

УДК 544.653.2/.3

КОМПАКТЫ ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА: УСКОРЕНИЕ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ ПУТЕМ ПЛАЗМЕННОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2022 г. А. Г. Кривенко^{а, *}, Р. А. Манжос^а, В. К. Кочергин^а, А. С. Коткин^а, Ю. В. Плесков^б, М. Д. Кротова^б, Е. А. Екимов^с

^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

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

*e-mail: krivenko@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.10.2021 г.

После доработки 12.11.2021 г.

Принята к публикации 26.11.2021 г.

Образцы алмазных компактов получали термобарической обработкой смесей графита и карбида бора в области термодинамической стабильности алмаза (при давлении 8–9 ГПа и температурах ~2500 К). Поверхность легированного бором алмазного электрода-компакта модифицировали путем воздействия катодной, анодной и катодно-анодной электролизной плазмы, образующейся при подаче импульсов напряжения амплитудой до 300 В в водном растворе Na₂SO₄. Методом вращающегося дискового электрода установлено, что одна только обработка катодно-анодной плазмой приводит к незначительному каталитическому эффекту по отношению к реакции восстановления кислорода. Однако после катодного восстановления обработанного таким образом электрода он приобретает существенную электрокаталитическую активность, заключающуюся в преимущественном протекании восстановления O₂ до H₂O по четырехэлектронному механизму. В то же время катодная обработка модифицированных плазмой электродов не оказывает заметного влияния на константы скорости переноса электрона в окислительно-восстановительной системе [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}, но приводит к заметному ее увеличению в системе [Fe(CN)₆]^{4-/3-}. Установлено, что наблюдаемый электрокаталитический эффект в реакции восстановления кислорода обусловлен образованием на поверхности легированного бором алмаза при комбинированном воздействии катодно-анодной плазмы и катодного потенциала хинонных групп, являющихся активными центрами для четырехэлектронного восстановления кислорода.

Ключевые слова: алмаз, компакт, реакция восстановления кислорода, электролитическая плазма, вращающийся дисковый электрод, окислительно-восстановительная реакция, [Ru(NH₃)₆]^{2+/3+}, [Fe(CN)₆]^{4-/3-}

DOI: 10.31857/S0424857022050073

ВВЕДЕНИЕ

Легированный бором алмаз (BDD) был введен в качестве электродного материала в электрохимическую практику в 1987 г. [1]. Последующий прогресс в разработке высокоэффективных методов получения легированных алмазов позволил создать новую область электрохимии – электрохимию алмазных электродов. Проводящий алмаз с уровнем легирования бором ~5 × 10²⁰ см⁻³ обладает рядом уникальных особенностей по сравнению с металлическими и другими углеродными электродами: широкое окно рабочих потенциалов (~3.2 В в водном растворе), низкий и стабильный емкостный ток, высокая устойчивость в кислой и щелочной среде при больших напряжениях

и плотностях тока, биосовместимость и т.д. (см., например, обзоры [2–4]). В настоящее время ассортимент различных вариантов таких материалов весьма обширен и включает алмазные пленки и алмазные нанонити, пористые алмазы, алмазную пену, легированные и нелегированные детонационные наноалмазы. Недавно к ним были добавлены высоколегированные бором электродные материалы нового сорта, так называемые алмазные компакты, представляющие из себя таблетки поликристаллического алмаза, получаемые путем термобарического превращения графита в алмаз при высоких давлениях и температурах [5]. При этом бор вводится в компакт в ходе синтеза путем его добавки в шихту; атомы бора в решетке алмаза являются акцепторами электро-

нов и обеспечивают проводимость *p*-типа. Приведенные выше уникальные характеристики и разнообразие номенклатуры обусловили широкое использование алмазных электродных материалов в таких областях, как электрокаталитическая деградация загрязняющих веществ, суперконденсаторы, электроанализ, биоэлектрохимия, электросинтез. Что касается электрокаталитических применений, то, по общепринятому мнению, sp^3 -гибридизация углерода не обладает электрохимической активностью по отношению к необратимым реакциям, сопровождающимся внутрисферным переносом электронов. По этой причине и с учетом высокой электрохимической стабильности BDD в многочисленных публикациях, посвященных электрокатализу реакций выделения кислорода и водорода, окисления метанола и т.д., чаще всего его используют в качестве высокостабильной подложки для нанесения мелкодисперсных металлических или металлоксидных катализаторов (см., например, [6–9]). Например, для реакций окисления метанола и восстановления кислорода каталитическая активность и стабильность BDD-электрода, декорированного PtNi-структурой типа core/shell, оказалась выше, чем для BDD, декорированного мелкодисперсной Pt [10]. В то же время имеется и достаточно много работ по исследованию каталитической активности собственно легированных алмазных электродов, не содержащих на поверхности нанесенных металлов и/или их оксидов. В частности, более высокая электрокаталитическая активность компактов, содержащих ≤ 0.1 ат. % Co и Ni по сравнению с аналогичными электродами без металлических примесей была отмечена в [10, 11]. В работе [12] были продемонстрированы высокие электрокаталитические характеристики восстановления CO_2 до этанола на наноалмазе, легированном бором и азотом. Что касается исследования реакции восстановления кислорода на BDD-электродах, то таких работ немного. Работы [13–15] содержат только упоминания об отсутствии тока реакции восстановления кислорода после очистки поверхности алмазного электрода от графитовых примесей. В работе [16] было показано наличие симбатной корреляции между относительным количеством примеси “неалмазного” углерода sp^2 -гибридизации, определяемой по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, и перенапряжением реакции восстановления кислорода. Чем больше такого углерода на поверхности BDD, тем ниже перенапряжение восстановления кислорода и выше плотность тока. Авторы предположили, что поверхность алмаза демонстрирует замедленную кинетику электронного переноса в этой реакции из-за слабой адсорбции O_2 или интермедиата $\bullet O_2^-$, образующегося при переносе первого электрона. В работах

[17, 18] восстановление кислорода было исследовано в растворах 0.1 М КОН и 0.5 М H_2SO_4 с использованием линейной развертки потенциала на тонких пленках поликристаллического алмаза, легированного бором. Ток восстановления кислорода был зарегистрирован на циклических вольтамперограммах только в случае достижения потенциалов ~ 1.0 и ~ 1.7 В относительно Ag/AgCl-электрода сравнения на анодной границе циклирования для щелочных и кислых растворов, соответственно. Однако, протекание реакции восстановления кислорода на таких электродах оказалось сильно ингибированным – катодный пик тока наблюдался при потенциалах заметно отрицательнее аналогичных величин для электродов из стеклоуглерода и высокоориентированного пирографита. Дополнительно методом вращающегося дискового электрода было установлено, что при восстановлении кислорода происходит перенос только двух электронов, т.е. реакция завершается образованием H_2O_2 либо HO_2^- в кислых и щелочных растворах, соответственно. По предположению авторов, предварительная анодная обработка может окислить как sp^2 -углерод, так и графитоподобный углерод, имеющийся на алмазной поверхности или на границах зерен, и таким образом на поверхности электрода могут быть образованы кислородсодержащие функциональные группы, такие как хинонные, являющиеся активными центрами для реакции восстановления кислорода.

До настоящего времени BDD-электроды использовались главным образом для исследования анодных реакций, с тем чтобы в наибольшей степени использовать коррозионную стойкость алмаза, как электродного материала. В то же время катодные реакции на алмазных электродах исследованы сравнительно мало. В настоящей работе мы в некоторой степени восполняем этот пробел. Методами циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода исследовано влияние плазмоэлектрохимической модификации поверхности высоколегированного бором поликристаллического алмазного электрода-компакта на термодинамические и кинетические характеристики реакции восстановления кислорода и скорость электронного переноса ряда редокс-систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы (компакты) легированного бором поликристаллического алмаза в форме таблеток получали при высоких давлениях и температурах в результате превращения графита в алмаз в ростовой среде C–B. Исходными материалами для синтеза служили порошки аморфного бора (99.99%, Alfa Aesar) и графита марки МГОСЧ, (99.9999%). Эти порошкообразные реагенты смешивали в агато-

вой ступке в течение 15 мин, а затем помещали в графитовом тигле в нагреватель высокого давления [19]. Полная продолжительность термообработки под высоким давлением — около 10 с. После термообработки образцы охлаждали под давлением до комнатной температуры; температура при этом снижалась с 2500 до 700 К в течение 3–5 с. В результате синтеза получали образцы цилиндрической формы диаметром 3.4–4.0 мм и высотой ~2.0 мм; их торцы шлифовали. Графит и обогащенные бором фазы удаляли с поверхности образцов кипячением в HClO_4 и смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (3 : 1). По данным энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа, синтезированные образцы не содержали примесей металлов в концентрации выше 0.1 мас. % [20].

Таким образом, BDD-электрод для исследований представлял собой диск диаметром ~3.4 мм и толщиной ~2.0 мм, заподимеризованный в цилиндре из эпоксидной смолы. Содержание бора, по данным энергодисперсионного рентгено-спектрального микроанализа, составляло ~3 ат. %. Перед каждым экспериментом электрод полировали алмазным порошком (0.3 мкм) до зеркального блеска, после чего активировали в растворе 0.5 М H_2SO_4 с помощью поляризации при потенциале –1.8 В в течение 20 мин и затем при 3 В в течение 20 мин (электрохимическая активация I). Плазмозлектрохимическую обработку электрода проводили в двухэлектродной термостатируемой ячейке при перемешивании и охлаждении до 14°C (противоэлектрод — пластина графита ГР-280 площадью ~10 см²) путем наложения последовательности 5 пакетов чередующихся катодных и анодных импульсов напряжения амплитудой –150 и 300 В длительностью 10 мс и временем нарастания ~0.5 мкс в растворе 1 М Na_2SO_4 с частотой повторения 2 пакета в минуту. Экспериментальная установка и основные физические и химические процессы, протекающие при образовании электролизной плазмы, подробно описаны в работах [21, 22]. В ряде случаев после плазмозлектрохимической обработки электрода проводили дополнительную электрохимическую активацию в 0.5 М растворе H_2SO_4 при потенциале –1.8 В в течение 20 мин (электрохимическая активация II). Таким образом, обратимые и необратимые электродные реакции исследовали на BDD-электродах, поверхность которых была подготовлена тремя различными способами: 1) электрохимическая активация I — исходный BDD (и-BDD), 2) электрохимическая активация I и плазмозлектрохимическая обработка — BDD-электрод после обработки плазмой (пл-BDD) и 3) электрохимическая активация I и плазмозлектрохимическая обработка с последующей электрохимической активацией II — BDD-электрод после обработки плазмой и дополнительной активации (акт-BDD).

Электронно-микроскопические (SEM) микрофотографии образцов получали на электронном сканирующем микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с MgK_α -излучением (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало 4×10^{-8} Па. Исследуемая площадь составляла 300–700 мкм², глубина анализируемого слоя — 1–2 нм.

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала регистрировали в трехэлектродной ячейке с использованием установки с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) ВЭД-06 (Volta, Россия) и потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил диск из легированного бором алмаза диаметром ~3.4 мм, заподимеризованный в цилиндре из эпоксидной смолы; противоэлектродом — платиновая фольга размером 10 × 30 мм; электродом сравнения — Ag/AgCl-электрод (насыщ. KCl), относительно которого приведены все значения потенциала (E) в статье. Измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили в трехэлектродной кварцевой ячейке, фоновым электролитом во всех случаях был 0.1 М Na_2SO_4 . Концентрация $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, составляла 5 мМ. Вольт-амперные кривые, регистрируемые методом ВДЭ, снимали в 0.1 М водном растворе KOH, насыщенном воздухом или кислородом, при скорости развертки потенциала $v = 10$ мВ с⁻¹ и скорости вращения электрода 900–6400 об/мин. Число электронов n , участвующих в электродной реакции, определяли по этим кривым, используя уравнение Коутецкого–Левича [23]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad (1)$$

$$j_k = nFkc^0, \quad (2)$$

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c^0, \quad (3)$$

где j_k и j_d — плотности, соответственно, кинетического и предельного диффузионного токов, $[j] = \text{mA cm}^{-2}$; k — константа скорости реакции восстановления кислорода, $[k] = \text{cm s}^{-1}$; ω — угловая скорость вращения электрода, $[\omega] = \text{rad s}^{-1}$; F — число Фарадея, $F = 96485$ Кл моль⁻¹; D — коэффициент диффузии кислорода в 0.1 М растворе KOH, $D = 1.9 \times 10^{-5}$ см² с⁻¹; v — кинематическая вязкость 0.1 М раствора KOH, $v = 0.01$ см² с⁻¹; c^0 — объемная концентрация растворенного кислорода в 0.1 М растворе KOH, $c^0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М [24, 25].

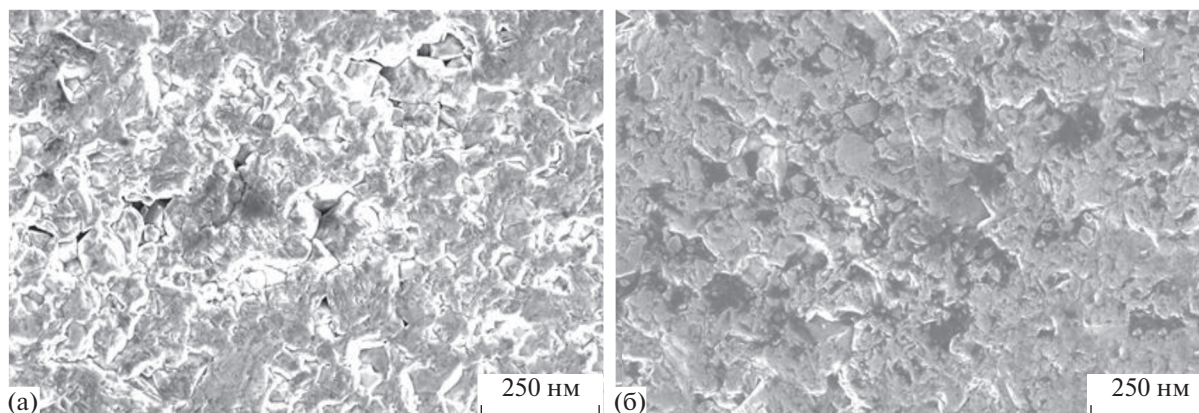


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности и-BDD (а) и акт-BDD (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности электродов и-BDD и акт-BDD. Как видно из рисунка, для акт-BDD характерны более закругленные края структурных элементов поверхности электрода, чем для и-BDD. Вероятно, в результате плазмо-электрохимического воздействия поверхность BDD подвергается травлению с частичным растворением краевых участков кристаллитов, сопровождающимся сглаживанием острых углов. Уменьшение шероховатости поверхности при анодной поляризации BDD-электродов было отмечено и в работах [13, 26].

Каталитическая активность BDD-электродов была исследована методом вращающегося дискового электрода. Вольт-амперные измерения были проведены в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН (рис. 2а). Согласно уравнению Левича (3) плотность предельного тока четырехэлектронного восстановления кислорода составляет 6.4 мА/см². С учетом этой величины, представленные поляризационные кривые были пересчитаны в зависимости числа электронов n , принимающих участие в реакции восстановления кислорода, от потенциала (рис. 2б). Как видно из рисунков, для исходного электрода характерен незначительный ток восстановления кислорода с крайне низкой величиной n (кривые 1 рис. 2а и 2б). После плазмоэлектрохимической обработки электрода наблюдается увеличение тока реакции восстановления кислорода, и на вольт-амперной кривой 2 (рис. 2а) появляется ярко выраженная волна восстановления кислорода с формальной величиной $n \approx 0.5$, однако величина n не превышает ~ 1.0 при потенциалах $-0.6 \dots -0.9$ В (кривая 2 рис. 2б). После электрохимической активации II происходит значительное увеличение активности обработанного плазмой BDD-электрода. Так, на кривой 3 (рис. 2а) наблюдается одна волна вос-

становления кислорода, что соответствует преимущественному протеканию реакции по четырехэлектронному пути ($n \approx 3.8$, кривая 3 рис. 2б). Необходимо подчеркнуть, что четырехэлектронное восстановление кислорода на поверхности BDD, не содержащей каталитически активных металлов или их оксидов, наблюдается впервые.

С целью установления влияния модифицирования поверхности BDD-электродов на константы скоростей электронного переноса были проведены измерения циклических вольтамперограмм в растворах 5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ и 5 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. На рис. 3а, 3б, 3г и 3д приведены циклические вольтамперограммы для и-BDD и пл-BDD. Необходимо отметить, что на всех электродах в использованном диапазоне скорости развертки потенциала v для указанных выше окислительно-восстановительных систем наблюдались симметричные, близкие к линейным зависимости токов катодного и анодного пиков от $v^{0.5}$, экстраполяция которых проходила через 0, при отсутствии влияния числа циклов на форму вольтамперограмм. При этом для всех окислительно-восстановительных систем значения формального потенциала (E^*) оставались постоянными при переходе от исходного к модифицированным BDD-электродам. Величины констант k^0 скорости электронного переноса окислительно-восстановительных реакций оценивались из анализа зависимостей разности потенциалов пиков тока на вольтамперограммах от скорости развертки потенциала (рис. 3в, 3е). Было установлено, что в случае окислительно-восстановительной системы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ величина $k^0 = 0.01-0.02$ см/с для исходного BDD ожидается близка к полученной ранее для стеклоуглеродных электродов [27] и несколько увеличивается после обработки катодно-анодной плазмой, что не является удивительным, с учетом внешнесферного характера электронного переноса для этой систе-

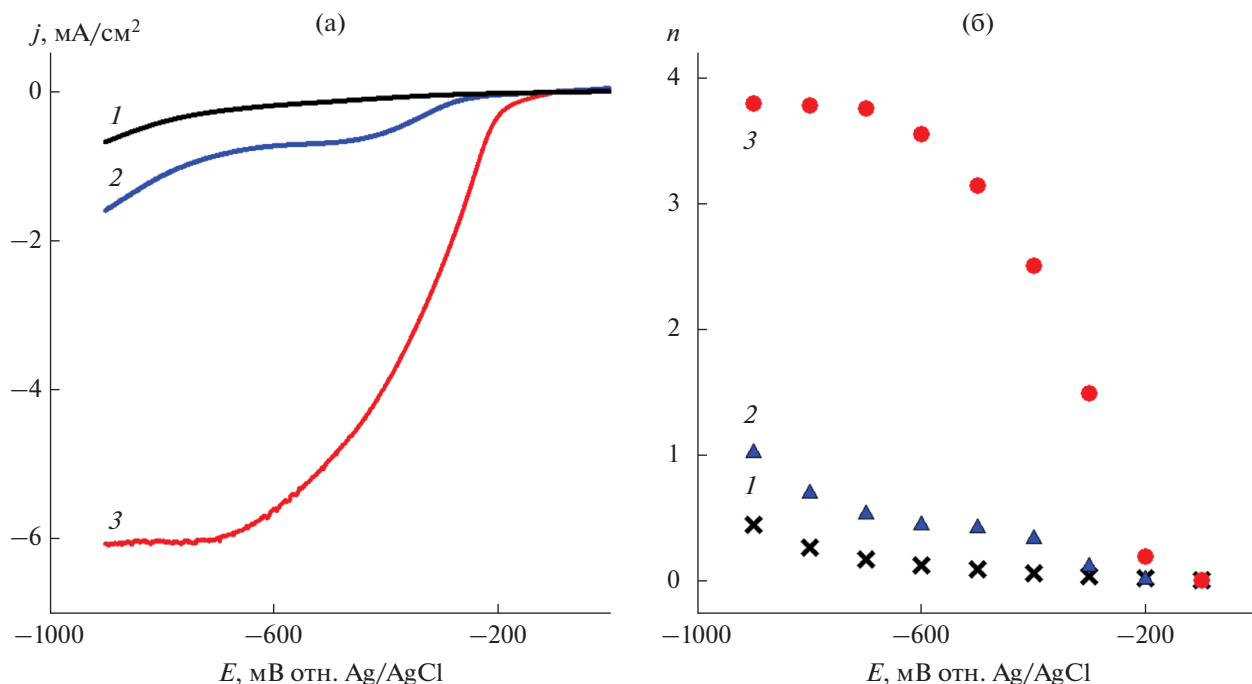


Рис. 2. Вольт-амперные кривые, измеренные в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН (а), и зависимости числа электронов, переносимых в РВК, от потенциала (б) на различных электродах: и-BDD (1), пл-BDD (2) и акт-BDD (3), $\nu = 10$ мВ/с, скорость вращения электрода 2000 об/мин.

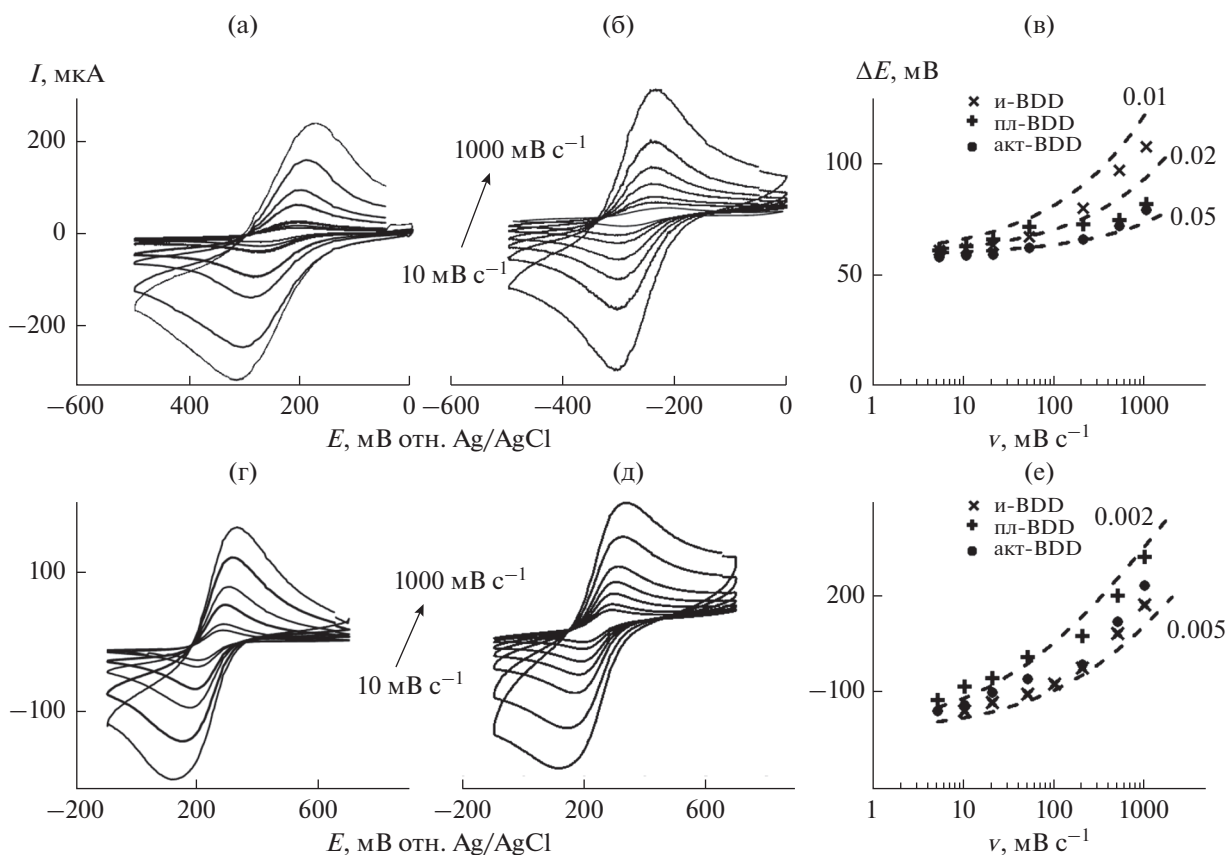


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, измеренные в растворах 5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (а, б) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (г, д) на и-BDD- (а, г) и акт-BDD- (б, д) электродах, и соответствующие зависимости (в, е) разности потенциалов анодных и катодных пиков тока вольтамперограмм от скорости развертки потенциала для и-BDD, пл-BDD и акт-BDD-электродов.

мы. Незначительное влияние анодной поляризации поликристаллического BDD-электрода на скорость электронного переноса этой системы было отмечено в [28].

Несколько иная ситуация наблюдается для окислительно-восстановительной системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. После плазмоэлектрохимической обработки происходит заметное увеличение величины k^0 от 0.002 до 0.005 см/с, превышающее экспериментальную ошибку измерения. Следует отметить, что электрохимическая активация II обработанных плазмой электродов не оказывает кардинального влияния на скорость электронного переноса для рассматриваемых окислительно-восстановительных реакций, т.е. для пл-BDD и акт-BDD наблюдаемые величины k^0 различаются не более, чем на порядок (рис. 3в, 3е). Обращает на себя внимание и фактическое равенство токов циклических вольтамперограмм для всех электродов, указывающее на отсутствие заметного изменения поверхности BDD-компакта, доступной раствору электролита, при плазмоэлектрохимическом модифицировании.

На рис. 4 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения C1s образцов и-BDD, пл-BDD и акт-BDD с поверхностным содержанием кислорода 17, 20 и 22 ат. %, соответственно, и их декомпозиции на отдельные пики. Как было отмечено ранее [2], для высоколегированного бором алмаза основная линия спектра, отвечающая sp^3 -гибридизации углерода, смещена в сторону меньших энергий по сравнению с низколегированным, и, в нашем случае, для всех образцов находится в районе 284.4 ± 0.2 эВ. В работе [29] высказано утверждение о приблизительно одинаковости сдвигов энергий связи всех функциональных групп BDD в зависимости от концентрации бора и кристаллической структуры алмаза. Исходя из этого, отнесение линий рентгеновского фотоэлектронного спектра электрода-компакта будем производить по сдвигу энергии пика функциональной группы по отношению к основному пику с энергией 284.4 ± 0.2 эВ. Линии спектра с энергиями, большими на $\sim +1.4 \pm 0.2$ эВ, присутствующие во все спектрах, можно отнести к гидроксильным (C–OH) группам [29, 30], максимальная концентрация которых достигается на поверхности электрода, обработанного катодно-анодной плазмой. Ранее было отмечено, что аналогичный пик становится преобладающим в рентгеновском фотоэлектронном спектре поликристаллического BDD-электрода после его анодной поляризации в 0.1 М растворе H_2SO_4 [14]. Также во всех спектрах присутствует небольшая компонента с энергией 282.3 ± 0.3 эВ, наличие которой характерно для высоколегированных алмазов [10], и относится, по-видимому, к энергии связи C–B для атомов углерода, окру-

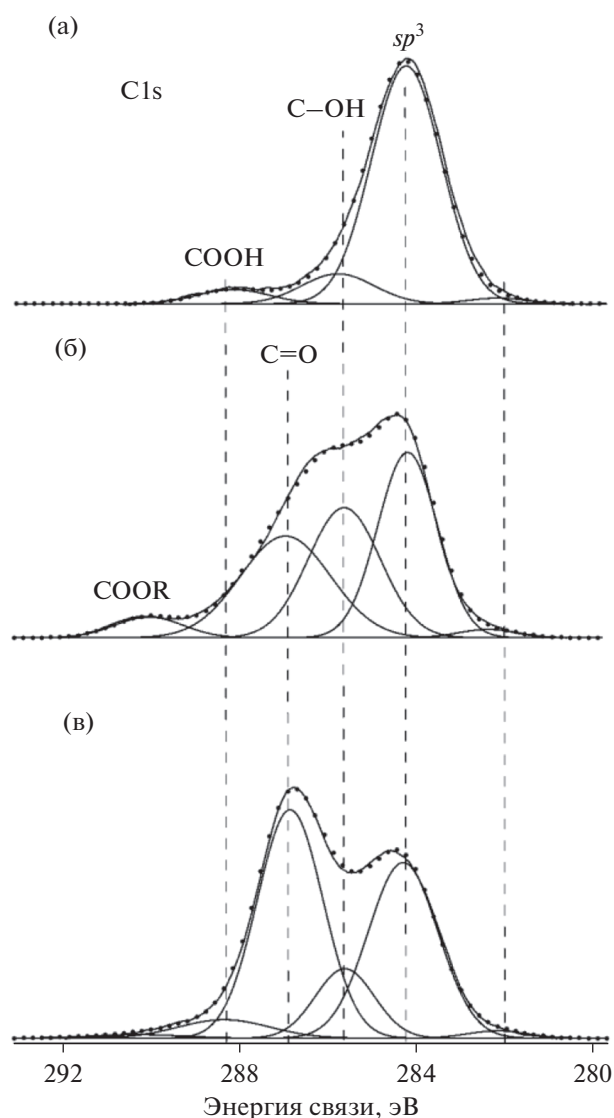


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения образцов и-BDD (а), пл-BDD (б), акт-BDD (в) и их декомпозиции на отдельные пики.

жающих внедренный в решетку компакта атом бора [31]. Компонента спектра, смещенная по энергии на $+2.6 \pm 0.2$ эВ, появляется в рентгеновских фотоэлектронных спектрах только для модифицированных плазмой электродов, причем становится доминирующей в случае акт-BDD-электрода (рис. 4в). Этот пик можно отнести к карбонильным группам (C=O) [13, 26]. Необходимо отметить, что электрохимическая активация II обработанного плазмой BDD-электрода приводит только к незначительному увеличению количества кислорода, что согласуется с данными работ [32, 33], т.е. можно предположить, что происходит преобразование части гидроксильных групп в карбонильные. Небольшие пики при энергиях связи, больших основного на 3.8–4.6 эВ,

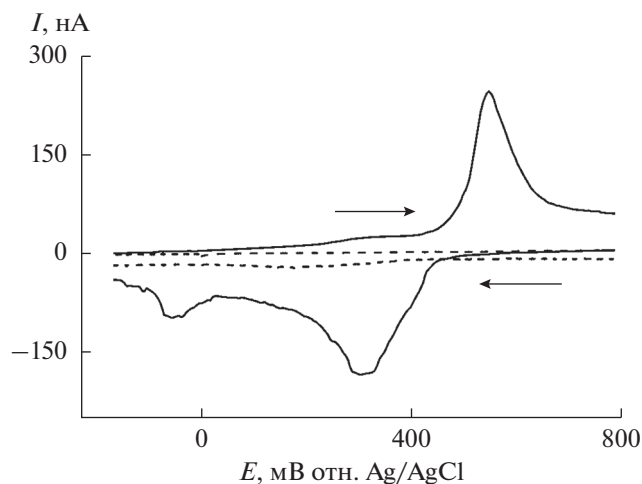


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы на и-BDD (пунктир) и акт-BDD (сплошная линия) в 0.1 М Na_2SO_4 , скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

можно отнести к карбоксильным и сложноэфирным группам.

Неожиданным эффектом, не отмеченным ранее в литературе, является обнаруженное практически четырехэлектронное восстановление кислорода на BDD-электроде, подвергнутом комбинированному модифицированию катодно-анодной плазмой с последующей поляризацией в растворе 0.5 М H_2SO_4 при потенциале -1.8 В. При этом катодная поляризация и-BDD не приводила к заметному увеличению токов реакции восстановления кислорода. Отметим, что, по мнению многих авторов, в частности [13, 16], протекание этой реакции в водном растворе на BDD, не содержащем на поверхности sp^2 -гибридизованного углерода, невозможно. В нашем случае, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, sp^2 -углерод был, в основном, удален еще на стадии кислотной предобработки и-BDD и его остаточное количество на поверхности пл-BDD и акт-BDD не увеличивалось в результате их модифицирования. Как отмечено выше, наиболее существенное различие по содержанию кислородсодержащих функциональных групп на поверхности пл-BDD и акт-BDD заключалось в значительном увеличении количества карбоксильных групп в последнем случае. Можно предположить, что наиболее вероятным типом карбоксильных фрагментов на поверхности акт-BDD-электрода являются хинонные группы, которые могут служить активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода [34]. В пользу этого предположения говорит появление пиков тока с формальным потенциалом $E^* \approx 400 \pm 20$ мВ на циклической вольтамперограмме акт-BDD в 0.1 М растворе Na_2SO_4 (рис. 5). Форма и положение этих пиков близки к зарегистриро-

ванным на поверхности BDD-электродов после лазерного воздействия [35], на поверхности стеклоуглеродного электрода после плазмоэлектрохимической обработки [27] и на поверхности малослойных графеновых структур, полученных расщеплением графита электролизной плазмой [36]. Ранее наличие хинонных групп с подобными характеристиками на поверхности различных графитовых электродов было однозначно установлено в [37]. Близкие по форме ЦВА были зарегистрированы в водных небуферных электролитах с добавлением гидрохинона на стеклоуглеродном электроде [38]. С учетом совокупности приведенных выше фактов можно констатировать, что образование хинонных групп в результате комбинированной плазмоэлектрохимической обработки и катодной поляризации является ключевым фактором реализации четырехэлектронного механизма восстановления кислорода на поверхности легированного бором алмазного электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхность легированного бором алмазного электрода-компакта в водном растворе Na_2SO_4 модифицировали с помощью воздействия катодной, анодной и катодно-анодной электролизной плазмы. Установлено, что одна только обработка катодно-анодной плазмой приводит к незначительному каталитическому эффекту по отношению к реакции восстановления кислорода. Однако после катодного восстановления обработанного таким образом электрода он приобретает существенную электрокаталитическую активность, заключающуюся в преимущественном протекании восстановления O_2 до H_2O по четырехэлектронному пути. Показано, что наблюдаемый электрокаталитический эффект в реакции восстановления кислорода обусловлен образованием на поверхности легированного бором алмаза при комбинированном воздействии катодно-анодной плазмы и катодного потенциала хинонных групп, являющихся активными центрами четырехэлектронного восстановления кислорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. [Pleskov, Y.V., Sakharova, A.Y., Krotova, M.D., Bouilov, L.L., and Spitsyn, B.V., Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, *Sov. Electrochem.*, 1987, vol. 24, p. 69.]
2. Yang, N., Foord, J.S., and Jiang, X., Diamond electrochemistry at the nanoscale: A review, *Carbon*, 2016, vol. 99, p. 90. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.061>
3. Cobb, S.J., Ayres, Z.J., and Macpherson, J.V., Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century, *Ann. Rev. Anal. Chem.*, 2018, vol. 11, p. 463. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061417-010107>
4. Yang, N., Yu, S., Macpherson, J.V., Einaga, Y., Zhao, H., Zhao, G., Swain, G.M., and Jiang, X., Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, vol. 48, p. 157. <https://doi.org/10.1039/c7cs00757d>
5. Pleskov, Y.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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.075>
6. Gao, F., Thomann, R., and Nebel, C.E., Aligned Pt-diamond core-shell nanowires for electrochemical catalysis, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 50, p. 32. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.006>
7. Bian, L.Y., Wang, Y.H., Zang, J.B., Yu, J.K., and Huang, H., Electrodeposition of Pt nanoparticles on undoped nanodiamond powder for methanol oxidation electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 644, p. 85. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.04.001>
8. Salazar-Banda, G.R., Eguiluz, K.I.B., and Avaca, L.A., Boron-doped diamond powder as catalyst support for fuel cell applications, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 59. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.038>
9. Wang, Y., Zang, J., Dong, L., Pan, H., Yuan, Y., and Wang, Y., Graphitized nanodiamond supporting PtNi alloy as stable anodic and cathodic electrocatalysts for direct methanol fuel cell, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, p. 583. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.091>
10. Ekimov, E.A., Sidorov, V.A., Maslakov, K.I., Sirotinkin, B.P., Krotova, M.D., and Pleskov Yu.V., Influence of growth medium composition on the incorporation of boron in HPHT diamond, *Diamond Related Mater.*, 2018, vol. 89, p. 101. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.010>
11. Плесков, Ю.В., Кротова, М.Д., Елкин, В.В., Екимов, Е.А. Компакты из легированного бором синтетического алмаза: снижение температуры синтеза и его влияние на степень легирования и электрохимическое поведение. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1529. [Pleskov, Y.V., Krotova, M.D., Elkin, V.V., and Ekimov, E.A., Compacts of Boron-Doped Synthetic Diamond: Lowering of Synthesis Temperature and Its Effect on the Doping Level and Electrochemical Behavior, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1345.] <https://doi.org/10.1134/s1023193517120084>
12. Liu, Y., Zhang, Y., Cheng, K., Quan, X., Fan, X., Su, Y., Chen, S., Zhao, H., Zhang, Y., Yu, H., and Hoffmann, M.R., Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol on a Boron- and Nitrogen-Co-doped Nanodiamond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 15607. <https://doi.org/10.1002/anie.201706311>
13. Hutton, L.A., Iacobini, J.G., Bitziou, E., Channon, R.B., Newton, M.E., and Macpherson, J.V., Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.*, 2013, vol. 85, p. 7230. <https://doi.org/10.1021/ac401042t>
14. Granger, M.C., Witek, M., Xu, J., Wang, J., Hupert, M., Hanks, A., Koppang, M.D., Butler, J.E., Lucazeau, G., Mermoux, M., Strojek, J.W., and Swain, G.M., Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, p. 3793. <https://doi.org/10.1021/ac0000675>
15. Martin, H.B., Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. L133. <https://doi.org/10.1149/1.1836901>
16. Bennett, J.A., Wang, J., Show, Y., and Swain, G.M., Effect of sp^2 -Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. E306. <https://doi.org/10.1149/1.1780111>
17. Yano, T., Popa, E., Tryk, D.A., Hashimoto, K., and Fujishima, A., Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 1870. <https://doi.org/10.1149/1.1838569>
18. Yano, T., Popa, E., Tryk, D.A., Hashimoto, K., and Fujishima, A., Electrochemical Behavior of Highly Conductive Boron-Doped Diamond Electrodes for Oxygen Reduction in Acid Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1081. <https://doi.org/10.1149/1.1391724>
19. Dubrovinskaia, N., Wirth, R., Wosnitza, J., Papageorgiou, T., Braun, H.F., Miyajima, N., and Dubrovinsky, L., An insight into what superconducts in polycrystalline boron-doped diamonds based on investigations of microstructure, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2008, vol. 105, p. 11619. <https://doi.org/10.1073/pnas.0801520105>
20. Ekimov, E.A., Ralchenko, V., and Popovich, A., Synthesis of superconducting boron-doped diamond compacts with high elastic moduli and thermal stability, *Diamond Related Mater.*, 2014, vol. 50, p. 15. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.09.001>
21. Vasiliev, V.P., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graph-

- ite, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113440>
22. Belkin, P.N., Yerokhin, A., and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1194. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>
 23. Плесков, Ю.В., Филиновский, В.Ю., *Вращающийся дисковый электрод*, Москва: Наука, 1972.
 24. Qu, L.T., Liu, Y., Baek, J.B., and Dai, L.M., Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells, *ACS Nano*, 2010, vol. 4, p. 1321. <https://doi.org/10.1021/nn901850u>
 25. Jürmann, G. and Tammeveski, K., Electroreduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 597, p. 119. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.09.002>
 26. Duo, I., Levy-Clement, C., Fujishima, A., and Comninellis, C., Electron Transfer Kinetics on Boron-Doped Diamond Part I: Influence of Anodic Treatment, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, p. 935. <https://doi.org/10.1023/b:jach.0000040525.76264.16>
 27. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин, В.К. Влияние плазмозлектрохимической обработки стеклоглеродного электрода на обратимые и необратимые электродные реакции. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 854. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kochergin, V.K., Effect of Plasma-Assisted Electrochemical Treatment of Glassy Carbon Electrode on the Reversible and Irreversible Electrode Reactions, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 663.] <https://doi.org/10.1134/S102319351907005X> <https://doi.org/10.1134/S0424857019070053>
 28. Ivandini, T.A., Watanabe, T., Matsui, T., Ootani, Y., Iizuka, S., Toyoshima, R., and Einaga, Y., Influence of the Surface Orientation on the Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond, *J. Phys. Chem. C*, 2019, vol. 123, p. 5336. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10406>
 29. Ghodbane, S., Ballutaud, D., Omnès, F., and Agnès, C., Comparison of the XPS spectra from homoepitaxial {111}, {100} and polycrystalline boron-doped diamond films, *Diamond Related Mater.*, 2010, vol. 19, p. 630. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.014>
 30. Ryl, J., Cieslik, M., Zielinski, A., Ficek, M., Dec, B., Darowicki, K., and Bogdanowicz, R., High-Temperature Oxidation of Heavy Boron-Doped Diamond Electrodes: Microstructural and Electrochemical Performance Modification, *Materials*, 2020, vol. 13, p. 964. <https://doi.org/10.3390/ma13040964>
 31. Goeting, C.H., Marken, F., Gutiérrez-Sosa, A., Compton, R.G., and Foord, J.S., Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Diamond Related Mater.*, 2000, vol. 9, p. 390. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00267-8](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00267-8)
 32. Yokoya, T., Ikenaga, E., Kobata, M., Okazaki, H., Kobayashi, K., Takeuchi, A., Kobayashi, K., Kawarada, H., and Oguchi, T., Core-level electronic structure evolution of heavily boron-doped superconducting diamond studied with hard X-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, p. 205117. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.205117>
 33. Girard, H., Simon, N., Ballutaud, D., Herlem, M., and Etcheberry, A., Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes, *Diamond Related Mater.*, 2007, vol. 16, p. 316. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.009>
 34. Mooste, M., Kibena-Pöldsepp, E., Matisen, L., and Tammeveski, K., Oxygen Reduction on Anthraquinone Diazonium Compound Derivatized Multi-walled Carbon Nanotube and Graphene Based Electrodes, *Electroanalysis*, 2016, vol. 29, p. 548. <https://doi.org/10.1002/elan.201600451>
 35. Ayres, Z.J., Cobb, S.J., Newton, M.E., and Macpherson, J.V., Quinone electrochemistry for the comparative assessment of sp^2 surface content of boron doped diamond electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 72, 59. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.024>
 36. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Комарова, Н.С., Коткин, А.С., Кабачков, Е.Н., Шульга Ю.М. Сравнительное исследование графита и продуктов его электрохимического расщепления. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. ПРИЛОЖЕНИЕ, С. S32–S41. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Komarova, N.S., Kotkin, A.S., Kabachkov, E.N., and Shul'ga, Yu.M., Comparative Study of Graphite and the Products of Its Electrochemical Exfoliation, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. S32–S41.] <https://doi.org/10.1134/S1023193518110058> <https://doi.org/10.1134/S0424857018110051>
 37. Regisser, F., Lavoie, M.-A., Champagne, G.Y., and Belanger, D., Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 415, p. 47. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04636-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04636-0)
 38. Quan, M., Sanchez, D., Wasykiw, M.F., and Smith, D.K., Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, p. 12847. <https://doi.org/10.1021/ja0743083>