

УДК 541.135.5

АЛМАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ-КОМПАКТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ: АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2023 г. Ю. В. Плесков^{а, *}, М. Д. Кротова^а, Е. А. Екимов^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

^бИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк, 142190 Россия

*e-mail: pleskov33@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Алмазные электроды-компакты с предельно высоким уровнем легирования бором и с добавками платины, полученные при давлении 8–9 ГПа и температурах ~2500 К из ростовых смесей В–С, Pt–С и Pt–С–В, обладают высокой электроактивностью в реакции анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты. Ток окисления является линейной функцией концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты в диапазоне 0.001–0.05 г-экв./л. Данная система может быть основой для разработки электроаналитического метода определения этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Ключевые слова: алмазный электрод, компакт, легирование бором, добавка платины, циклическая вольтамперометрия, этилендиаминтетрауксусная кислота, калибровочная кривая

DOI: 10.31857/S0424857023090104, EDN: MBLKPO

ВВЕДЕНИЕ

В наших предшествующих работах [1, 2] было показано, что новый электродный материал – легированные бором алмазные компакты², полученные термобарической обработкой смесей графита и карбида бора в области термодинамической стабильности алмаза, – практически не уступает по своим электродным характеристикам традиционным тонкопленочным электродам из алмаза, полученным методом газотранспортной химической реакции (CVD, chemical vapor deposition, см., например, [4–7]): у него широкая область идеальной поляризуемости, низкий фоновый ток в индифферентных электролитах и хорошая воспроизводимость. Вместе с тем электроды-компакты лишены недостатков, потенциально присущих этим электродам (отслаивание пленки от подложки, вероятность дефектов-отверстий в пленке, сквозь которые электролит может проникнуть к подложке, и т.п.). Поэтому можно ожи-

дать, что они могут быть с успехом использованы в электрохимических устройствах, например для электроанализа, где их компактная форма может создавать определенное удобство при конструировании таких устройств.

Однако общим недостатком алмазных электродов, включая и компакты, является их относительно низкая электрокаталитическая активность, что проявляется в высоком перенапряжении целевых реакций. Для повышения электроактивности легированных бором алмазных электродов используют различные подходы, в частности применение пористых электродов с большой площадью поверхности [8], контроль поверхностной sp^2 -функционализации алмаза [9, 10], варьирование типа поверхности (наводороженная–окисленная) [11], химическое модифицирование поверхности алмаза органическими медиаторами [12], электроосаждение на поверхность электрода микрокристаллов Pt [13], Ir [14], Ru [15] или Au [16], и т.п.

Для повышения электроактивности алмазных электродов-компактов мы использовали два подхода: (1) экстремально сильное легирование бором [17] и (2) введение в компакты добавок каталитически активного металла – платины [18].

¹ Памяти выдающегося электрохимика Льва Исаевича Кришталика (1927–2022).

² Термин “компакт” был введен в работе [3] в применении к алмазным образцам, полученным термобарической обработкой смесей графита и карбида бора при высоких температурах и давлениях в области термодинамической стабильности алмаза.

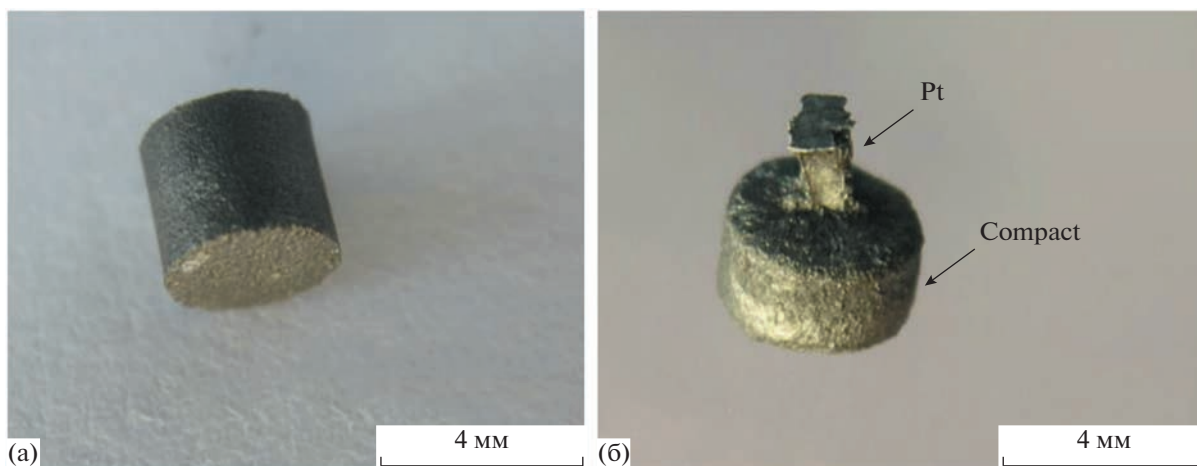


Рис. 1. Алмазные компакты, выращенные при высоких давлении и температуре из смесей графита и В₄С (а) и с использованием Pt или сплава Pt–В (б).

В более ранних исследованиях электрохимической активности алмазных, алмаз-содержащих и алмазоподобных материалов было обнаружено, что электроактивность возрастает с ростом их объемной электропроводности. Имея в виду эту тенденцию, мы воспользовались ею, приготовив алмазные электроды с чрезвычайно высоким (близким к предельному) уровнем легирования бором. Насколько нам известно, в литературе не описаны CVD-алмазные электроды, содержащие бор в количестве более 1 ат. %. Преимущество алмазных компактов перед CVD-алмазными тонкопленочными электродами заключается в том, что первые позволяют достичь гораздо более высокого уровня легирования бором (~4 ат. %). Поэтому естественно было ожидать от них гораздо более высокой электроактивности, прежде всего в отношении относительно более медленных внутрисферных электродных реакций, например с участием органических реагентов.

Другой подход, который мы использовали для того, чтобы придать алмазным компактам большую электроактивность, это добавка каталитически активного металла, платины, в объем алмаза в ходе роста. В отличие от микрокристаллов, которые обычно осаждают на поверхность электродов (см. выше) и которые могут относительно легко осыпаться с электрода, каталитические включения Pt, выходящие на поверхность алмаза, как можно ожидать, будут гораздо более устойчивы в ходе электролизисов.

Для того, чтобы лучше понять возможности практических применений таких алмазных электродов, например, в электроаналитических определениях, мы выбрали реакцию анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ), весьма употребительного умягчителя воды и, соответственно, ее распространенного загрязнителя. В настоящей работе мы не пресле-

дуем цели представить полноценный метод определения ЭДТУ, а лишь попытаемся представить возможности алмазных компактов в разработке индикаторных электродов для электроанализа. С этой целью мы исследовали зависимость тока электроокисления ЭДТУ от ее концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алмазных компактов при высоких температуре и высоком давлении

Образцы алмазных компактов синтезировали при давлениях 8–9 ГПа и температурах до 2500 К, используя тороидальную камеру высокого давления; детали НРНТ-синтеза описаны в работах [19, 20]. В этих синтезах использовали два подхода: синтез компактов в ростовой системе В–С проводили из заранее спрессованной смеси порошков графита (чистота 99.9999%) и карбида бора (5–7%, чистота 99.4%), в то время как получение компактов в ростовых системах Pt–С и Pt–С–В выполняли, поместив кусок Pt или сплава (1–2 мас. %) Pt–В в центр графитового бруска. При высокой температуре Pt, сплав Pt–В и В реагируют с графитом, образуя ростовую систему, в которой растворяется графит и из которой затем кристаллизуется алмаз в виде поликристаллического тела. Реакционные ячейки для этих двух типов синтеза различались по своему устройству, потому что, если поместить бор в центр графитового бруска, не получается прочный компакт; более того, трудно приготовить тонкие порошки Pt или сплава Pt–В. В результате этих синтезов мы получали компакты почти цилиндрической формы диаметром 3.5–4 мм и высотой 2.5–4 мм (рис. 1). Образцы полировали с обеих торцов и обрабатывали в кипящей хлорной кислоте и царской водке для того, чтобы удалить с их поверхности остатки графита, карбида бора и Pt.

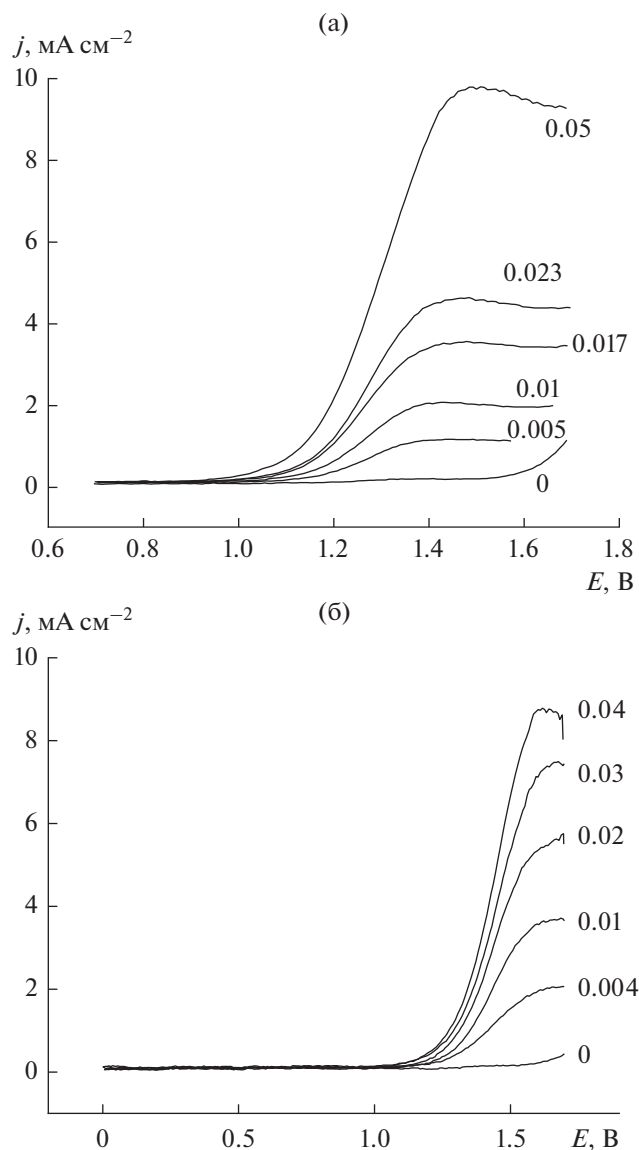


Рис. 2. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты на (а) сильно легированном компакте с концентрацией 3–4% В, (б) на компакте, содержащем ~15% Pt и 1% В, в 1 М растворе KCl. Концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты (г-экв./л) указаны на кривых.

В результате получали беспористые поликристаллические алмазные компакты из субмикронных кристаллитов, с беспримесной поверхностью, покрытой кислородсодержащими функциональными группами.

Электрохимические измерения

Все измерения проводили в 1 М водном растворе KCl в качестве индифферентного электролита. Потенциалы измеряли по отношению к хлоридсеребряному (1 М KCl) электроду сравне-

ния. Омический контакт к тыльной поверхности рабочих электродов-компактов получали с помощью серебряного проводящего клея. Компакты закреплялись на стеклянных держателях; боковые поверхности и токоподводы изолировали слоем чистого парафина. Плотности тока приводятся в расчете на 1 см² геометрической поверхности рабочих электродов (которая составляет ~0.1 см²).

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала записывали на электрохимическом комплексе Solartron (модель 1280В, Великобритания). Они снимались при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Электрокаталитическую активность алмазных электродов принято характеризовать, используя модельную реакцию в окислительно-восстановительной системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которая протекает как квазиобратимая (см., например, [21]). Однако внешнесферная электрохимическая реакция в этой системе слишком быстрая для того, чтобы использовать ее в качестве пробной с такими высокоэлектроактивными электродами, как сильно легированный бором алмазный компакт или алмаз с добавкой платинового катализатора. Действительно, здесь реакция в системе ферро–феррицианид протекает, как обратимая; она находится под диффузионным контролем и не может характеризовать более медленную электрохимическую стадию. Поэтому здесь мы выбрали для исследования более медленную внутрисферную реакцию окисления ЭДТУ, рассчитывая в ходе работы выяснить принципиальную возможность применения алмазных компактов в качестве индикаторных электродов для электроанализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Область идеальной поляризуемости алмазных электродов-компактов простирается до весьма высоких положительных потенциалов, поэтому такие электроды хорошо подходят для исследования трудно окисляемых органических соединений [3, 4]. На рассматриваемых в настоящей работе алмазных компактах в водных растворах KCl область идеальной поляризуемости простирается до потенциала ~1.6 В (против хлорсеребряного электрода сравнения); далее начинается анодное окисление хлорида. На циклических вольтамперограммах анодного окисления бензола, как на CVD-алмазных тонкопленочных электродах [22], так и на умеренно легированных бором компактах [2] имеется хорошо выраженный максимум тока.

На рис. 2 показаны поляризационные кривые окисления ЭДТУ на электроде-compacte, сильно легированном бором (а), и на compacte, относи-

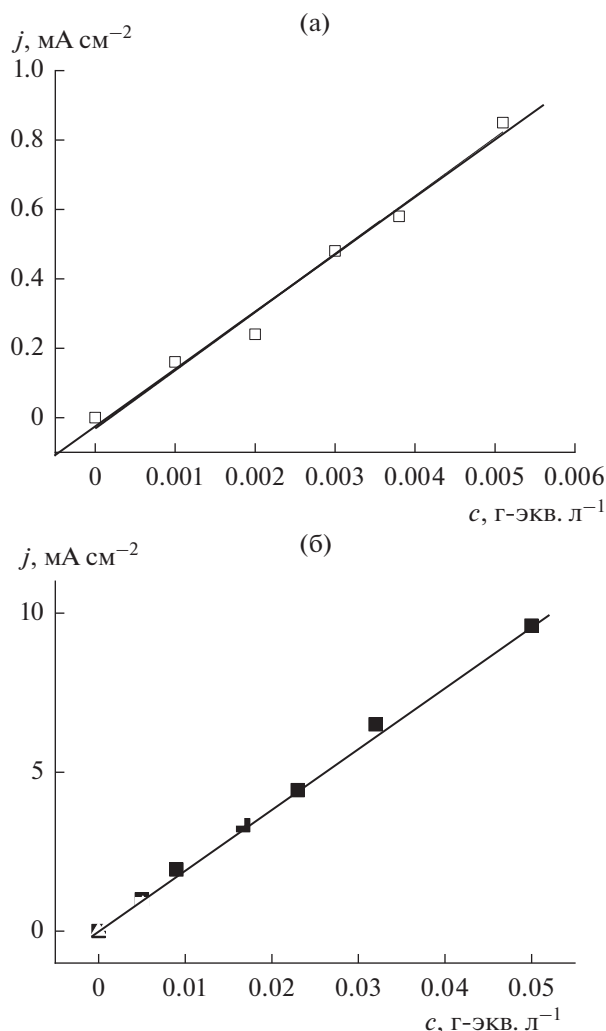


Рис. 3. Калибровочные кривые для сильно легированного компакта с концентрацией бора 3–4%, снятые в области (а) малых и (б) более высоких концентраций этилендиаминтетрауксусной кислоты в 1 М растворе KCl.

тельно слабо легированном бором, но с добавкой платины (б), снятые при различных концентрациях ЭДТУ в растворе. На рассматриваемых в настоящей работе алмазных компактах в водных растворах KCl область идеальной поляризуемости простирается до потенциала ~ 1.6 В (против хлоридсеребряного электрода сравнения), см. кривую без добавки ЭДТУ; далее начинается анодное окисление хлорида. Таким образом, электроды пригодны для определения концентрации органических веществ по току их электроокисления, если потенциалы окисления аналита отрицательнее, чем 1.6 В.

На кривых виден хорошо выраженный максимум тока, высота которого зависит от концентрации ЭДТУ. Плотность тока j в максимуме (за вычетом фоновых токов) оказалась линейной функ-

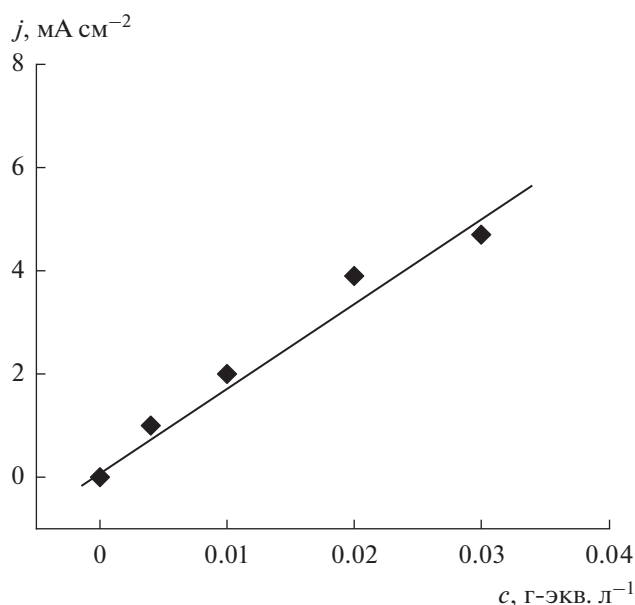


Рис. 4. Калибровочная кривая для компакта, содержащего Pt ($\sim 15\%$) и B (1%), в 1 М растворе KCl.

цией концентрации ЭДТУ c , что позволяет использовать измерение тока анодного окисления для определения концентрации ЭДТУ. Эти зависимости (калибровочные кривые) для двух типов электродов приведены на рис. 3 и 4. Для компакта, сильно легированного бором, были сняты две калибровочных кривых – в области малых (рис. 3а) и более высоких концентраций (рис. 3б). В целом, линейная зависимость тока в максимуме от концентрации ЭДТУ соблюдается в интервалах 0.001–0.005 и 0.005–0.05 г-экв./л. Уравнения линейной регрессии для вышеуказанных интервалов концентраций таковы: j (mA cm $^{-2}$) = $-0.031 + 167.56c$ (г-экв./л) и j (mA cm $^{-2}$) = $0.091 + 192.79c$ (г-экв./л) соответственно; доверительная вероятность $R^2 = 0.993$ и 0.999 .

При снятии калибровочных кривых использовались два разных способа изменения концентрации ЭДТУ в ячейке. В одном случае эту концентрацию постепенно повышали, добавляя порциями концентрированный раствор ЭДТУ (метод добавок). В другом – была заранее приготовлена серия растворов различной концентрации. На опыте, калибровочные кривые в обоих случаях практически совпадали.

На рис. 4 приведена калибровочная кривая для компакта, содержащего Pt ($\sim 15\%$) и B (1%). Область линейности электродной функции приблизительно такая же, как для сильно легированного бором компакта выше. Уравнение линейной регрессии таково: j (mA cm $^{-2}$) = $0.787 + 204.17c$ (г-экв./л).

Средняя чувствительность составляет 188 (мА л)/(г-экв. см 2). Некоторое различие меж-

ду электродами объясняется, скорее всего, неточностью в измерении площади их поверхности. Впрочем, в случае практического применения это обстоятельство не имеет существенного значения, так как калибровочная кривая для каждого электрода строится индивидуально. Существенно, что эта чувствительность в определении ЭДТУ практически не зависит от типа электрода-компакта, потому что оба они достаточно электроактивны для того, чтобы ток окисления ЭДТУ был пропорционален ее концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сильное легирование бором, а также добавка платины в ходе синтеза придает алмазным электродам-компактам высокую электроактивность, в частности в реакции анодного окисления этилендиаминтетрауксусной кислоты, что позволило получить линейную зависимость тока ее анодного окисления от концентрации. Данное обстоятельство позволяет использовать измерение тока анодного окисления ЭДТУ для определения ее концентрации. Сильно легированные бором алмазные компакты, а также компакты с добавками платины открывают путь к разработке индикаторных электродов для электроаналитического определения этилендиаминтетрауксусной кислоты в водных растворах по току ее анодного окисления.

В 1987 г. нашей статьей (Плесков Ю.В., Сахарова А.Я., Кротова М.Д., Буйлов Л.Л., Спицын Б.В. Фотоэлектрохимическое поведение полупроводникового алмаза. *Электрохимия*. 1987. Т. 24. С. 69.) открылось новое направление — электрохимия синтетического алмаза. Настоящей публикацией мы завершаем наш вклад в эту область.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Елкин, В.В., Екимов, Е.А. Электрохимическое поведение нового электродного материала-компакта из легированного бором синтетического алмаза. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 3. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Electrochemical Behavior of New Electrode Material: Compact of Boron-doped Synthetic Diamond, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 1.]
2. Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Electrochemical Behaviour of Boron-doped Diamond Compacts — a New Electrode Material, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 201, p. 268.
3. Ekimov, E.A., Sidorov, V.A., Zoteev, A., Lebed', Yu., Thompson, J.D., and Stishov, S.M., Diamond compacts, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, vol. 9, p. 044210.
4. Плесков, Ю.В. *Электрохимия алмаза*. М.: УРСС, 2003. 101 с. [Pleskov, Yu.V., *Electrochemistry of Diamond* (in Russian), Moscow: URSS, 2003.]
5. *Electrochemistry of Diamond* / Eds. Fujishima, A., Einaga, Y., Rao, T.N., and Tryk, D.A., Tokyo: BKC & Amsterdam: Elsevier, 2005. 586 p.
6. *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications*, / Eds. Brillas, E. and Martinez-Huitle, C.A., New York: Wiley, 2011. 632 p.
7. *Topics in Applied Physics*, vol. 121, Ed. Yang, N., Springer, 2015.
8. Li, X., Li, H., Li, M., Li, C., Sun, D., Lei, Y., and Yang, B., Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants, *Carbon*, 2018, vol. 129, p. 543.
9. Ayres, Z., Newland, J., Newton, M., Mandal, S., Williams, O., and Macpherson, J., Impact of chemical vapour deposition plasma inhomogeneity on the spatial variation of sp^2 carbon in boron doped diamond electrodes, *Carbon*, 2017, vol. 121, p. 434.
10. Li, J., Bentley, C.L., Tan, S.Y., Mosali, V.S.S., Rahman, M.A., Cobb, S.J., Guo, S., Macpherson, J., Unwin, P., Bond, A., and Zhang, J., Impact of sp^2 carbon edge effects on the electron-transfer kinetics of the ferrocene/ferricenium process at a boron-doped diamond electrode in an ionic liquid, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, p. 17397.
11. Kuang, P., Natsui, K., Feng, C., and Einaga, Y., Electrochemical reduction of nitrate on boron-doped diamond electrodes: Effects of surface termination and boron-doping level, *Chemosphere*, 2020, p. 251.
12. Notsu, H., Yagi, I., Tatsuma, T., Tryk, D.A., and Fujishima, A., Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 492, p. 31.
13. Awada, M., Strojek, J.W., and Swain, G.M., Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142. p. L42.
14. Belghiti, D.K., Zadeh-Habchi, M., Scorsone, E., and Bergonzo, P., Boron doped diamond/metal nanoparticle catalysts hybrid electrode array for the detection of pesticides in tap water. In: *Procedia Engineering*, Elsevier, 2016, vol. 168, p. 428.
15. Zribi, B., Dragoe, D., and Scorsone, E., BDD electrodes modified with metal nano-catalysts for coffee discrimination in real samples, *Sensors Actuators, B: Chem.*, 2019, vol. 290, p. 147.
16. Mei, X., Wei, Q., Long, H., Yu, Z., Deng, Z., Meng, L., Wang, J., Luo, J., Lin, C., Ma, L., Zheng, K., and Hu, N., Long-term stability of Au nanoparticle-anchored porous boron-doped diamond hybrid electrode for enhanced dopamine detection, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, p. 84.
17. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Екимов, Е.А. Компакты из легированного бором синтетического алмаза: электрохимические свойства образцов с предельно высоким уровнем легирования. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 278. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., and Ekimov, E.A., The Compacts of Boron-Doped Syn-

- thetic Diamond: Electrochemical Properties of Samples with Extremely High Doping Level, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 154.]
18. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Хмельницкий, Р.А., Екимов, Е.А. Электроды-компакты из синтетического алмаза с платиной и ее влияние на электрохимическую активность электродов. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 798. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Khmel'nitskii, R.A., and Ekimov, E.A., *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 724.]
19. Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Maslakov, K.I., Sirotnikin, V.P., and Ekimov, E.A., Synthesis of boron-doped carbonado — a new electrode material in C—metal—B growth systems aimed at the lowering of the synthesis temperature without loss of electrochemical activity, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, p. 3129.
20. Ekimov, E.A., Kondrina, K.M., Zibrov, I.P., Lyapin, S.G., Lovygin, M.V., and Kazanskiy, P.R., Iodine-mediated high-pressure high-temperature carbonization of hydrocarbons and synthesis of nanodiamonds, *Mater. Res. Bull.*, 2021, vol. 137, p. 111189.
21. Angus, J.C., Martin, H.B., Landau, U., Evstefeeva, Y.E., Miller, B., and Vinokur, N., Conducting diamond electrodes: applications in electrochemistry, *New Diamond Frontier Carbon Technol.*, 1999, vol. 9, p. 175.
22. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Ёлкин, В.В., Варнин, В.П., Теремецкая, И.Г. Окисление бензола на аноде из легированного бором алмаза: исследование методом электрохимического импеданса. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1043. [Pleskov, Yu.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., Varnin, V.P., and Teremetskaya, I.G., Benzene Oxidation at Boron-Doped Diamond Anode: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 973.]