової модифікації поверхні та більш рівномірного розподілу бору у гранях кристалу.

Для а-С електродів характерні пасивність до агресивних середовищ, широкий діапазон потенціалів низьких фонових струмів, що дозволяє використовувати їх в електроаналізі. Кінетичні

параметри окисно-відновних процесів на а-С електродах відрізняються низькими струмами обміну та константами швидкості реакцій, а також залежністю ВАХ від попередньої електрохімічної обробки.

Електроди на основі нано- та мікропорошків алмазів мають також широку область потенціалів низьких фонових струмів та високу корозійну стійкість. При використанні таких матеріалів в електрохімії необхідна модифікація їх поверхні та можливість контролювання складу поверхневих функціональних груп.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано электрохимическое поведение электродов на основе пленок аморфного углерода а-С, монокристаллического полупроводникового алмаза, композитов из микро- и нанопорошков алмаза в водных растворах электролитов 1 М КСl, 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ .

**SUMMARY.** The electrochemical behavior of the electrodes on the basis of amorphous carbon films a-C, monocrystalline semiconductor diamond, the composites from the micro- and diamond nanopowders in the aqueous solutions of the electrolytes 1 М КСl, 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  has been investigated.

1. Плесков Ю.В. // Электрохимия. -2003. -**39**, № 12. -С. 1413.
2. Плесков Ю.В. // Электрохимия алмаза. -М: Изд-во "Эдиториал УРСС", 2003.
3. Плесков Ю.В. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 12. -С. 1411.
4. Новоселова И.А., Панов Э.В., Федоришена Е.Н. и др. // Сверхтвердые материалы. -2002. -**27**, № 1. -С. 27—31.
5. Федоришена О.М., Новоселова И.А., Панов Е.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 55—58.
6. Куликовский В.Ю., Курдюмов А.В. // Сверхтвердые материалы. -2002. -**27**, № 2. -Р. 26—31.
7. Новиков Н.В., Начальная Т.А., Ивахненко С.О. и др. // Там же. -2002. -№ 5. -С. 40—47.
8. Галус З. Теоретичні основи електрохімічного аналізу. -М.: Мир, 1974.
9. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.