

УДК 539.23:537.534.9

В. В. Поплавский, доцент (БГТУ); Т. С. Стельмах, мл. науч. сотрудник (БГТУ);
 В. Г. Матыс, ассистент (БГТУ)

СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТИТАН

Изучен состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и одного из редкоземельных элементов – диспрозия, гадолиния и голмия. Отличительной особенностью применяемого метода формирования покрытий является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих. Состав покрытий исследован методами резерфордовского обратного рассеяния ионов ^{4}He , сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микронализма. Электрокаталитическая активность титановых электродов с покрытиями изучена в важных в практическом отношении электрохимических реакциях выделения водорода и кислорода. Электроды с покрытиями, включающими платину, проявили высокую электрокаталитическую активность во всех тестовых реакциях.

Composition and electrocatalytic properties of the coatings prepared by ion-beam assisted deposition of platinum and one of rare metal – dysprosium, gadolinium, holmium – on aluminum substrates was investigated. The distinctive feature of this method is the use of depositing metal ions as assisted ions. Deposition of each metal was carried out in successively from neutral fraction of vapor and ionized plasma of vacuum electric arc between the working electrodes of the depositing metal. The composition of coatings was investigated using the RBS, SEM and EMA methods. Electrocatalytic activity of the electrodes with coatings was studied in the electrochemical reactions of hydrogen and oxygen evolution. Electrodes with coatings containing platinum show high level of electrocatalytic activity in tested reactions.

Введение. Целью данной работы является исследование элементного состава и электрокаталитических свойств покрытий, сформированных на титановых подложках путем ионно-ассистируемого осаждения платины и одного из редкоземельных металлов. Ионно-лучевое формирование покрытий обеспечивает возможность введения в приповерхностный слой подложки контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравновесных условиях, что особенно важно при создании катализаторов, свойства которых определяются главным образом составом и состоянием поверхности.

Выбор титана в качестве основы модифицируемых электродов обусловлен преимущественно его высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, в том числе в условиях электрохимической анодной поляризации [1].

Основная часть. Формирование покрытий осуществлялось методом ионно-ассистируемого осаждения платины, диспрозия, гадолиния и голмия на подложки из титана ВТ-1-0. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла, в то время как в обычном варианте осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа [2, 3]. К числу

преимуществ указанного метода следует отнести: возможность формирования прочно связанного с подложкой каталитического слоя достаточной толщины при незначительном расходе вводимой легирующей примеси, что особенно важно при осаждении металлов платиновой группы; отсутствие в составе покрытия инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров.

Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла выполнялись в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц; ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 20 кВ; в рабочей камере поддерживался вакуум при давлении 10^{-2} Па.

Исследование состава формируемых покрытий проводилось следующими экспериментальными методами: резерфордовским обратным рассеянием (POP), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеноспектральным микронализмом (PCMA). Исследование покрытий методом POP осуществлялось путем измерения спектров рассеяния ионов ^{4}He , ускоренных до энергии $E_0 = 1$ МэВ с применением ускорителя AN-2500. Спектры POP снимались при нор-

мальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца; угол рассеяния ионов ${}^4\text{He}$ составлял 170° . Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ.

Состав и структура покрытий исследовались методом PCMA совместно с микроскопическим анализом на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Энергия электронов, сканирующих по поверхности исследуемого материала и возбуждающих характеристическое рентгеновское излучение атомов, которые входят в состав анализируемого слоя, составляла 20 кэВ.

Электрокатализическая активность электродов на основе титана, модифицированных переходными металлами – платиной, диспрозием, гадолинием и гольмием, изучалась в важных в практическом отношении процессах электрохимического выделения водорода и кислорода. Исследования проводились с помощью вольтамперометрических измерений, основанных на анализе электрохимических свойств границы раздела электрод – электролит, которые во многом определяются составом и электронной структурой поверхности электрода [4].

Для осуществления измерений применялась стандартная трехэлектродная электрохимическая ячейка, потенциостат ПИ-50-1 и программатор ПР-8. В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Регистрация вольтамперограмм, управление программатором и потенциостатом, а также последующая обработка результатов измерений проводились с применением разработанной системы автоматизации вольтамперометрических измерений, включающей аналогово-цифровой преобразователь и персональный компьютер. При анализе активности снимались поляризационные кривые, которые представляют собой зависимости плотности тока j при электрохимическом процессе от потенциала E исследуемого электрода. Характеристикой электрокатализической активности является значение плотности тока при определенном потенциале. Катодные и анодные поляризационные кривые снимались в квазистатическом режиме из 1 М растворов H_2SO_4 при 20°C со скоростью развертки потенциала 0,1 мВ/с. Растворы готовились из реактивов марки «чда» на дистиллированной воде. Значения потенциалов исследуемых рабочих электродов на всех полученных зависимостях приводятся относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что структура покрытий практически повторяет структуру титановой подложки. Анализ методом PCMA свидетельствует о том, что в состав покрытий входят осаждаемые металлы, материал подложки, а также кислород и углерод. На рис. 1 представлен электронно-микроскопический снимок участка покрытия, сформированного осаждением платины на титан (рис. 1, *a*), а также карты распределения атомов титана и платины по поверхности покрытия (рис. 1, *б*, *в*). Атомы элементов, входящих в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно (рис. 1, *в*). На поверхности встречаются включения осаждаемого металла размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда источника.

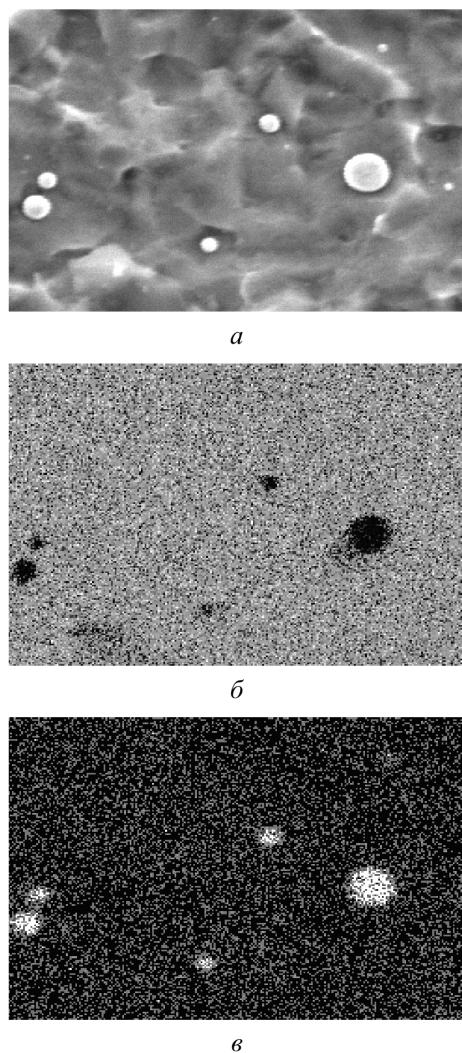


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок участка покрытия, сформированного осаждением платины на титан (*а*) и распределение титана (*б*) и платины (*в*) по поверхности покрытия

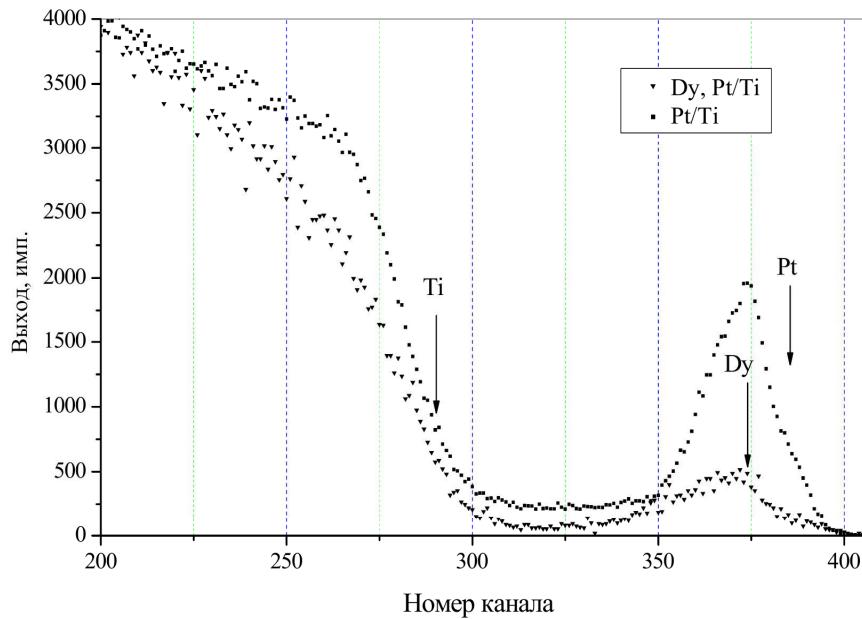


Рис. 2. Спектры POP ионов ${}^4\text{He}$
с начальной энергией $E_0 = 1$ МэВ от покрытий,
сформированных на титане ионно-ассистируемым осаждением
диспрозия и платины (Dy, Pt/Ti); платины (Pt/Ti)

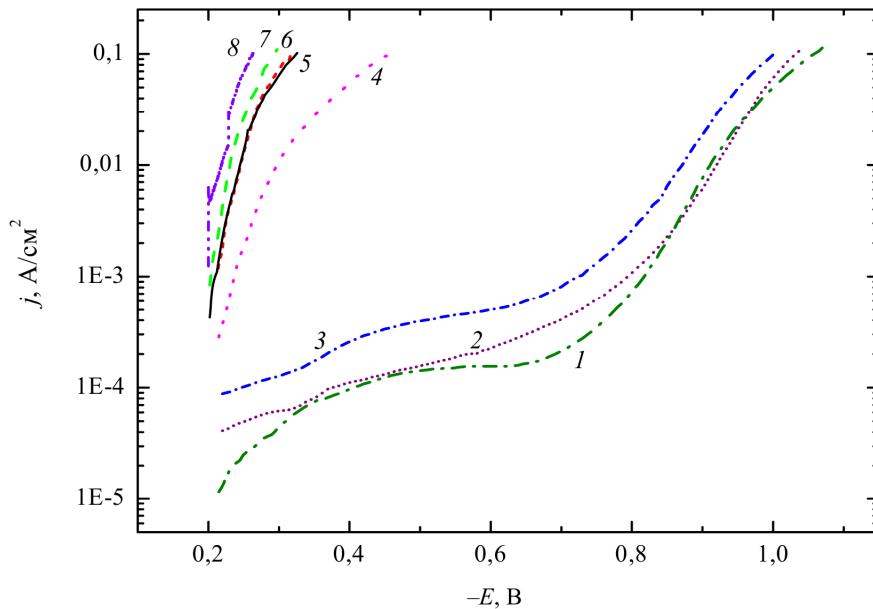


Рис. 3. Кривые катодной поляризации электродов с покрытиями,
сформированными осаждением переходных металлов на титан:
1 – Gd/Ti; 2 – Ho/Ti; 3 – Dy/Ti; 4 – Pt/Ti; 5 – Dy, Pt/Ti;
6 – Gd, Pt/Ti; 7 – Ho, Pt/Ti; 8 – Pt

Результаты исследований покрытий методом POP подтвердили данные PCMA об элементном составе покрытий и равномерности распределения атомов компонентов по поверхности покрытия. Спектры POP, которые сняты от различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными. На рис. 2 приведен спектр POP ионов ${}^4\text{He}$ с на-

чальной энергией $E_0 = 1$ МэВ от покрытий, сформированных на титане осаждением платины (покрытие Pt/Ti) и совместно диспрозия и платины (покрытие Dy, Pt/Ti). Содержание катализических металлов, определенное по спектрам POP, в исследованных образцах достигает $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Толщина покрытий составляет ~ 50 нм.

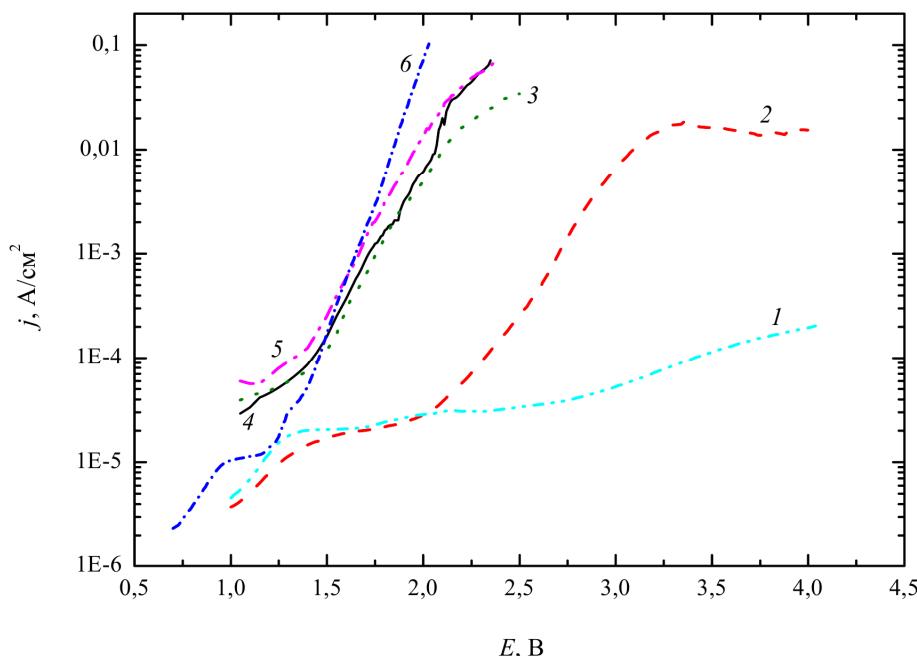


Рис. 4. Кривые анодной поляризации титана (1) и электродов с покрытиями, сформированными осаждением переходных металлов на титан:
2 – Dy/Ti; 3 – Gd, Pt/Ti; 4 – Ho, Pt/Ti;
5 – Dy, Pt/Ti; 6 – Pt/Ti

Результаты исследований каталитической активности покрытий, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины, диспрозия, гадолиния и голмия на титан, в реакциях электрохимического выделения водорода и кислорода представлены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 приведены кривые катодной поляризации в 1 M H₂SO₄ электродов с покрытиями, сформированными осаждением переходных металлов на титановые подложки. Представленные кривые отражают многостадийный процесс выделения водорода на исследуемых электродах. Электроды из чистого титана не проявляют активности в реакции выделения водорода [1]. Анализ полученных данных показывает, что покрытия, в состав которых не включена платина, не обнаруживают достаточной активности в исследуемом процессе (рис. 3, кривые 1–3). Электроды, в состав которых кроме диспрозия, гадолиния и голмия входит платина, характеризуются высокой каталитической активностью, приближающейся к активности металлической платины. Покрытия, сформированные осаждением на титан платины, также проявляют высокую активность (рис. 3, кривая 4). Однако введение в состав покрытий совместно с платиной одного из редкоземельных металлов – диспрозия, гадолиния и голмия – позволяет дополнительно повысить электрохимическую активность электродов (рис. 3, кривые 5–7).

На рис. 4 представлены кривые анодной поляризации исследуемых электродов. Титан в растворе 1 M H₂SO₄ в процессе анодной поляризации подвергается пассивации (рис. 4, кривая 1) вследствие образования оксидного покрытия. Электроды с покрытиями, полученные ионно-ассистируемым осаждением на титан диспрозия (рис. 4, кривая 2), пассивируются при плотностях тока, превышающих значения плотности тока пассивации титана на два порядка величины. Не подвергаются пассивации и обладают высокой электрохимической активностью в процессе выделения кислорода электроды с покрытиями, сформированными осаждением платины (рис. 4, кривая 6), а также одного из редкоземельных металлов и платины (рис. 4, кривые 3–5).

Заключение. Исследованы структура, состав и электрохимические свойства покрытий, формируемых на титане ионно-ассистируемым осаждением платины, диспрозия, гадолиния и голмия из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессов осаждения используются ионы осаждаемого металла.

Установлено, что структура исследуемых покрытий практически повторяет структуру титановой подложки. В состав покрытий входят осаждаемые металлы (платина, иридий), материал подложки, а также кислород, углерод и водород. Атомы элементов, входящих

в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно; кроме того, из дугового разряда источника осаждаются капли металла диаметром порядка нескольких микрометров, покрывающие менее 1% площади. Слоевое содержание атомов каталитических металлов в исследуемых покрытиях составляет $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Титановые электроды с покрытиями, в состав которых включена платина, обнаруживают высокую каталитическую активность в важных с практической точки зрения процессах электрохимического выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности применения разработанных катализаторов в качестве электродов для электролизеров получения водорода и кислорода.

Литература

1. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. Hirvonen, J. K. Ion beam assisted deposition / J. K. Hirvonen // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2004. – Vol. 792. – P. R12.5.1–R12.5.11.
3. Dual ion-beam-assisted deposition as a method to obtain low loading-high performance electrodes for PEMFCs / A. F. Gulla [et al.] // Electrochim. Solid-State Lett. – 2005. – Vol. 8, № 10. – P. A504–A508.
4. Методы измерения в электрохимии / Р. Г. Бейтс [и др.]; под ред. Ю. А. Чизмаджева; пер. с англ. В. С. Маркина и В. С. Пастушенко. – М.: Мир, 1977. – 585 с.

Поступила в редакцию 31.03.2010