

УДК 544.478:537:533.9

## ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА ОСНОВЕ ТАНТАЛА

© 2012 г. В. В. Поплавский, Т. С. Стельмах, В. Г. Матыс

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 30.12.2011 г.

Формирование активной поверхности электрокатализаторов проведено ионно-ассистируемым осаждением одного из редкоземельных металлов и платины на подложки из тантала из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника. В качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Состав и микроструктура получаемых поверхностных слоев исследованы методами растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, дифракции отраженных электронов и резерфордовского обратного рассеяния. Активность электрокатализаторов в реакции окисления метанола, лежащей в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов, исследована методом циклической вольтамперометрии.

### ВВЕДЕНИЕ

Ионно-лучевая обработка материалов обеспечивает возможность введения в приповерхностный слой контролируемых количеств легирующей примеси в неравновесных условиях. Наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности, в частности электрокатализаторов — электродов, применяемых в электролизерах для получения водорода и в топливных элементах [1]. Скорость электрохимического процесса, протекающего на электроде, существенно зависит от природы электрода, состава и структуры его поверхностного слоя. Основным катализатором, ускоряющим химические процессы, является платина, а также другие металлы платиновой группы. В силу высокой стоимости этих металлов широко используется подход, определяемый термином “приготовление нанесенных катализаторов” [2, 3]. Этот подход предусматривает использование в качестве носителей сравнительно недорогих инертных, коррозионно-стойких в обычных условиях материалов и создание на их поверхности активных слоев, содержащих микроколичества каталитических металлов. Ионно-лучевые методы обработки поверхности носителей позволяют вводить в очень тонкий приповерхностный слой подложки легирующие примеси и контролировать процесс на атомном уровне. Это дает возможность формировать прочно связанные с матрицей каталитические слои при незначительных затратах активирующих металлов [4], осаждаемых в вакууме и, как правило, в один технологический прием.

Цель настоящей работы — формирование активной поверхности электрокатализаторов, пригодных для процесса окисления метанола, посредством ионно-ассистируемого осаждения редкоземельных металлов и платины на подложки из тантала и исследование состава, микроструктуры и каталитических свойств полученных поверхностных слоев.

Исследованию электрокатализаторов электрохимического окисления метанола в настоящее время уделяется особое внимание в связи с разработкой топливных элементов с прямым окислением метанола (DMFC — Direct Methanol Fuel Cells) — перспективных химических источников тока [5]. Кроме того, электрохимическое окисление метанола является модельной реакцией и может служить тестом на электрокаталитические свойства электродов.

Тантал, выбранный в качестве основы электрокатализаторов, так же как и исследованные нами ранее титан [6, 7] и алюминий [8], является вентильным металлом, образующим поверхностную оксидную пленку в атмосферных условиях, пассивирующимся в растворах электролитов без приложения потенциала и обладающим вследствие этого хорошей коррозионной и химической стойкостью. Металл взаимодействует лишь с фтористоводородной кислотой, смесью HF и HNO<sub>3</sub> и с расплавами щелочей, а также обладает высокими механическими свойствами [9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подложки из тантала размером 2.5 × 0.7 × 0.01 см подвергались предварительному травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой

долей HF 40% и азотной кислоты с концентрацией 56% при объемном соотношении указанных растворов HF : HNO<sub>3</sub> = 3 : 1. Формирование активных слоев проводилось путем поочередного ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) одного из редкоземельных металлов (эрбия, тербия, диспрозия, гадолиния, гольмия) в качестве активационной добавки и платины. Отличительной особенностью предложенного метода является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц, ускоряющее напряжение 20 кВ. Среднее значение плотности ионного тока составляло 4–5 мкА/см<sup>2</sup>, в рабочей камере поддерживалось давление 10<sup>-2</sup> Па.

Экспериментальное исследование микроструктуры и элементного состава формируемых слоев проведено методами растровой электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy), рентгеновского спектрального микроанализа (EPMA – Electron Probe Microanalysis), дифракции отраженных электронов (EBSD – Electron Backscatter Diffraction) и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry).

Исследование структуры поверхностных слоев проведено с применением растровых электронных микроскопов JEOL JSM-5610LV и LEO1455VP. Совместно с электронно-микроскопическим анализом поверхности осуществлялся электронно-зондовый микроанализ (EPMA) с дисперсией по энергии квантов характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами элементов, входящих в состав анализируемого слоя, с применением кремний-литиевых детекторов. Энергия электронов, сканирующих по поверхности исследуемых материалов, составляла 20 кэВ.

Подложки образцов тантала, исследуемых методом EBSD, перед осаждением металла подвергались полировке на шлифовально-полировальной установке TegraPol 25. Исследования проведены с применением приставки для фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel 5 и микроскопа LEO1455VP. Получение информации о кристаллической структуре материала в методе EBSD основано на дифракции на кристаллической решетке электронов, диффузно рассеянных в обратном направлении. Площадь зондирования участка поверхности составляет 0.3–0.5 мкм<sup>2</sup>, глубина анализируемого слоя – несколько десятков нанометров, что соответствует толщине ис-

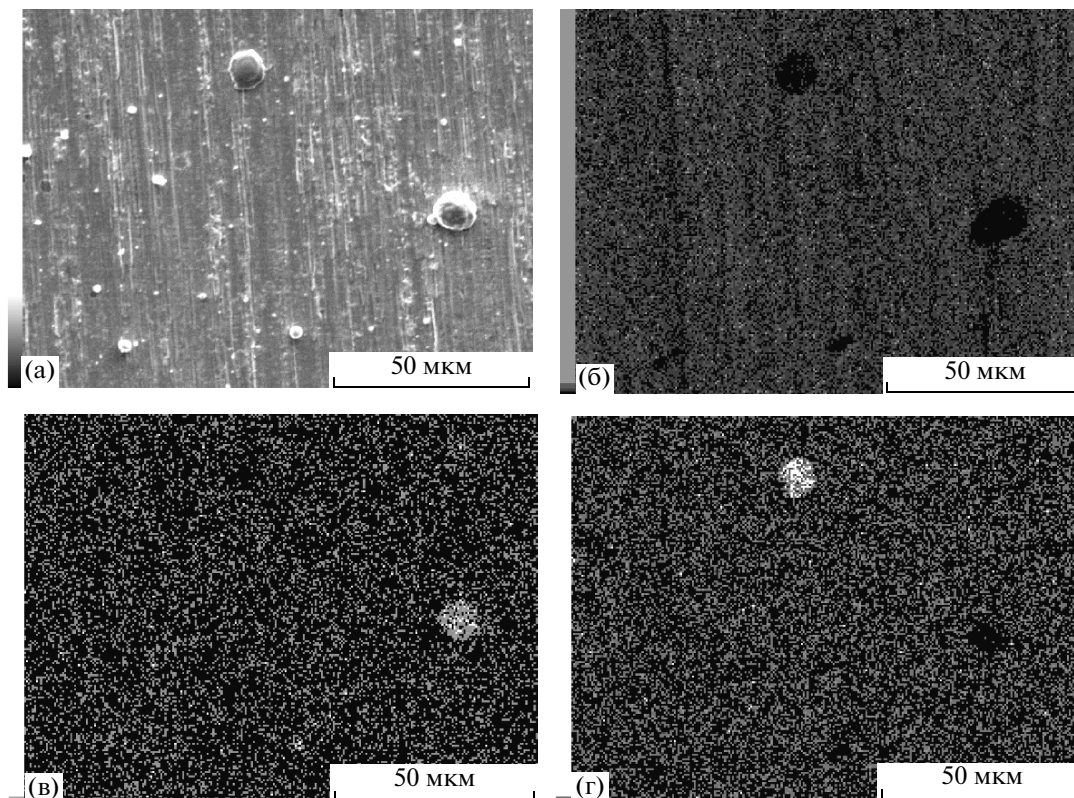
следуемых каталитических слоев. Угол падения первичного пучка электронов с энергией 20 кэВ на поверхность образца составлял 70°.

Исследование поверхностных слоев методом RBS осуществлялось путем измерения спектров рассеяния ионов <sup>4</sup>He, E<sub>0</sub> = 1.0 МэВ, с применением ускорителя AN-2500. Спектры снимались при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца и угле рассеяния θ = 170°. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ. Стандартная обработка спектров RBS проводилась в сочетании с моделированием по программе RUMP [10].

Активность модифицированных электрокатализаторов на основе тантала исследовалась в реакции электрохимического окисления метанола, лежащей в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов. Исследования были проведены методом циклической вольтамперометрии [11, 12] с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8, аналогово-цифрового преобразователя и персонального компьютера. В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный полуэлемент. Измерения проводились при 20°C в растворах метанола различной концентрации в серной кислоте (от 0.02 М CH<sub>3</sub>OH + 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 1 М CH<sub>3</sub>OH + 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Растворы готовились на дистиллированной воде из серной кислоты марки “чда” и метанола для ВЖХ (Merck). Изменение потенциала исследуемых электродов в анодном и катодном направлениях осуществлялось в диапазоне –0.3–+1.5 В относительно электрода сравнения со скоростью v от 20 до 200 мВ/с. Значения потенциалов электродов на циклических вольтамперограммах приводятся относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Площадь исследуемой поверхности электродов составляла около 0.5 см<sup>2</sup>. Значения плотности тока рассчитаны на единицу видимой поверхности электрода. Для сравнения вольтамперометрические измерения проводились при аналогичных условиях на платиновом электроде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения показывают, что микроструктура формируемых каталитических слоев практически повторяет структуру танталовой подложки (рис. 1а). Исследование слоев методом EPMA обнаруживает в их составе осажденные металлы, материал подложки, а также кислород и углерод. Наличие кислорода обусловлено присутствием оксидной пленки на исходной поверхности тантала, а также захватом кислорода из



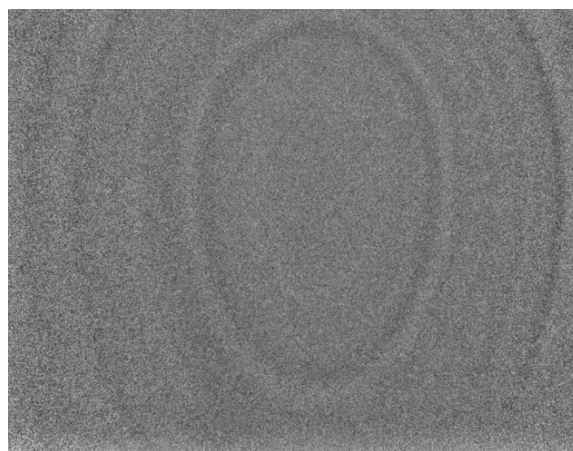
**Рис. 1.** Электронно-микроскопический снимок участка каталитического слоя, сформированного осаждением диспрозия и платины на тантал (а), и распределение тантала (б), диспрозия (в) и платины (г) по поверхности.

остаточной атмосферы вакуумной камеры, источником углерода также является остаточная атмосфера камеры. Кроме того, возможна сорбция газов, содержащих эти элементы, из воздуха при хранении. Анализ распределения тантала (рис. 1б), осажденных металлов (рис. 1в, г), а также кислорода и углерода по поверхности слоя показывает, что атомы элементов распределены практически равномерно. В то же время на поверхности встречаются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров (рис. 1в, г), что обусловлено осаждением капель металлов из дугового разряда ионного источника.

На рис. 2 приведена картина дифракции электронов, обратно рассеянных от поверхностного слоя, сформированного ионно-ассистированным осаждением платины на тантал, которая свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в атомной структуре слоя. Кристаллическая структура проявляется при исследовании капельной фазы платины (рис. 3а, б) и танталовой подложки (рис. 3в, г). На рис. 3б, г приведены результаты автоматического индицирования соответствующих дифракционных линий Кикучи с применением преобразования Хафа.

На рис. 4 представлены экспериментальные спектры RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности тантала с каталитическими слоями, сформированными

ионно-ассистированным осаждением платины и последовательным осаждением эрбия и платины, диспрозия и платины. Спектры образцов, полученных осаждением других редкоземельных металлов и платины, имеют аналогичный характер. Близость массовых чисел тантала и других металлов, входящих в состав исследуемых слоев, не



**Рис. 2.** Дифрактограмма, полученная при дифракции электронов, отраженных от каталитического слоя, сформированного на тантале осаждением платины.

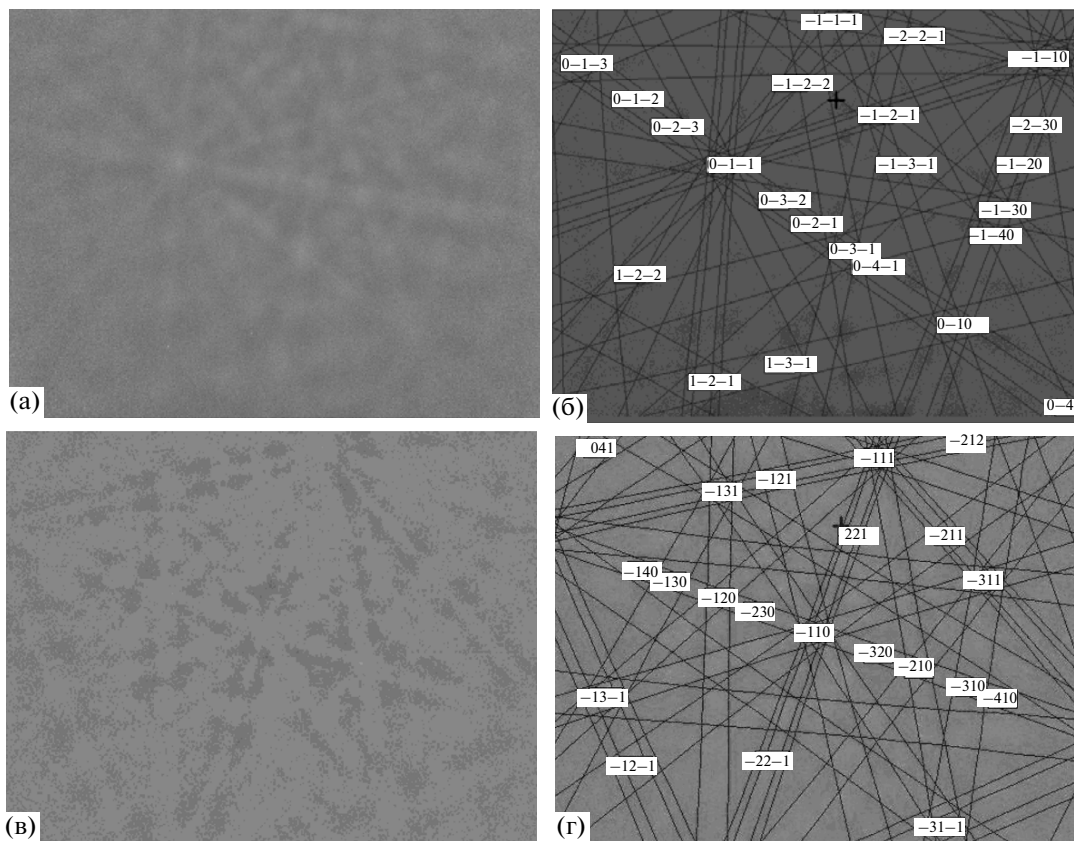


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные при дифракции отраженных электронов от капли платины на поверхности тантала (а, б) и от поверхности танталовой подложки (в, г).

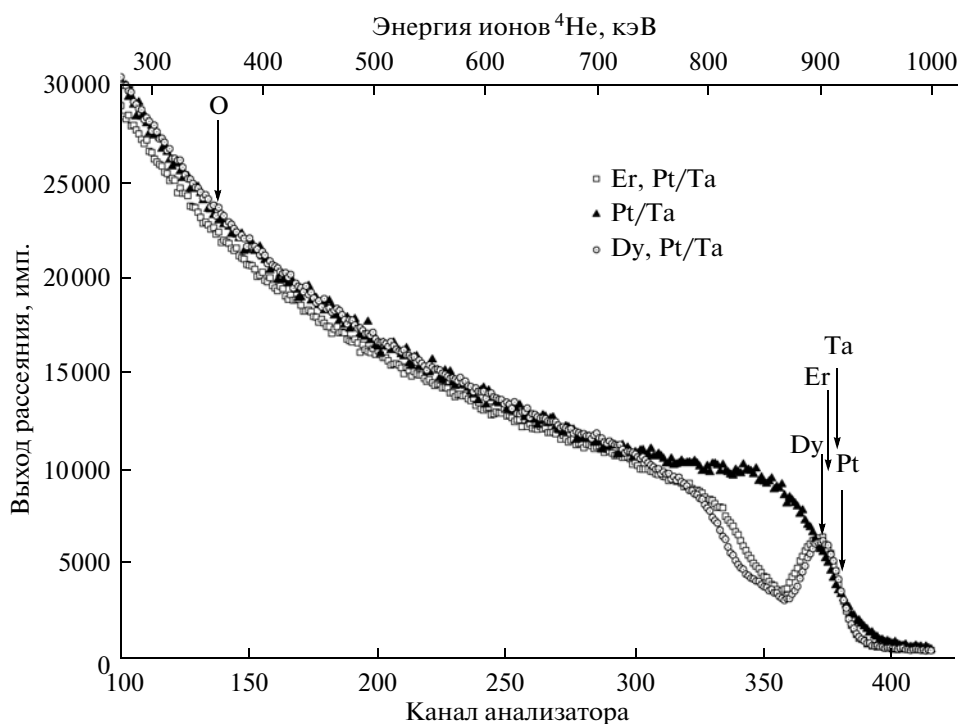


Рис. 4. Спектры RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности тантала с каталитическими слоями, сформированными ионно-ассистуемым осаждением платины и поочередным осаждением эрбия и платины, диспрозия и платины.

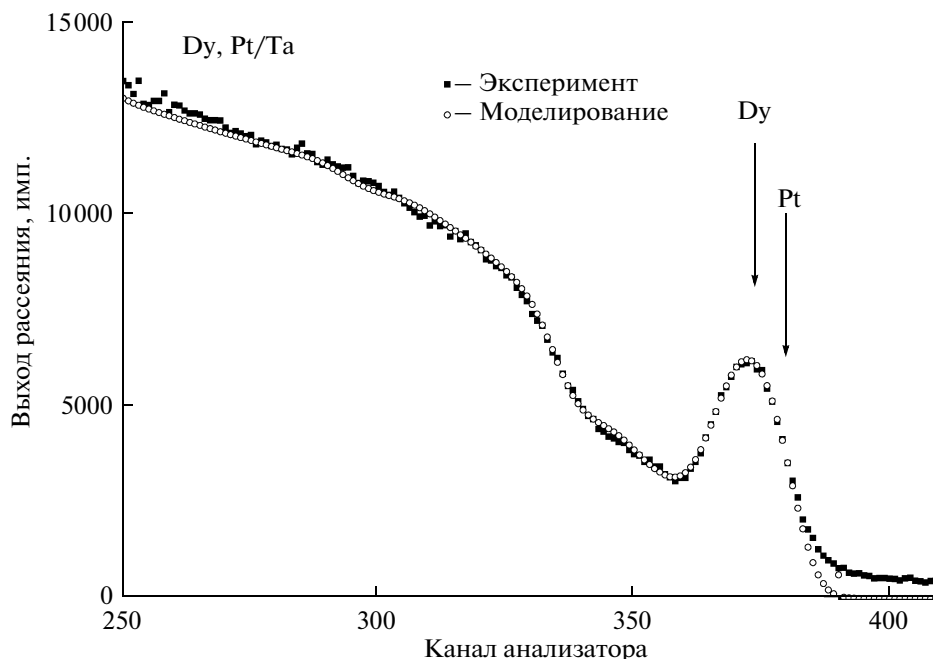


Рис. 5. Сравнение экспериментального и модельного спектров RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности тантала с каталитическим слоем, сформированным ионно-ассистированным осаждением диспрозия и платины.

позволяет разрешить спектральные пики, соответствующие рассеянию ионов  $^4\text{He}$  на ядрах различных элементов, и затрудняет обработку спектров RBS. В то же время в спектрах, полученных от образцов, каталитические слои которых сформированы поочередным осаждением одного из редкоземельных металлов и платины, проявляются особенности, которые выражаются в спаде сигнала в соответствующем интервале энергии ионов  $^4\text{He}$ : спектры  $\text{Er}$ ,  $\text{Pt}/\text{Ta}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Pt}/\text{Ta}$  и спектр  $\text{Pt}/\text{Ta}$  (рис. 4). Эти особенности, по-видимому, обусловлены тем, что в состав слоев входят наряду с металлами легкие элементы, поскольку осажденные вначале редкоземельные металлы способны поглощать из воздуха воду и  $\text{CO}_2$  [9]. При моделировании экспериментальных спектров RBS обнаружено, что удовлетворительного совпадения модельного спектра с экспериментальным удается достичь только при учете наличия в составе поверхностного слоя наряду с танталом, осажденными металлами, углеродом и кислородом водорода, который не идентифицируется методом RBS. На рис. 5 приведен участок экспериментального спектра  $\text{Dy}$ ,  $\text{Pt}/\text{Ta}$  в сравнении с модельным спектром. Полученные при моделировании спектра оценочные значения слоевого содержания осажденных металлов составляют:  $\text{Pt} - 6 \times 10^{16}$  ат./ $\text{cm}^2$ ;  $\text{Dy} - 3 \times 10^{16}$  ат./ $\text{cm}^2$ ; содержание других примесей на порядок выше.

Таким образом, результаты исследований модифицированной поверхности методами SEM, EPMA, EBSD и RBS свидетельствуют об аморф-

ной атомной структуре формируемых слоев, повторяющей микроструктуру поверхности танталовой подложки, и о практически равномерном распределении атомов осажденных металлов по поверхности, за исключением попадающих из дугового разряда источника капель металлов размером в несколько микрометров. В состав слоев, наряду с атомами тантала подложки и осаждаемых металлов, входят кислород, углерод и водород. Можно предположить, что толщина формируемых слоев составляет, как и при осаждении металлов в аналогичных условиях на другие подложки [6–8], несколько десятков нанометров.

Результаты исследований каталитической активности электродов на основе тантала с поверхностными слоями, сформированными осаждением редкоземельных металлов и платины, представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 6. Электрохимическое окисление метанола в сернокислом растворе на платине и на исследуемых электрокатализаторах проявляется в виде характерных пиков тока при развертке потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях. На анодной ветви вольтамперограммы в интервале потенциалов 0.4–0.9 В относительно электрода сравнения проявляется максимум тока, обусловленный многостадийным процессом окисления метанола, включающем стадии электрохимической адсорбции и разложения молекул спирта, образования адсорбированных молекул  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами  $\text{OH}_{\text{адс}}$  с образованием ионов

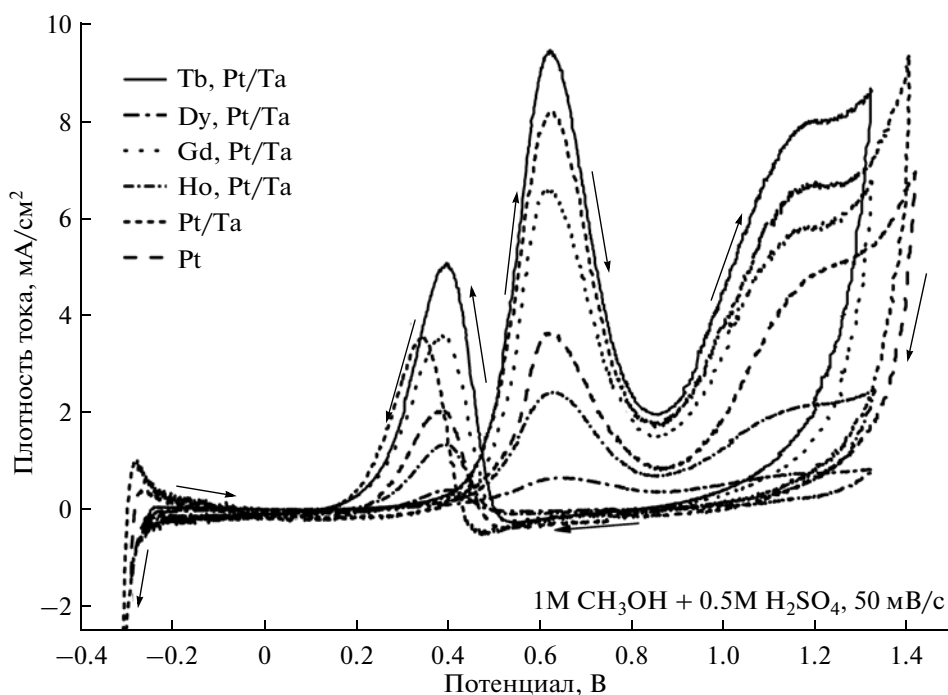
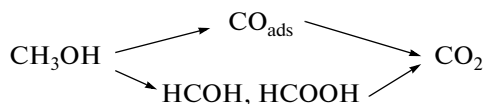


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных на основе тантала осаждением редкоземельных металлов (Tb, Dy, Gd, Ho) и платины, платины, в сравнении с вольтамперограммой платинового электрода, полученные в растворе 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

водорода и CO<sub>2</sub>. Уменьшение тока при значениях потенциала 0.65–0.8 В можно объяснить снижением скорости процесса электрохимической адсорбции метанола вследствие блокирования поверхности платины продуктами электрохимической адсорбции воды. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме наблюдается пик тока в интервале потенциалов 0.5–0.2 В, который обусловлен возобновлением окисления метанола. Реакция окисления становится возможной при восстановлении поверхности катализатора, образовании свободных от адсорбата атомов платины, на которых возобновляется процесс электрохимического окисления метанола.

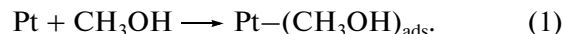
Механизм электрохимического окисления метанола включает ряд последовательных и параллельных стадий. Наиболее изученным экспериментально является механизм окисления метанола на поверхности платины. Считается, что электрохимическое окисление метанола до образования CO<sub>2</sub> может протекать двумя параллельными путями [13–15]:



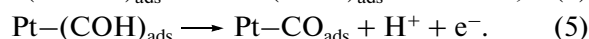
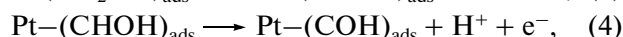
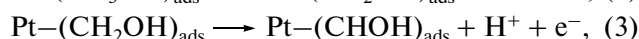
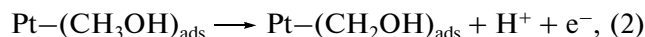
Первый, наиболее изученный путь включает образование прочно хемосорбированного на платине монооксида углерода CO. При этом в механизме электрохимического окисления метанола на

платиновом электроде выделяют четыре основных стадии [16]:

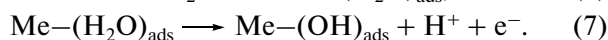
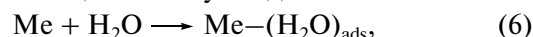
I. Адсорбция метанола:



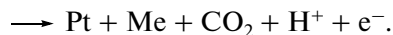
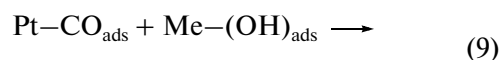
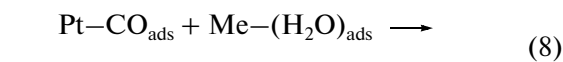
II. Последовательное дегидрирование адсорбированного метанола:



III. Активация молекул воды:



IV. Окисление CO:



Предполагается, что при окислении метанола на платине наиболее медленной, или лимитирующей, является стадия активации воды (III) и/или окисления адсорбированного CO до CO<sub>2</sub> (стадия IV). При рассмотрении механизма каталитического окисления метанола широко используется “бифункциональная теория” [17, 18], согласно которой катализаторы электрохимического про-

цесса должны выполнять двойную функцию: способствовать окислительной адсорбции метанола до адсорбированного СО (стадия II) и активировать молекулы воды (стадия III). Первую функцию эффективно выполняет платина. Активированная вода играет важную роль на последней стадии окисления метанола (стадия IV), поскольку с ее участием происходит удаление адсорбированного СО. Скорость стадии удаления адсорбированного СО по реакциям (8) и (9) лимитируется диффузией адсорбированных молекул воды или радикалов ОН по поверхности к молекулам СО.

Поэтому катализатор электрохимического окисления метанола наряду с платиной должен содержать компонент, являющийся промотором активации воды. Обычно в качестве промотора используется включаемый в состав катализатора металл (Me), на котором легче протекает адсорбция молекул воды или радикалов ОН [19, 20]. Кроме того, в состав электрокатализаторов окисления метанола вводятся добавки, способствующие подавлению адсорбции прочно связанных хемосорбируемых промежуточных продуктов реакции, в качестве которых используются оксиды переходных, в частности редкоземельных, металлов [21–24]. Именно учетом роли редкоземельных металлов обусловлен их выбор в качестве активационной добавки к осаждаемой платине при формировании активной поверхности электрокатализаторов в настоящей работе.

Электрохимическое окисление метанола может также идти по параллельному, менее изученному пути без образования  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Имеются указания, что ключевой промежуточной частицей на этом пути является продукт частичного дегидрирования молекулы метанола неустановленного состава, которая должна приводить к образованию, наряду с  $\text{CO}_2$ , побочных продуктов – формальдегида  $\text{НСОН}$  и муравьиной кислоты  $\text{НСООН}$  [15].

Сравнение циклических вольтамперограмм исследуемых электродов с вольтамперограммой платины (рис. 6) позволяет сделать заключение о сходстве механизма электрохимического окисления метанола на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления метанола на электродах с осажденными металлами зачастую превышают плотности тока, характерные для платины, что свидетельствует об их более высокой активности. Большой каталитической активностью обладают электрокатализаторы, в состав поверхностного слоя которых введена платина (Pt/Ta), а также, наряду с платиной, тербий Tb, Pt/Ta и гадолиний Gd, Pt/Ta; активность электродов с другими добавками несколько ниже. Такая неоднозначная зависимость может быть обусловлена сложностью как самой электрохимической реакции, так и состава каталитических слоев. При развертке потенциала в катодном направлении процесс возобновления окисления метанола на

электрокатализаторах, содержащих редкоземельные металлы, начинается раньше, чем на платиновом электроде (Pt) и электрокатализаторе Pt/Ta. Введение в состав каталитических слоев наряду с платиной редкоземельных металлов способствует подавлению хемосорбции промежуточных продуктов реакции и образованию свободных от адсорбата атомов платины, на которых возобновляется процесс электрохимической адсорбции метанола.

С целью выяснения механизма электрохимического окисления метанола на формируемых электрокатализаторах исследованы особенности пика тока окисления органического топлива на циклических вольтамперограммах, снятых для электрода с каталитическим слоем, сформированным осаждением на тантал тербий и платины, при различных скоростях развертки потенциала и в растворах с различной концентрацией  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Как следует из теории метода циклической вольтамперометрии для необратимого электронного переноса [25], потенциал  $U_{\text{peak}}$  максимума тока на анодной ветви циклической вольтамперограммы с ростом скорости  $v$  развертки смещается в анодном направлении и линейно зависит от логарифма скорости развертки. Причем, если скорость реакции лимитируется диффузией реагентов к поверхности электрода, то наклон зависимости  $U_{\text{peak}} - \lg v$ , мВ/декаду должен определяться как

$$\frac{dU_{\text{peak}}}{d(\lg v)} = \frac{RT}{2F\alpha n} \ln 10, \quad (10)$$

где  $U_{\text{peak}}$  – потенциал максимума, мВ;  $v$  – скорость развертки потенциала, мВ/с;  $R$ ,  $T$ ,  $F$  – молярная газовая постоянная, термодинамическая температура и число Фарадея соответственно;  $\alpha$  – коэффициент переноса;  $n$  – число электронов, принимающих участие в стадии, определяющей скорость электрохимического процесса.

Результаты обработки параметров пиков, соответствующих электрохимическому окислению метанола, на анодных ветвях циклических вольтамперограмм (рис. 7, 8) для электрокатализатора Tb, Pt/Ta, полученных при различных скоростях  $v$  развертки потенциала и при различных концентрациях метанола на фоне  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ , представлены в таблице. Обработка заключалась в сглаживании участков вольтамперограмм с помощью кубических сплайнов и определении площади под пиком за вычетом фона. В таблице приведены экспериментальные значения плотности тока  $j_{\text{peak}}$  и потенциала  $U_{\text{peak}}$  максимума, а также рассчитанные значения количества электричества  $q$ , протекающего в процессе окисления, наклона зависимостей  $U_{\text{peak}} - \lg v$  и числа электронов  $n$ , участвующих в определяющей скорости стадии процесса. Значения  $n$  рассчитаны из соотношения (10) в предположении, что коэффициент переноса  $\alpha = 0.5$ .

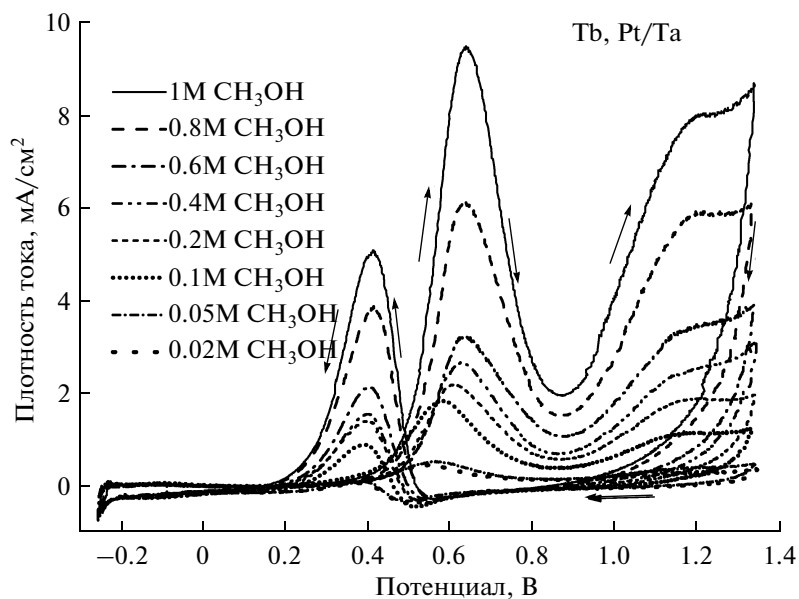


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, при различных концентрациях раствора метанола в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ . Скорость развертки потенциала –  $50\text{ мВ/с}$

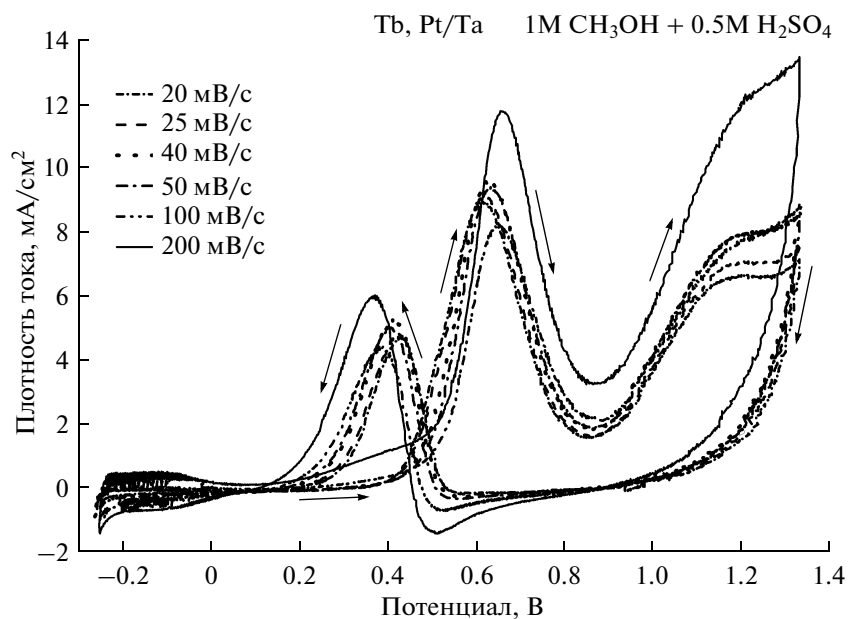


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе  $1\text{M CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  при различных значениях скорости развертки потенциала.

Как следует из данных таблицы, число электронов  $n$  варьируется от одного до двух. Это свидетельствует о том, что лимитировать скорость процесса электрохимического окисления метанола могут протекающие параллельно реакции (9) и (8) стадии IV, в которых участвуют, соответственно, один и два электрона, а не стадия II, идущая с участием четырех электронов. Полученный результат также указывает на то, что в области по-

тенциалов максимума тока на поляризационных кривых ( $0.4\text{--}0.9\text{ В}$ ) электрохимическое окисление метанола идет преимущественно через образование хемосорбированного  $\text{CO}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование активной поверхности электрокатализаторов проводилось ионно-ассистированным



Параметры максимума электрохимического окисления метанола на циклических вольтамперограммах для электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением тербия и платины

$C$ , моль/л	$\nu$ , мВ/с	$j_{\text{peak}}$ , мА/см <sup>2</sup>	$U_{\text{peak}}$ , В	$q$ , Кл/см <sup>2</sup>	$\frac{dU_{\text{peak}}}{d(\lg \nu)}$ , мВ/дек	$n$
1.0	20	3.46	0.613	0.03581	46.0 ± 1.6	1.30 ± 0.05
	25	3.53	0.616	0.02901		
	40	3.73	0.626	0.01837		
	50	3.62	0.630	0.01395		
	100	3.07	0.647	0.00596		
	200	4.19	0.657	0.00395		
0.8	20	2.54	0.611	0.02663	38.9 ± 1.4	1.54 ± 0.06
	25	2.41	0.615	0.01966		
	40	2.40	0.623	0.01187		
	50	2.27	0.627	0.00887		
	100	1.84	0.640	0.00362		
	200	2.89	0.649	0.00272		
0.6	20	1.53	0.608	0.01588	35.0 ± 4.0	1.71 ± 0.20
	25	1.34	0.612	0.01122		
	40	1.18	0.625	0.00591		
	50	1.28	0.621	0.00517		
	100	1.13	0.636	0.00216		
	200	1.55	0.643	0.00142		
0.4	20	0.859	0.602	0.00851	36.7 ± 1.9	1.63 ± 0.08
	25	0.880	0.605	0.00707		
	40	0.929	0.615	0.00461		
	50	0.973	0.619	0.00385		
	100	1.007	0.629	0.00210		
	200	1.197	0.638	0.00098		
0.2	20	0.772	0.592	0.00777	29.2 ± 2.1	2.05 ± 0.15
	25	0.775	0.593	0.00659		
	40	0.803	0.599	0.00421		
	50	0.813	0.601	0.00342		
	100	0.608	0.614	0.00134		
	200	1.128	0.619	0.00124		
0.1	20	0.570	0.560	0.00634	39.0 ± 2.8	1.54 ± 0.11
	25	0.629	0.565	0.00553		
	40	0.694	0.568	0.00384		
	50	0.683	0.571	0.00304		
	100	0.577	0.587	0.00134		
	200	0.787	0.599	0.00101		
0.05	20	0.208	0.544	0.00266	35.0 ± 3.7	1.71 ± 0.18
	25	0.211	0.547	0.00199		
	40	0.229	0.546	0.00145		
	50	0.203	0.554	0.00104		
	100	0.165	0.566	0.00042		
	200	0.248	0.577	0.00035		
0.02	20	0.152	0.519	0.00178	50.0 ± 14.7	1.20 ± 0.35
	25	0.149	0.540	0.00148		
	40	0.165	0.516	0.00086		
	50	0.167	0.536	0.00084		
	100	0.103	0.558	0.00027		
	200	0.159	0.572	0.00023		

осаждением металлов из плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника в режиме, при котором металл вводится в каталитический слой на наноразмерном уровне в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами осаждаемого металла. При этом обеспечивается введение в приповерхностный слой подложки в ва-

куумных условиях микроколичеств легирующей примеси и формирование прочно связанного с матрицей активного слоя с низким содержанием активирующего металла, что выгодно отличается от традиционных методов приготовления катализаторов.

Получаемые каталитические слои повторяют микроструктуру поверхности танталовой под-

ложки и имеют аморфную структуру. В состав слоев, наряду с атомами тантала подложки и осаждаемых металлов, входят кислород, углерод и водород. Атомы элементов, входящих в состав слоев, распределены по поверхности практически равномерно, за исключением попадающих из дугового разряда источника капель металлов размером в несколько микрон. Определение фазового состава получаемых многокомпонентных слоев затруднено в силу отсутствия дальнего порядка в их атомной структуре.

Вольтамперометрические измерения активности модифицированных электрокатализаторов показали, что механизм реакции электрохимического окисления метанола, лежащей в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов, на исследуемых электрокатализаторах сходен с механизмом процесса, протекающего на платине. Достигнута активность, сопоставимая с активностью платинового электрода, а зачастую и превышающая ее. Осаждение, наряду с основным каталитическим металлом – платиной, редкоземельных металлов способствует подавлению хемосорбции промежуточных продуктов многостадийной реакции окисления метанола и образованию свободных от адсорбата атомов платины, на которых возобновляется процесс электрохимической адсорбции метанола при катодной развертке потенциала.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности применения ионно-ассистируемого осаждения каталитических металлов в предложенном режиме для формирования активной поверхности электрокатализаторов окисления органического топлива с целью получения электрической энергии.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Энергоэффективность”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 448.
2. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 488 с.
3. Слинкин А.А. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 5.
4. Kotarov F.F., Poplavskij V.V. // Radiat. Eff. 1988. V. 106. P. 1.
5. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 7. С. 86.
6. Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г. // Перспективные материалы. 2009. Т. 6. С. 12.
7. Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2010. Т. 7. С. 33.
8. Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г. // Журнал технической физики. 2010. Т. 2. С. 138.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная органическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3. 592 с.
10. Doolittle L.R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 15. P. 227.
11. Rudd E.J. // Thin Solid Films. 1977. V. 43. P. 1.
12. David K., Gossler Jr. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. 155 p.
13. Iwasita T., Vielstich W. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 201. P. 403.
14. Iwasita T. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3663.
15. Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 467. P. 132.
16. Lei H.-W., Suh S., Gurau B. et al. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 2913.
17. Watanabe M., Motoo S. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 60. P. 259.
18. Watanabe M., Uchida M., Motoo S. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 229. P. 395.
19. Mukerjee S., Urian R.C. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3219.
20. Pereira L.G., Paganin V.A., Ticianelli E.A. // Electrochim. Acta. 2008. V. 54. P. 1992.
21. Xu C., Zeng R., Shen P.-K. et al. // Electrochim. Acta. 2005. V. 51. P. 1031.
22. Wang J., Xi J., Bai Y., Shen Y. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 164. P. 555.
23. Zhou J., He J., Zhao G. et al. // Electrochem. Commun. 2008. V. 10. P. 76.
24. Zhou Y., Gao Y., Liu Y. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1605.
25. Nicholson R.S., Shain I. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 706.

## Ion Beam Formation of Active Surface of Methanol Oxidation Electrocatalysts on the Tantalum Substrates

V. V. Poplavsky, T. S. Stelmakh, V. G. Matys

The formation of active surface of electrocatalyst was carried out by ion beam assisted deposition (IBAD) process of one of rare-earth metals and Pt on tantalum substrates. The deposition occurred from neutral fraction of vapor and plasma of vacuum voltaic arc of pulse ion source in regime at which the ions of deposited metal were used as assisted component. The composition and microstructure of surface layer was investigated by scanning electron microscopy, electron probe microanalysis, electron backscatter diffraction and Rutherford backscattering spectrometry. Activity of electrocatalysts in the methanol oxidation reaction being a base of low-temperature fuel cell operation was studied by cyclic voltammetry method.