

7. Свойства графитопластов на основе полиамида фенилон, наполненного термически расщепленным графитом / А. И. Буря, В. Ю. Дудин, А. А. Буря, В. В. Ильющенок // Журнал «Вопросы химии и химической технологии». 2002. – № 3. – С. 166–169/
8. Разработка и исследование свойств композитов на основе ароматического полиамида и углеродных нанотрубок / А. И. Буря, А. С. Редчук, Н. И. Наконечная и др. // Тр. 5-й Моск. междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)». – М.: Знание, 2008. – С. 602-609.
9. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – М.: Физматлит, 2007. – 368 с.

Поступила 19.06.09

УДК 544.65 : 546.26-162

И. А. Новоселова¹, Е. Н. Федоришена¹, кандидаты химических наук,
Е. П. Наконечная¹, А. А. Бочечка², д-р техн. наук,
Л. А. Романко², канд. техн. наук, **Е. А. Свирид²**

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, СПЕЧЕННЫХ ИЗ СУБМИКРОННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

The results of research of electrophysical properties and electrochemical behavior of electrodes based on the sintered polycrystals of synthetic diamond dielectric powders of submicron dispersity in the background electrolytes 1 M KCl and 0,5 M H₂SO₄ and electrolytes, containing the oxidizing-reduction system K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] have been presented. The electrochemical activity of partly graphitized composites in the studied electrolytes and its dependence on the volume resistance of samples are determined. The influence of electrochemical modification of electrode surfaces on the electro-catalytic properties of studied materials is shown.

Синтетический алмаз как новый электродный материал привлекает большое внимание электрохимиков в связи с уникальными электрохимическими, химическими и физическими свойствами. Проводящие алмазные электроды вызывают интерес благодаря преимуществам перед традиционными электродами. К преимуществам относятся: широкое окно потенциалов с низкими фоновыми токами в водных растворах электролитов; высокая коррозионная стойкость в агрессивных химических средах; обратимый характер переноса заряда для целого ряда неорганических редокс-систем; морфологическая и микроструктурная стабильность при высоких анодных и катодных потенциалах; низкая адсорбция неполярных молекул в водных электролитах; длительная стабильность работы. Большинство исследований фокусировалось на поликристаллических пленочных алмазных электродах, легированных бором и выращенных на различных металлических и полупроводниковых кремниевых подложках методом CVD. Алмаз превращается в проводящий материал с полуметаллической проводимостью, когда концентрация легирующей добавки бора достигает 10^{20} – 10^{21} см⁻³, и может использоваться в качестве электрода для решения различных задач электрохимии: в электроанализе, электросинтезе, химических источниках тока [1 – 4]. Однако легирование не

является единственным способом придания алмазу необходимой проводимости. Нелегированные диэлектрические алмазные пленки, содержащие наноалмазные фазы и подвергшиеся вакуумному отжигу, также могут использоваться как электродный материал [5; 6].

Электрохимические свойства поликристаллов из алмазных порошков разной дисперсности и природы изучены в меньшей степени [7–10], что связано с рядом причин. Во-первых, в целях получения из алмазных порошков поликристаллов требуется применение техники высоких давлений для осуществления пластической деформации алмазных частиц, за счет которой уплотняется порошок и образуются связи этих частиц. При этом когерентные границы между зернами не образуются. Во-вторых, проблемой является предотвращение процесса графитизации алмазов при спекании. Хотя, возможно, частичная (незначительная) графитизация алмазных композитов (при условии сохранения коррозионной стойкости) не препятствует их использованию в электрохимии. При этом необходимо получить образцы с контролируемой степенью графитизации и заданной проводимостью. В-третьих, для электрохимического применения желательнее использовать полупроводниковые алмазные порошки высокой проводимости. Однако технология их получения не разработана достаточно. В-четвертых, из-за зонно-секторального вхождения легирующих добавок в объем кристаллической решетки алмаза (неравномерного распределения акцепторных примесей в пирамидах роста и слоях граней) сложно получить порошки с заданной и воспроизводимой проводимостью. Однако, по нашему мнению, электроды из компактированных алмазных порошков перспективны для решения различных задач электрохимии благодаря сравнительно низкой стоимости и возможности изготовления электродов большой площади и разной геометрической конфигурации.

Для оценки возможности использования этого типа алмазных электродов предусматривается системное решение ряда исследовательских задач (рис. 1).

Синтез порошков диэлектрических и полупроводниковых алмазов с заданными электрофизическими и структурными свойствами	↔	Изготовление поликристаллов из синтезированных алмазов со стабильными структурными и электрофизическими свойствами	↔	Исследование физико-химических свойств спеченных алмазных материалов
Изучение электрохимического поведения спеченных алмазных электродов в электролитах разного состава	↔	Оценка работы алмазных электродов в аналитической электрохимии; при окислении органики; в электросинтезе	↔	Выбор оптимальной области применения спеченных алмазных электродов в электрохимии

Рис. 1. Исследовательские задачи, требующие решения для оценки возможности использования рассматриваемого типа алмазных электродов

В настоящей работе приведены результаты исследований и свойства (фазового состава, электрофизических характеристик) компактов из порошков нелегированных диэлектрических алмазов, их изготовления, электрохимического поведения в водных растворах 1М KCl; 0,5 М H₂SO₄. Особое внимание в исследованиях обращалось на процессы выделения кислорода, водорода в указанных электролитах, а также на восстановление молекулярного кислорода и их влияние на кинетику модельной окислительно-восстановительной системы K₃[Fe(CN)₆]/ K₄[Fe(CN)₆].

Объекты исследования и их характеристика

Для спекания поликристаллов использовали алмазные порошки АСМ 1/0; 0,3/0, выпускаемые концерном “АЛКОН” (ДСТУ 3292-95). Синтез указанных порошков осуществляли в условиях высокого давления и высокой температуры в системе Ni–Mn–C. Удельное сопротивление порошков до спекания составляло 10^{10} Ом·см. Спекание проводили в аппарате высокого давления типа „тороид” в интервале температур 1500 – 2000 °С с разной продолжительностью действия высокой температуры. Перед спеканием порошки подвергали дополнительной химической и вакуумной обработке. Параметры спекания, значения поверхностного и удельного сопротивления изготовленных поликристаллов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия спекания и характеристики композитов из алмазных порошков АСМ 0,3/0

Номер компакта	τ , с	T , °С	Сопротивление		Относительное содержание фаз		Номер электрода
			поверхностное, Ом	объемное, Ом·см	Графит	Алмаз	
2	5,6	2000	3,5	42	1,0	16,0	РЭ9
3	90	1593	3,2	$4 \cdot 10^7$	1,0	19,0	РЭ11
4	30	1547	2,5	$4,6 \cdot 10^3$	1,0	21,0	РЭ12
5	20	1508	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	1,0	25,0	РЭ10

Электрофизические характеристики измеряли при постоянной силе тока с использованием прижимных контактов. Поверхностное сопротивление не изменяется в большинстве образцов и значительно меньше удельного объемного сопротивления. Это свидетельствует о наличии на их поверхности электропроводящей оболочки.

После спекания композиты подвергали химической обработке: кипятили в смеси кислот $H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O = 3:1:1$, а затем в дистиллированной воде в течение часа. Массовые потери отмытых образцов после просушки не превышали 0,5 мас. %. Далее осуществляли рентгенофазовый анализ и по соотношению высот максимальных дифракционных пиков фаз графита [002] и алмаза [111] оценивали степень графитизации порошков при спекании. Соотношение пиков также приведено в табл. 1. Рентгеновские дифракционные картины электродов РЭ13, РЭ9, РЭ10 описаны на рис. 2.

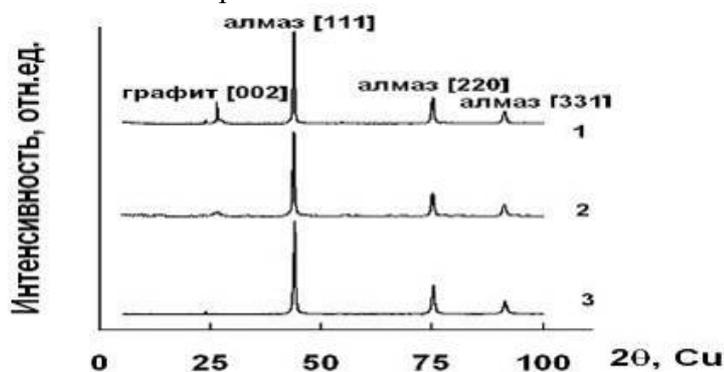


Рис. 2. Дифрактограммы образцов спеканных порошков алмаза АСМ 0,3/0 после химической отмычки: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5 (номер образца, см. табл. 1)

Для наглядности кривые параллельно сдвинуты относительно друг друга по оси ординат. Как показали результаты исследования, наблюдается корреляция между снижением объемного сопротивления поликристаллов алмазов и повышением температуры, а также увеличением продолжительности спекания образцов. Во всех образцах при повышении температуры спекания содержание алмазной фазы уменьшается. Продолжительность спекания

не всегда однозначно влияет на содержание алмазной фазы и их сопротивление. В образцах 1 и 2 увеличение продолжительности спекания при одинаковой температуре спекания 2000 °С приводит к увеличению содержания фазы графита в композите примерно в 4 раза; при этом объемное сопротивление уменьшается почти на порядок. Образец 5 имеет самое высокое поверхностное и объемное сопротивление, поэтому его можно рассматривать как предельный случай для оценки электрохимической активности.

Электрохимические измерения.

Использовали электрод в виде поликристалла – таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм. Омический контакт осуществляли нанесением серебряного клея на нерабочую сторону таблетки. Компакт помещали в тефлоновый патрон с окном (для контакта электрода с электролитом) и уплотнением из силиконовой резины по периметру окна. Изоляцию таблетки от электролита и токоподвод осуществляли прижимным винтом. Приведенные далее данные относятся к видимой поверхности электрода. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода; противоэлектродом служила платиновая фольга. При измерениях применяли стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами без дегазации. Электрохимическую активность изучаемых электродов оценивали методом циклической вольтамперометрии в диапазоне скоростей поляризации $V = 2 - 100$ мВ/с с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР8 в растворах 1 М КСl и 0,5 М H₂SO₄ и редокс-системе K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆].

Исходной характеристикой нового электродного материала является его коррозионная стойкость и анализ кривых «ток – потенциал» в растворах фоновых электролитов, а именно определение напряжения разложения воды (окна потенциалов). Результаты исследований показали, что общими для исследуемых электродов являются высокая коррозионная стойкость и широкая область потенциалов идеальной поляризуемости электрода (табл. 2). Для сравнения в табл. 2 приведены характеристики традиционных электродных материалов.

Таблица 2. Электрокаталитические характеристики изучаемых электродов в фоновых электролитах

Электрод	Стационарный потенциал $E_{\text{стац.}}$, В		Окно потенциалов, В	
	КСl	H ₂ SO ₄	КСl	H ₂ SO ₄
РЭ13	+0,10	+0,40	-1,28 – +1,35	-0,86 – +1,82
РЭ9	+0,20	+0,06	-1,49 – +1,59	-1,26 – +2,19
РЭ11	+0,10	+0,45	-1,28 – +1,42	-1,18 – +1,96
РЭ12	+0,19	+0,20	-1,60 – +1,32	-1,21 – +2,15
Платина	+0,31	+0,58	-0,74 – +1,10	-0,15 – +1,70
Пирографит	+0,20	+0,52	-1,58 – +1,19	-1,06 – +1,47

Рассмотрим подробнее электрохимические процессы, происходящие на тестируемых электродах.

Выделение водорода является катодным процессом в водных электролитах и на алмазных электродах происходит с большим перенапряжением (до 1,6 В в нейтральных и 1,2 В в кислых растворах). В катодной области потенциалов также наблюдается одно-стадийное восстановление растворенного кислорода при потенциале предельной силы тока -0,4 В в H₂SO₄ и двух- стадийное - в нейтральном растворе КСl при потенциалах $E_1 = -0,5$ В, $E_2 = -0,9$ В (рис. 3). Указанные волны отвечают восстановлению растворенного в электролите газообразного кислорода согласно реакциям



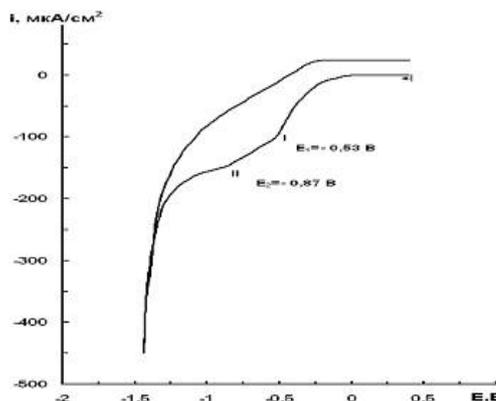


Рис. 3. Катодная вольтамперограмма в растворе 1 М КСl на электроде РЭИ1 при скорости поляризации $V = 50$ мВ/с

Вследствие слабой адсорбционной способности «свежей», ранее не подвергавшейся химической и/или электрохимической обработке поверхности алмаза отклик на эту волну на алмазных электродах фиксируется в кислых растворах только после предварительной анодной поляризации до потенциалов выделения кислорода. Указанный процесс (образование на поверхности электрода большого количества функциональных кислородсодержащих групп) влияют на кинетику электрохимических реакций, происходящих в указанных областях потенциалов. Этот факт рассмотрим далее. Выделение кислорода (хлора) происходит в анодной области также с большим перенапряжением (до 1,7 В), что позволяет реализовывать на алмазных поликристаллах электрохимическое окисление экологически вредных органических соединений или получать озон (что может быть использовано для дезинфекции воды).

В результате исследования отклика изучаемых электродов на присутствие в фоновом электролите КСl редокс-системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ установлено, что волна разряда депольризатора четко проявляется после электрохимической разработки электрода (циклируемая поляризация в катодную и анодную области потенциалов до разряда фонового электролита); потенциалы и сила тока волны окисления $K_3[Fe(CN)_6]$ зависят как от скорости циклической развертки потенциала V , так и от катодного потенциала возврата $E_{возвр}$:

- если катодный $E_{возвр}$ не доходит до потенциала волны восстановления кислорода, наблюдается линейная зависимость токов и потенциалов волн разряда депольризатора $K_3[Fe(CN)_6]$ от V , как на обычных металлических электродах, зависимость потенциалов i_p от V и разность потенциалов пика и полупика ($\Delta E = (E_p - E_{p/2})$) окисления $K_3[Fe(CN)_6]$, равная 0,2 В, свидетельствуют о необратимом протекании одноэлектронного электродного процесса, константа скорости $k_s = 8,4 \cdot 10^{-3}$ см/с;

- если катодный $E_{возвр}$ находится в области потенциалов восстановления кислорода (-0,6 В) или выделения водорода (-1,6 В), наблюдается аномальная зависимость силы тока пика (i_p) от скорости поляризации: с уменьшением V сила тока не снижается, а в отдельных случаях даже повышается. При этом форма кривой трансформируется - предельный ток превращается в пик силы тока (рис. 4).

Поляризация в катодную область до потенциалов восстановления кислорода (выделения водорода), а также электролиз при этих потенциалах приводят к увеличению силы тока пика в два раза и снижению необратимости электродного процесса (рис. 4). Константа скорости электродной реакции становится равной $44 \cdot 10^{-3}$ см/с.

Работа электродов характеризуется низкой воспроизводимостью наблюдаемых волн по силе тока. Так, после анодной поляризации электродов при скорости 0,05–0,005 В/с повторное снятие кривой при скорости 0,05 В/с приводит к повышению силы тока в 2 раза по сравнению с исходной силой тока.

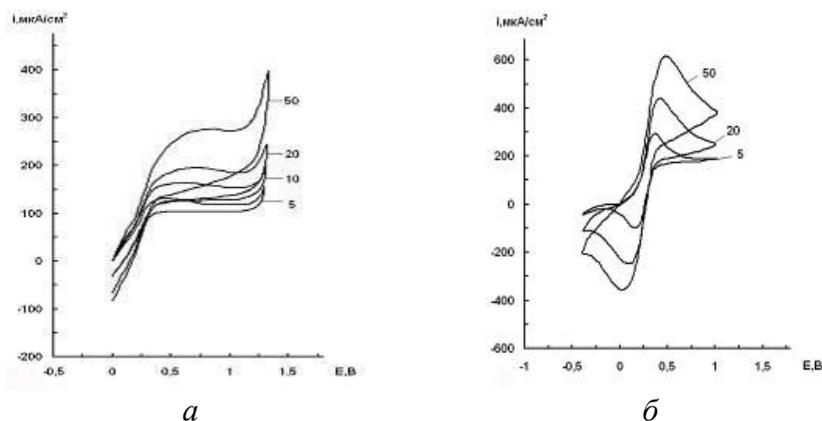


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электрода РЭ11 в растворе $KCl + 10^{-2}M [Fe(CN)_6]^{4-}$ до электрохимической обработки поверхности (а) и после электролиза при потенциале $E = -1 В$ в течение 10 мин (б). Скорость поляризации V , мВ/с: 1 – 50; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 5

После выдержки электродов в электролите в течение 12 ч без наложения поляризации сила тока волн возвращается к первоначальной. Это свидетельствует о том, что площадь рабочей поверхности электрода в процессе работы не увеличивается (пропитка его электролитом), а изменяется состояние (химический состав) поверхности электрода. Электрод РЭ10, изготовленный из поликристалла и имеющий поверхностное и удельное сопротивление $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, электрохимической активностью не обладает. Исходя из сравнения электрофизических свойств и электрохимического поведения исследуемых образцов приходим к выводу, что определяющей характеристикой является поверхностная проводимость поликристаллов после спекания.

Выводы

1. Таким образом, отмеченные особенности электрохимического поведения тестируемых электродов в исследованных электролитах определяются состоянием их поверхности, которое можно изменять электрохимическим путем, т. е. осуществлять электрохимическую модификацию электродов.
2. Изученные электроды обладают большим перенапряжением в реакциях выделения водорода, кислорода, хлора, что значительно расширяет круг редокс-систем, которые можно реализовывать на этих электродах по сравнению с традиционными материалами.
3. Электрохимическая активность появляется в спеченных поликристаллах с поверхностным сопротивлением $10 \text{ Ом}/\square$.
4. Для получения воспроизводимых электрохимических данных на изученном типе алмазных электродов необходимо строго соблюдать последовательность направлений наложения поляризации.

Литература

1. Swain G.M., Anderson A.B., Angus I.C. Applications of diamond thin films in electrochemistry // Mater. Res. Bull. – 1998. – 23. – P. 56–60.
2. Плесков Ю. В. Электрохимия алмаза. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 104 с.
3. Diamond electrochemistry/ A. Fujishima, Y. Einaga, T.N. Rao, D.A. Tryk. – Amsterdam: Elsevier B.V., 2005. – 586 p.
4. Panizza M., Ceriola G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes //Electrochimica Acta. – 2005. – 51.– N 2. – P. 191–199.
5. Отожженный в вакууме нелегированный поликристаллический алмаз: новый электродный материал/ Ю.В. Плесков, М.Д. Кротова, В.Г. Ральченко и др. //Электрохимия. – 2003. – 39. – № 7. – С. 886–892.

6. Biosensing properties of nanocrystalline diamond film grown on polycrystalline diamond electrodes / S.S. Pei, P.L. Kian, C.P. Wei, Z. Heng. //Diamond Relat. Mater. – 2005. – 14. – N 3–7. – P. 426–431.
7. Электрокатализ кислородной реакции на электродах, изготовленных с использованием дисперсных синтетических алмазов, проиотированных порфирином кобальта и его пирополимерами / Г.В. Жугаева, К.А. Радюшкина, М.А. Маринич и др.// Электрохимия. – 2001. – 37. – № 10. – С. 1223–1228.
8. Исследование электродов из нанокмозитов алмаз-пироклерод с помощью интеркаляции лития / Ю.В. Плесков, Т. Л. Кулова, А.М. Скундин и др. //Электрохимия. – 2004. – 40. – № 12. – С.1508–1513.
9. Электрохимическое поведение компактов из нано- и микро- дисперсных порошков алмазов в водных электролитах/И.А. Новоселова, Е.Н. Федоришена, А.А. Бочечка и др. //Физика твердого тела. – 2004. – 46. – № 4. – С. 727–729.
10. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения //Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С. 32–50.

Поступила 11.06.09

УДК 621.762.4:661.657.5-022.532

Г. Р. Петросян, В. С. Панов, д-р техн. наук

Московский Государственный технологический университет стали и сплавов, Россия

ОЦЕНКА УПЛОТНЯЕМОСТИ НАНОПОРОШКА НИТРИДА БОРА ПО ИЗМЕНЕНИЮ ЕГО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Appraisal of compression nanopowder of boron nitride with change his thermal conductivity.

Нитрид бора (BN) и материалы на его основе занимают заметное место в ряду важнейших инструментальных материалов (керамика, сверхтвердые материалы и др) и являются основой многих современных технологий и широко применяются в реакциях промышленного органического синтеза, при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, в качестве огнетушащего средства, в атомной промышленности и др. [1]. Основанием для такого широкого их являются свойства, существенно зависящие от получаемой пористости изделий. Термодинамические особенности полиморфизма нитрида бора обусловили появление большого количества материалов на основе его плотных модификаций и различных технологий получения.

В настоящее время остро стоит вопрос изучения технологии получения керамических материалов с высокой теплопроводностью и высоким электросопротивлением, которые применяются в качестве режущего инструмента, изоляторов в трубчатых нагревателях и т. п.

Получение изделий из BN методом порошковой металлургии невозможно, поскольку прессование порошка нитрида бора с частицами размером 60–120 нм очень затруднено, особенно при необходимости получения прессовки без применения пластификаторов [2]. Прессование в стальных пресс-формах невозможно даже при максимально возможном давлении прессования, так как довольно прочная самосвязанная прессовка не образуется из-за отсут-