

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135.5

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОЧНОГО ПЛАТИНО-ОКСИДНО-ТИТАНОВОГО  
ЭЛЕКТРОДА И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

© 1997 г. Д. В. Малевич, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 04.09.95 г.

После переработки поступила 01.02.96 г.

Целью наших исследований является разработка промышленно доступной технологии изготовления универсальных электродов с минимальным содержанием легирующего компонента непосредственно на производствах-потребителях.

Поверхностное легирование электродной матрицы возможно путем электролитического осаждения [1], катодного напыления благородных металлов, получения электрокаталитических покрытий путем имплантации атомов отдачи [2] и многими другими методами, основными недостатками которых являются сложное аппаратное оформление, повышенный расход легирующей добавки, невозможность обработки сложнопрофильных, крупногабаритных поверхностей.

Наиболее доступным для производства методом синтеза структуры «платина-оксид титана» является термическое разложение солей металлов на поверхности титановой матрицы. При этом возможно образование различных химических состояний платинового катализатора как в результате неполного восстановления, так и в результате электронного взаимодействия с титаном или его кислородными соединениями. Химическое состояние платины, определяющее в конечном итоге электрохимическую активность электродного материала, зависит как от условий формирования структуры [3], так и от соотношения компонентов в активном покрытии [4].

Представленная работа посвящена изучению состояния платинового электрокатализатора на поверхности термически легированных пленочных оксидтитановых электродов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные образцы были получены термическим легированием поверхности титановой основы микроколичеством платины. В качестве электродной основы использовались пластины из титанового сплава ВТ1-0 размерами  $30 \times 10$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0.2 мм. Химическая обработка поверхности состояла в обезжиривании подложки в щелочном растворе и травлении в 1–2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии фторид-ионов при комнатной температуре.

На подготовленную поверхность наносилось строго фиксированное количество легирующего раствора, после чего образец сушился на воздухе при температуре 80–100°C. В качестве легирующих растворов использовались растворы H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, смеси H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и TiCl<sub>3</sub> в соотношении 1 : 1 по металлу, а также раствор TiCl<sub>3</sub>. В качестве растворителя использовался этиловый спирт.

Формирование рабочего слоя осуществлялось путем термообработки электрода в муфельной печи при температуре 450–550°C в течение 15–20 мин в воздушной атмосфере. Фазовый состав пленок определялся при помощи дифрактометра ДРОН-3.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на электронном спектрометре ЕС2401 с использованием K-линии рентгеновского излучения алюминия с энергией 1486.6 эВ. Сканирование осуществлялось путем варьирования тормозящего напряжения, прикладываемого к фотоэлектронам. Энергия пропускания анализатора составляла 100 и 50 кэВ соответственно для обзорных и индивидуальных спектров. Глубина исследуемого слоя составила 2–3 нм.

Электрокаталитическая активность образцов исследовалась методом стационарных поляризационных кривых при помощи потенциостата ПИ 50–1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Плотности тока пересчитывались на 1 см<sup>2</sup> истинной поверхности электродов, определенной из анализа потенциодинамических кривых адсорбции водорода. Для электродов, не содержащих платину, плотности тока приведены на геометрическую поверхность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа, в отличие от работы [4] определены фазы металлической платины и оксидов титана различной степени окисления (TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) для времени термообработки 15–20 мин. При этом увеличение температуры и времени термообработки способствует образованию более окисленных форм.

Электрокаталитическая активность по отношению к кислородной реакции в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для

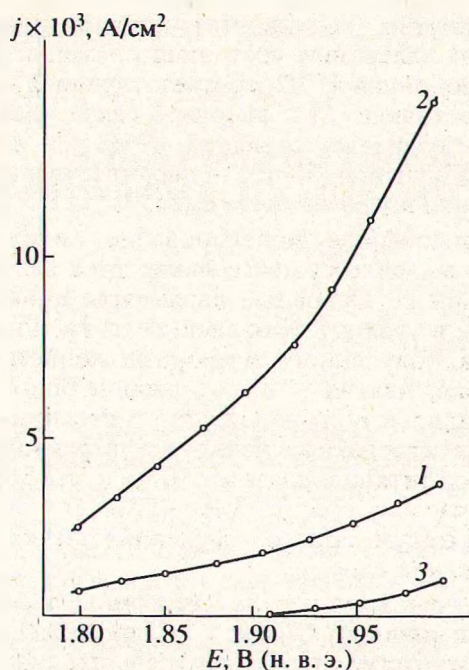


Рис. 1. Анодные стационарные поляризационные кривые для электродов, полученных терморазложением  $H_2PtCl_6$  (1), смеси  $H_2PtCl_6 + TiCl_3$  (2) и  $TiCl_3$  (3).

образцов, полученных терморазложением смеси  $H_2PtCl_6 + TiCl_3$ , выше, чем в случае термолитза раствора  $H_2PtCl_6$  (рис. 1). Появление анодных токов для образца, не содержащего платину, вероятно, связано с окислением низших оксидов титана. Небольшие значения токов анодного окисления титановых оксидов позволяют сделать предположение о незначительном вкладе этих превращений в общий анодный процесс. Следовательно, основной вклад в измеряемый ток вносит реакция выделения кислорода на платиновом электрокатализаторе.

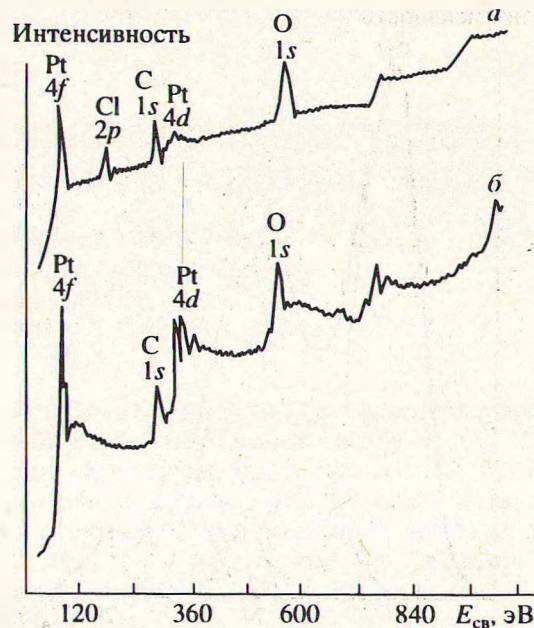


Рис. 2. Обзорные РФЭ-спектры образцов. Состав раствора: а –  $H_2PtCl_6$ , б –  $H_2PtCl_6 + TiCl_3$ .

На рис. 2 представлены обзорные спектры образцов, полученных терморазложением растворов хлорида платины а и смеси хлоридов платины и титана б. В спектрах четко прослеживаются пики платины и кислорода, относящиеся соответственно к 4f- и 1s-уровням.

Интересен тот факт, что линии титана имеют интенсивность, не превышающую уровень шумов, даже для образцов "б", что говорит об обедненности приповерхностного слоя (5–6 атомных слоев) титаном и преобладании в нем платиновой составляющей.

Основные параметры линий Pt 4f для различных образцов

Электрод	Линия	Валентное состояние Pt	Энергия связи, эВ	Интенсивность, отн. ед.
"а"	7/2	0	70.75	40
		+2	72.5	10
		+4	74.1	3
	5/2	0	74.1	30
		+2	76.0	7.5
		+4	77.4	2.3
"б"	7/2	0	71.0	44
		+2	72.5	14
		+4	74.1	9
	5/2	0	74.4	33
		+2	76.0	10.5
		+4	77.4	7

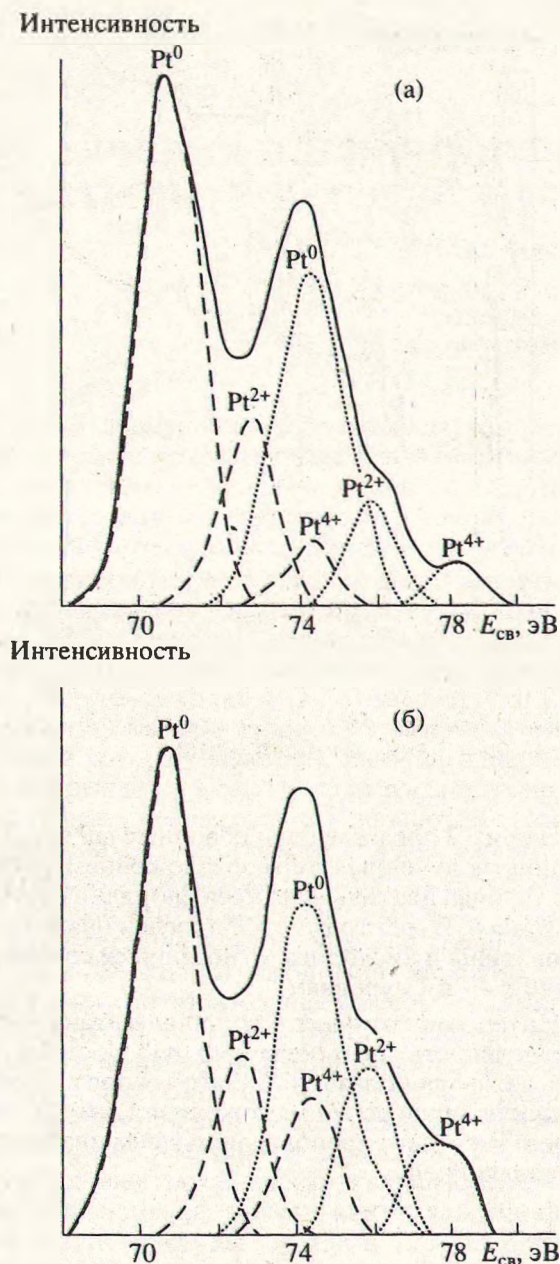


Рис. 3. Участки РФЭ-спектра, соответствующие энергетическому уровню Pt 4f для образцов, полученных терморазложением растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (а) и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{TiCl}_3$  (б): сплошная линия – экспериментальный пик, штриховая и пунктирные линии – парциальные пики соответственно 7/2 и 5/2 для различных валентных состояний платины.

Линии спектра, соответствующие 4f энергетическому уровню платины, имеют характерное мультиплетное расщепление с величиной 3.5 эВ. Однако соотношение интенсивностей пиков 4f 5/2 и 4f 7/2 составляет 0.73 и 0.72 соответственно для образцов а и б, тогда как эта величина в эталонном спектре на платине составляет 0.75. Уменьшение соотношения интенсивностей пиков 5/2 и

7/2, вероятно, объясняется суперпозицией нескольких валентных состояний платины. Действительно, линия 4f 7/2, соответствующая валентному состоянию Pt с энергией связи электрона 74.3 эВ, совпадает с линией 4f 5/2 для ноль-валентной платины [5], что приводит к увеличению суммарной интенсивности пика.

Компьютерное моделирование пиков Pt 4f (рис. 3) выявило существование трех валентных состояний Pt. Основные параметры линий Pt 4f сведены в таблицу. Как следует из таблицы, для образца, полученного терморазложением чистого хлорида платины "а", содержание благородного металла в ноль-валентном состоянии выше, чем у электрода, полученного термолизом смеси хлоридов титана и платины "б", и составляет, согласно расчету, соответственно 75.5 для линии 7/2 и 65.7% от суммарного содержания платины в поверхностном слое.

Полученные в результате компьютерной обработки линии Pt 4f 7/2 и 4f 5/2 для разных образцов соответствуют разным энергиям связи (таблица). Для спектра эталонного платинового образца эти величины составляют соответственно 71.0 и 74.3 эВ [5], что близко по значению к пикам на образце "б". Линии 7/2 и 5/2, характеризующие ноль-валентное состояние, для образца "а" сдвинуты в область более низких значений энергии связи на 0.25–0.30 эВ, и хотя эта величина незначительно превышает погрешность прибора, наличие приблизительно одинакового сдвига для обоих пиков, возможно, объясняется явлением сильного взаимодействия металла с носителем. Такой эффект связан с различием в работе выхода электрона из платины и из носителя и приводит к перетеканию электронной плотности из субстрата на катализатор [6]. Небольшое значение электронного сдвига, вероятно, объясняется незначительным содержанием в пленках высшего оксида титана, для которого сильное взаимодействие с платиной наиболее ярко выражено [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Великодный Л.Н., Шепелин В.А., Касаткин Э.В. // Электрохимия. 1983. Т. 12. С. 341.
2. Фатеев В.Н., Гусева М.И., Пахомов В.П. и др. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 74.
3. Киселев Е.Ю., Кондриков Н.Б., Елисеенко Л.Г., Логвинова В.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. С. 68.
4. Теленя Ю.В., Шуб Д.М., Ждан П.А., Касаткин Э.В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 93.
5. Rach E., Heitbaum J. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 447.
6. Слинкин А.А. // Итоги науки. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 5–105.
7. Horsleg I.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2870.