Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. В. Поплавский

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Минск 2010

Поплавский, В. В. Формирование гетерогенных катализаторов с применением ионных пучков / В. В. Поплавский. – Минск : БГТУ, 2010. – 251 с. – ISBN 978-985-530-017-6.

В монографии представлены результаты исследований воздействия пучков ускоренных ионов металлов на каталитические свойства поверхности ряда металлов и углеродных материалов. Ионно-лучевая обработка является неравновесным методом введения легирующей примеси в тонкий приповерхностный слой материала на наноразмерном атомном уровне и обеспечивает возможность формирования каталитических слоев с прочной адгезией и низким содержанием активирующих металлов. Разработаны ионно-лучевые методы формирования каталитически активных слоев на инертных носителях, оптимизированы режимы их осуществления, проведен анализ структуры и состава формируемых слоев, активности получаемых катализаторов. Получены гетерогенные катализаторы, перспективные к применению в важных в практическом отношении химических и электрохимических процессах.

Книга представляет интерес для научных работников и специалистов в областях физики взаимодействия ускоренных ионов с веществом и разработки гетерогенных катализаторов для устройств водородной энергетики и нейтрализации отходящих газов.

Табл. 7. Ил. 181. Библиогр. - 223.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Рецензенты:

Углов В. В.	профессор, доктор физико-математических наук,
	профессор кафедры физики твердого тела Бело-
	русского государственного университета;
Стрельцов Е. А.	профессор, доктор химических наук, профессор
	кафедры неорганической химии Белорусского
	государственного университета;
Ильюшонок И. П.	доцент, кандидат физико-математических наук,
	доцент кафедры физики УО «Белорусский госу-
	дарственный технологический университет»

ISBN 978-985-530-017-6 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2010

© Поплавский В. В., 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей монографии представлены результаты исследований воздействия пучков ускоренных ионов металлов на каталитические свойства поверхности ряда металлов и углеродных материалов. Ионно-лучевая обработка представляет собой неравновесный метод введения атомов легирующей примеси в тонкий приповерхностный слой материала. Поэтому представляется перспективным ее применение для получения материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся гетерогенные катализаторы химических и электрохимических реакций.

При выполнении исследований разработаны ионно-лучевые методы формирования каталитически активных слоев на инертных носителях, оптимизированы режимы их осуществления, проведен анализ структуры и состава формируемых слоев, активности получаемых катализаторов. Получены гетерогенные катализаторы, перспективные к применению в важных в практическом отношении химических и электрохимических процессах.

Исследования выполнялись в Белорусском государственном технологическом университете в рамках следующих разрабатываемых под руководством автора научных исследовательских проектов:

- «Использование ионно-лучевых технологий в разработке катализаторов нейтрализации отходящих газов авиационных двигателей», хоздоговорная НИР по заказу института «ГИПРОНИИАВИАПРОМ» (г. Москва), № ГР 01900012976, 1990 г.;
- «Разработать научные основы и технологические принципы создания приборных структур твердотельной электроники, улучшения эксплуатационных характеристик конструкционных материалов с использованием высокоинтенсивных ионных пучков», задание Республиканской программы фундаментальных исследований (шифр «Интенсивность»), № ГР 01910018339 (1991–1992 гг.), № ГР 1994767 (1993–1995 гг.), 1991–1995 гг.;
- «Разработать многоцелевые коррозионно-устойчивые электроды для электрохимических процессов», задание Республиканской научно-технической программы «Коррозия и защита материалов», № ГР 1994792, 1993–1995 гг.;
- «Разработать физико-технологические основы ионно-лучевого формирования катализаторов», задание Республиканской межвузовской программы фундаментальных исследований «Разработать фундаментальные основы и физико-технологические принципы

наукоемких технологий с использованием высокоэнергетических корпускулярных излучений» (шифр «Корпускулярные излучения»), № ГР 19961274, 1996–2000 гг.;

- «Разработка физико-технологических основ ионно-лучевого формирования многокомпонентных коррозионно-устойчивых каталитических покрытий на металлах и углеродных материалах», задание Республиканской программы фундаментальных и поисковых исследований «Разработать фундаментальные основы и физические принципы новых технологий с использованием высокоэнергетических корпускулярных пучков и электромагнитного излучения» (шифр «Корпускулярные излучения»), входящей в Государственную программу ориентированных фундаментальных исследований «Физико-технологические основы создания опто- микро- и наноэлектронных материалов, приборов и систем обработки информации оптического и микроволнового диапазона» (шифр «Электроника»), № ГР 2001828, 2001–2005 гг.;
- «Разработка физико-технологических основ инженерии каталитически активной коррозионно-стойкой поверхности электродов для электролизеров получения водорода из воды и топливных элементов путем ионно-ассистируемого осаждения наноразмерных металлсодержащих покрытий», задание Государственной программы прикладных научных исследований «Исследование физико-химических процессов получения, транспорта, хранения и применения водорода в энергетических и технологических системах» (шифр «Водород»), № ГР 20064109, 2006–2010 гг.

Автор выражает благодарность сотрудникам, принимавшим участие в выполнении экспериментальных исследований по вышеперечисленным проектам.

Особую благодарность автор выражает рецензентам книги: доктору физико-математических наук, профессору В. В. Углову; доктору химических наук, профессору Е. А. Стрельцову и кандидату физикоматематических наук, доценту И. П. Ильюшонок за ряд ценных замечаний и предложений по содержанию монографии и форме изложения материала.

введение

Модифицирование поверхности конструкционных и функциональных материалов с применением ионных пучков, или ионных лучей (ion beams), - ионно-лучевое модифицирование - обеспечивает возможность введения в приповерхностный слой материала контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. Вследствие возможности превышения предела растворимости вводимых примесей предполагается образование метастабильных фаз, недостижимых в равновесных условиях и обладающих новыми полезными свойствами. Поскольку при ионнолучевой обработке методами ионной имплантации (ion implantation). ионного перемешивания (ion mixing) и ионно-ассистируемого осаждения металлов (IBAD - ion beam assisted deposition) легируется тонкий приповерхностный слой, представляется перспективным ее применение для получения материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся катализаторы химических реакций: гетерогенные катализаторы реакций, протекающих в газовой фазе, и электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств: электролизеров и химических источников тока.

Катализаторы должны обладать высокой каталитической активностью и селективностью в соответствующей химической реакции, а также невысокой стоимостью. Дополнительные требования предъявляются к электрокатализаторам. Они должны обеспечивать высокую коррозионную стойкость в исключительно жестких условиях эксплуатации (как без приложения электрического потенциала, так и при анодной поляризации), а также достаточную электропроводность.

При разработке катализаторов перспективным представляется подход, определяемый термином «приготовление нанесенных катализаторов», предусматривающий использование в качестве носителей сравнительно недорогих, инертных, коррозионно-стойких в обычных условиях материалов и создание на их поверхности прочно связанных с основой активных слоев, содержащих микроколичества каталитических металлов. Основным каталитическим металлом, ускоряющим химические процессы, является платина, а также другие металлы платиновой группы. Обеспечение требуемых свойств может быть достигнуто путем оптимального сочетания материалов основы разрабатываемых катализаторов, состава формируемых каталитических слоев, способов и режимов их формирования.

Снижение расхода благородных металлов при приготовлении гетерогенных катализаторов может быть достигнуто усовершенствованием процесса их осаждения на носитель. В настоящее время применяются следующие методы формирования нанесенных катализаторов: осаждение каталитического металла из раствора путем пропитки пористого носителя; нанесение каталитического металла аэрозольным распылением раствора; электрохимическое осаждение каталитического металла; осаждение тонкой металлической пленки методами вакуумного распыления; ионно-лучевое осаждение.

Метод, основанный на пропитке пористых носителей раствором платиносодержащих соединений, например H_2PtCl_6 , и последующем восстановлении платины, является наиболее распространенным и представляет собой стандартный технологический процесс формирования каталитических слоев, состоящих из платины и ее сплавов, на пористых носителях. В частности, в настоящее время эта технология является основной в формировании электрокатализаторов для топливных элементов с твердым полимерным электролитом. Существуют различные модификации метода, связанные с выбором носителей с различной микроструктурой, растворителей, условий термообработки и т. д. В силу пористости носителя этот метод обеспечивает трехмерность активной зоны катализатора. К числу недостатков метода следует отнести многостадийность процесса формирования катализатора, все еще значительный расход активирующих металлов, проблему управления размером осаждаемых частиц.

Электрохимическое осаждение осуществляется также из растворов платиносодержащих соединений. Осаждение частиц металла происходит в наиболее эффективных зонах ионного и электронного контакта на поверхности электрода. При импульсном режиме осаждения удается обеспечить получение близких по размеру наночастиц металла и достаточно высокую активность катализатора.

Осаждение тонкой металлической пленки методами вакуумного распыления (термического, лазерного, ионного, радиочастотного и др.) является прямым и сравнительно недорогим методом формирования каталитических слоев. Однако в большинстве случаев процесс характеризуется недостаточной адгезией пленки к подложке, что отрицательно сказывается на ресурсе катализаторов.

Наряду с традиционными методами приготовления нанесенных катализаторов перспективными, а зачастую и предпочтительными, представляются ионно-лучевые методы обработки поверхности, позволяющие вводить в приповерхностный слой подложки микроколичества легирующей примеси в неравновесных условиях. В силу этого возможно формирование каталитических слоев при незначительных затратах активирующих металлов, что особенно важно при использовании металлов платиновой группы. Эти методы обеспечивают введение каталитического металла на наноразмерном атомном уровне, приводящее к возможному образованию новых, в том числе метастабильных, фаз, характеризующихся необычными свойствами. К тому же формируемый таким способом поверхностный слой оказывается вследствие внедрения ионов в кристаллическую решетку прочно связанным с матрицей.

В то же время при предсказании каталитического действия и при выборе состава катализаторов до сих пор используются эмпирические подходы, что обусловлено сложностью проблемы катализа. Во-первых, сама каталитическая реакция является сложным многостадийным процессом, и для обеспечения достаточной скорости протекания каждой из стадий используются многокомпонентные катализаторы. Вовторых, при приготовлении нанесенных катализаторов в силу тонкодисперсности наносимого каталитического металла проявляются эффекты так называемого сильного электронного взаимодействия металл носитель, в результате чего каталитический металл приобретает свойства, отличные от свойств массивного металла. При ионно-лучевом введении каталитического металла на наноразмерном атомном уровне эти эффекты могут проявляться по-особому. Влияние ионно-лучевой обработки на каталитические свойства может быть обусловлено как радиационно-стимулированным изменением структуры поверхности, так и специфическими эффектами ионного легирования, зависящими от природы имплантируемой примеси и мишени-матрицы.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей монографии, явилась разработка научных и физикотехнологических основ ионно-лучевого формирования гетерогенных катализаторов, перспективных к применению в важных в практическом отношении химических и электрохимических процессах и отличающихся высокими эксплуатационными качествами и низким содержанием каталитических металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка ионно-лучевых методов формирования каталитически активных слоев на инертных носителях, оптимизация режимов их осуществления;
- экспериментальное изучение структуры и состава формируемых слоев, а также особенностей электронной структуры атомов осажденных и ионно-внедренных каталитических металлов;

- изучение физико-химических свойств слоев, формируемых ионно-лучевыми методами, в важных в практическом отношении каталитических процессах;
- исследование зависимости свойств формируемых катализаторов от природы каталитической системы и условий ионно-лучевой обработки, а также взаимосвязи между свойствами катализаторов, составом и электронной структурой каталитических слоев.

К числу каталитических процессов, которые заслуживают первоочередного внимания и исследованы на разрабатываемых катализаторах, следует отнести:

- электрохимические процессы, лежащие в основе принципа действия устройств водородной энергетики: выделение водорода и кислорода; окисление органических топлив, прежде всего метанола и этанола;
- химические процессы нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания.

Получение водорода из воды путем электролиза водных растворов электролитов сдерживается, несмотря на практическую неисчерпаемость источника, сравнительно высокими затратами электроэнергии. Снижение энергозатрат может быть достигнуто при разработке и применении электродов, обладающих высокой электрокаталитической активностью в соответствующих электродных процессах. Высокая каталитическая активность требуется и для электродов топливных элементов – высокоэкономичных устройств прямого преобразования химической энергии в электрическую. При этом наиболее перспективными представляются низкотемпературные топливные элементы с твердополимерным мембранным электролитом, в основе принципа действия которых лежат процессы непосредственного электрохимического окисления метанола и этанола. Наиболее эффективным подходом в нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания также является использование каталитических процессов.

Исследования, направленные на достижение высокой каталитической активности и селективности, коррозионной устойчивости катализаторов, перспективных к применению в важных в практическом отношении химических процессах, являются актуальными, имеют как практическую, так и научную значимость.

Разрабатываемые функциональные материалы могут найти применение в качестве электродов топливных элементов, электролизеров электрохимического получения водорода, а также в качестве катализаторов при осуществлении мероприятий по охране окружающей среды.

Глава 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методы ионного легирования основаны на контролируемом внедрении в приповерхностный слой твердого тела ускоренных в вакууме электрическим полем ионизированных атомов или молекул.

Наиболее эффективным способом получения ионов для введения их в вакуум является ионизация молекул в газовых разрядах, и именно это положено в основу принципа действия ионных источников. Наличие у ионов электрического заряда позволяет эффективно управлять движением этих частиц в условиях высокого вакуума с применением электрического и магнитного полей, формировать потоки частиц и управлять ими. Сформированные в ускорителях потоки ионов (ионные пучки, или ионные лучи) характеризуются энергией ионов, плотностью ионного тока, площадью поперечного сечения, неоднородностью по сечению, угловым и энергетическим разбросом, другими параметрами и относятся к корпускулярному излучению. Корпускулярное излучение представляет собой направленные потоки частиц молекулярного, атомного и субатомного масштаба (молекул, атомов, ионов, ядер, нейтронов, электронов); причем поперечные размеры потоков обычно значительно меньше их длины.

1.1. Взаимодействие ускоренных ионов с поверхностью твердых тел

Взаимодействие ускоренных ионов с поверхностью твердых тел сопровождается одновременным протеканием ряда процессов. В зависимости от энергии атомной частицы, налетающей на поверхность, преобладает тот или иной процесс взаимодействия частицы с твердым телом. При тепловых энергиях определяющими являются процессы сорбции и осаждения частиц с образованием тонкой пленки. Налетающие на поверхность атомные частицы могут адсорбироваться на поверхности, а также отражаться от поверхности как в ионизированном, так и в нейтральном состоянии. При энергиях частиц в несколько сотен электронвольт преобладают процессы распыления атомов поверхностного слоя, а также эмиссия электронов и электромагнитного излучения. Вследствие распыления при ионно-лучевой обработке происходит очистка подложек от поверхностных загрязнений и подготовка поверхности к последующему процессу формирования покрытий за счет образования центров адсорбции и кристаллизации, а также травление поверхности для обеспечения адгезии покрытия к подложке. При энергиях ионов, превышающих 5 кэВ, преобладает процесс внедрения ионов в приповерхностный слой вещества (имплантация), хотя до энергий порядка 50–70 кэВ имеет место и процесс распыления поверхностного слоя.

Ускоренные до энергий в десятки-сотни килоэлектронвольт имплантируемые ионы при взаимодействии с поверхностью твердого тела испытывают многократные упругие и неупругие столкновения с атомами вещества, постепенно теряют энергию, распределяясь по глубине. При торможении атомная частица испытывает многократные столкновения с атомами матрицы; выбитые из своих местоположений атомы матрицы также участвуют в атомных столкновениях, формируя таким образом их каскад. В каскаде столкновений генерируются дефекты кристаллической структуры. При описании упругих столкновений рассматривается в основном ядерный механизм торможения; упругими столкновениями ионов с электронами можно пренебречь. Потери энергии ионов при неупругих столкновениях обусловлены возбуждением и ионизацией атомов и молекул, т. е. связаны в основном с электронами вещества.

Механизмы энергетических потерь ускоренных ионов при их движении в твердых телах и методы их математического описания изложены в монографиях [1–5].

Внедрение ускоренных ионов является, таким образом, своеобразным способом поверхностного легирования твердых тел. Наряду с контролируемым введением примеси результатом взаимодействия ускоренных ионов с веществом является ряд структурно-фазовых превращений, приводящих к изменению поверхностных свойств. Так, в результате ионно-лучевого распыления происходит очистка и травление поверхности, изменение ее микрорельефа. В случае ионнолучевой обработки материалов сложного состава, например сплавов или химических соединений, имеет место преимущественное распыление обычно более легкого компонента, приводящее к изменению элементного состава поверхности. Внедрение ионов в вещество сопровождается генерированием дефектов кристаллической решетки, их накоплением и даже аморфизацией поверхности. Имеет также место радиационно-стимулированная диффузия ионно-внедренных примесей и дефектов в глубь материала.

1.2. Методы ионно-лучевого легирования

К числу основных ионно-лучевых методов легирования материалов относятся: ионная имплантация (ion implantation), ионное перемешивание (ion mixing) и осаждение на поверхности подложки слоя с одновременной ионной бомбардировкой (ионно-ассистируемое осаждение, IBAD – ion beam assisted deposition). Эти методы становятся в настоящее время основой технологических процессов модифицирования приповерхностных слоев материалов с целью изменения электрофизических, оптических, механических, коррозионных, адсорбционных, каталитических и других свойств. Метод ионной имплантации уже давно является одной из основных технологических операций в промышленном производстве полупроводниковых электронных приборов.

Непосредственное внедрение ускоренных ионов в приповерхностный слой характеризуется термином «ионная имплантация». Внедряемые (имплантируемые) ионы вследствие многократных столкновений с атомами мишени движутся по сложным траекториям. Представляющими наибольший практический интерес характеристиками траектории иона являются: полный пробег R, который равен сумме элементарных линейных пробегов между соударениями иона с атомами мишени; проекционный пробег *R_p*, или проекция пробега на направление первоначального движения иона. Столкновения ионов с атомами мишени происходят беспорядочно; энергия, теряемая в результате каждого столкновения, различна. Поэтому имеет место разброс пробегов и величины, описывающие распределение пробегов ионов, являются статистическими. Статистическое распределение пробегов ионов подчиняется нормальному закону и является приблизительно гауссовым. Наиболее вероятную глубину залегания имплантированных ионов определяет средний проекционный пробег \overline{R}_{n} . Наряду со средним проекционным пробегом ионов \overline{R}_p такое распределение характеризуется среднеквадратичным отклонением (страгглингом) ΔR_{\perp} проекционного пробега ионов [1-5].

^{*р*} Пробег ионов и, следовательно, глубина залегания атомов имплантированных примесей определяются природой и энергией ионов, материалом мишени, подвергаемой ионно-лучевой обработке. На распределение внедряемых примесей оказывают также влияние процессы распыления.

В сравнении с другими способами поверхностного легирования твердых тел ионную имплантацию отличает ряд особенностей, обусловливающих как преимущества, так и недостатки метода. Во-первых, это универсальность и неспецифичность. Возможно внедрение на атомном уровне в принципе любого химического элемента в любой компактный материал в контролируемых количествах, в том числе в количествах, превышающих предел равновесной растворимости. Возможно также последовательное или даже одновременное внедрение нескольких элементов.

Во-вторых, неравновесность, заключающаяся как в возможности превышения равновесных концентраций, так и в возможности сверхбыстрой закалки формируемых поверхностных фаз. В каскаде атомных столкновений развиваются высокие давления и высокая локальная температура кристаллической решетки. Закалка обусловлена высокой скоростью охлаждения таких микрообластей, составляющей ~10¹²-10¹⁵ К/с. Формируемые при этом метастабильные фазы могут отличаться необычными свойствами.

Процесс ионно-лучевой обработки может быть проведен при различных температурах. При не слишком высоких плотностях ионного тока температура массы подвергаемого обработке материала существенно не повышается и близка к комнатной. Мишень можно дополнительно подвергнуть нагреву либо охлаждению. При сравнительно низких температурах, недостаточных для активации диффузии внедренных примесных атомов, возможно превышение предела равновесной растворимости без образования преципитатов. Формируемые при этом метастабильные состояния отдельных имплантированных атомов, отличающихся необычной электронной структурой, могут также обусловливать необычные поверхностные свойства.

Далее, модифицированию подвергается лишь тонкий слой материала без изменения структуры и свойств его объема. Благодаря этому расход легирующей примеси незначителен. Формируемый при имплантации поверхностный слой оказывается вследствие внедрения ионов в кристаллическую решетку прочно связанным с матрицей. К числу преимуществ использования ионной имплантации для модифицирования поверхности следует также отнести экологичность и технологичность, поскольку обработка осуществляется, как правило, в один технологический прием в чистых вакуумных условиях.

В то же время при практической реализации метода могут возникать затруднения, обусловленные недостаточной толщиной модифицируемого слоя. Кроме того, максимально достигаемые концентрации внедренных примесей ограничены процессом распыления поверхности.

Наряду с имплантацией ионов металлов используют ионнолучевое перемешивание ускоренными ионами инертных газов поверхности подложки с предварительно вакуумно либо электрохимически осажденным слоем металла. При этом энергию ионов инертного газа выбирают такой, чтобы значение среднего проекционного пробега \overline{R}_p равнялось толщине осажденной пленки, что способствует наиболее интенсивному перемешиванию атомов подложки и пленки на границе раздела.

Ионное перемешивание позволяет преодолеть трудности, связанные с имплантацией ионов, источники которых имеют малую эффективность или недоступны, превысить предельно достижимую концентрацию вводимой примеси, определяемую распылением при высоких дозах ионов, а также снизить время обработки, необходимое для достижения определенной концентрации имплантируемой примеси. Однако при этом оказываются утраченными такие преимущества метода ионной имплантации (непосредственной имплантации ионов металла), как одностадийность процесса и незначительный расход легирующей примеси.

В последнее время используется также процесс, сочетающий осаждение поверхностной пленки и ионно-лучевую обработку поверхности, или ионно-ассистируемое осаждение. При этом осаждение металла и бомбардировка поверхности ионами, например, инертного газа могут осуществляться одновременно. Такой подход позволяет добиться существенного, по сравнению с ионной имплантацией и ионным перемешиванием, увеличения толщины формируемого поверхностного слоя. В то же время этот слой оказывается, так же как и при ионной имплантации и ионном перемешивании, прочно связанным с матрицей.

При использовании электродуговых источников ионов металлов в этом методе можно отказаться от наличия отдельного испарителя. Испарение наносимого на поверхность металла и облучение мишени ионами того же металла можно осуществлять в этом случае из плазмы вакуумного дугового разряда между металлическими электродами ионного источника. При работе такого источника в импульсном режиме можно чередовать процессы осаждения металла и ионного облучения, подавая ускоряющую ионы разность потенциалов через импульс. Варьированием соотношения длительностей чередующихся импульсов можно регулировать скорость формирования поверхностного слоя. Кроме того, такой режим импульсно-периодического легирования используется для периодической компенсации ионнолучевого распыления поверхностного слоя материала.

Ионно-лучевые методы легирования нашли широкое применение при легировании полупроводниковых материалов электрически активными

(донорными либо акцепторными) примесями, а также для модифицирования поверхности конструкционных и функциональных материалов с целью изменения механических и физико-химических свойств.

Управление дозой и энергией ионов обеспечивает возможность получения необходимых профилей распределения внедренных примесей, глубину их залегания. Энергией ионов определяется глубина залегания имплантированной примеси. Обычно используются ионы с энергией в десятки и сотни килоэлектронвольт.

Особенно широким оказался спектр направлений научных исследований и практических приложений в области ионно-лучевого модифицирования поверхности металлов, сплавов и других конструкционных материалов. Имплантация ионов в металлы находит следующие приложения: имплантационная металлургия, включающая процессы образования новых фаз, в том числе метастабильных, и преципитатов; исследование процессов радиационно-стимулированной диффузии, дефектообразования и аморфизации; изменение электрофизических, в том числе сверхпроводящих свойств; изучение (моделирование) проблем первой степени термоядерного реактора, включая кинетику скопления внедряемых газов и механическое разрушение стенки; изменение механических свойств поверхности; изменение физико-химических свойств, включая коррозионные, адсорбционные и каталитические.

Предметом имплантационной металлургии является экспериментальное моделирование различных металлургических систем, в первую очередь таких, которые недостижимы в обычных равновесных условиях, и исследование процессов фазообразования в этих системах. Полученная информация дает ключ к пониманию процессов фазообразования (формирование твердых растворов, сплавов, химических соединений и др.) в неравновесных условиях и путей получения новых материалов, обладающих новыми полезными свойствами.

К числу наиболее важных практических приложений ионнолучевых методов легирования относится улучшение эксплуатационных характеристик поверхности различных конструкционных и функциональных материалов. Причиной изменения поверхностных свойств могут являться как динамические столкновительные, так и специфические, обусловленные природой ионов и мишени эффекты ионнолучевой обработки. В результате ионной бомбардировки наряду с внедрением ускоренных ионов имеют место ионно-лучевое травление поверхности, распыление поверхностного слоя, генерация дефектов и другие процессы, приводящие к кристаллографической перестройке поверхности, изменению ее топографии и шероховатости. Такие структурные превращения проявляются при любом типе ионов; в случае использования ионов инертных газов они являются определяющими. Наряду с этим в процессах изменения поверхностных свойств важную и часто доминирующую роль играют специфические эффекты, обусловленные природой имплантируемых ионов и мишени.

Облучение ионами поверхности металлов приводит к структурным и фазовым изменениям, существенно влияющим на прочностные, пластические, трибологические и другие механические характеристики. Наблюдаемое упрочнение поверхности металлов, повышемикротвердости износостойкости связывают ние И как с образованием под действием бомбардировки скоплений дефектов и дислокационных петель, распространяющихся на глубину в несколько микрометров, так и с формированием поверхностных фаз. Так, метод позволяет создавать на поверхности твердые и сверхтвердые слои, такие, как нитрид титана, нитрид бора и др. Данный подход находит применение для улучшения механических свойств режущего инструмента, ответственных деталей небольших размеров, например штампов и фильер.

Широко используются методы ионно-лучевого легирования и для изменения коррозионных свойств поверхности металлов и сплавов. При этом может быть достигнуто существенное повышение устойчивости материалов как к высокотемпературной газовой, так и к электрохимической коррозии.

Чрезвычайно интересным и важным представляется ионнолучевое модифицирование поверхности функциональных материалов с целью изменения адсорбционных и каталитических свойств.

В отличие от ионной имплантации в технологии полупроводниковых приборов применение ионных пучков для модифицирования поверхности конструкционных и функциональных материалов требует больших доз ионов (~10¹⁶-10¹⁸ ион/см²) и, следовательно, большой длительности процесса ионно-лучевой обработки. Используемый интервал доз требует учета эффектов, связанных с распылением мишени. Кроме того, в этом случае в модифицированном приповерхностном слое мишеней наряду с легирующей примесью могут обнаруживаться технологические примеси, в частности кислород, азот, углерод, а также водород. Наличие кислорода, а также азота обусловлено их адсорбцией из остаточной атмосферы. Загрязнение поверхности углеродом и водородом имеет место в случае откачки рабочей камеры установки ионного легирования паромасляными насосами. Пары органического вакуумного масла, осаждающиеся на поверхности, полимеризуются и графитизируются под действием ионного пучка. При использовании кремнийорганической жидкости в качестве рабочей жидкости насоса возможно загрязнение поверхности кремнием. В некоторых случаях может обнаруживаться примесь железа, наличие которого обусловлено распылением деталей самой установки ионного легирования.

Однако неизбежность технологических загрязнений в условиях технического вакуума не является препятствием к широкому использованию ионно-лучевых методов в модифицировании поверхности. Опыт показывает, что для изменения механических и физикохимических свойств поверхности не требуется такой точности и чистоты обработки, как в случае ионного легирования полупроводников. При проведении же научных исследований в этой области необходимо выяснение роли технологических примесей.

В соответствии с поставленной целью модифицирование поверхности может осуществляться любым из методов ионно-лучевого легирования: ионной имплантацией, ионным перемешиванием, IBADтехнологией.

1.3. Особенности структурно-фазовых преврашений при ионно-лучевом легировании

В зависимости от природы подвергаемого обработке ускоренными ионами материала, природы ионов и параметров процесса обработки (температуры, энергии и дозы ионов, плотности ионного тока) в результате ионно-лучевой обработки возможно образование новых фаз, как равновесных, так и метастабильных: формирование твердых растворов сплавов, синтез химических соединений или разрыв химических связей.

Процесс взаимодействия ускоренных ионов с кристаллической решеткой можно представить в виде двух основных стадий: каскада атомных столкновений и последующего процесса релаксации [6–9].

Во время первой стадии имплантируемые ионы сообщают энергию атомам матрицы и вызывают каскады атомных столкновений, в которых развиваются высокие давления и высокие локальные температуры кристаллической решетки, составляющие порядка 500–1000 К [6, 8, 10]. Для описания энергетических явлений в каскаде столкновений вблизи треков ионов обычно используют модели «теплового пика» или «клина смещений» [11, с. 282; 12, с. 551]. Согласно этим моделям, откликом на внедрение высокоэнергетичной частицы является локальное разупорядочение структуры, возможно даже и плавление. Таким образом, процесс взаимодействия ускоренных ионов при их торможении в твердом теле и образовании каскадов столкновений отличается сильной неравновесностью.

При ионном перемешивании и ионно-ассистируемом осаждении металлов взаимное перемешивание осаждаемых атомов с атомами подложки происходит в результате миграции осаждаемых атомов через границу раздела за счет энергетического воздействия со стороны ассистирующих ионов. На этой стадии кинетические энергии атомов в каскаде столкновений превышают энергию связи атомов в кристалле, и определяющей является кинетика атомных столкновений. Поэтому поведение системы в этот период почти не зависит от таких свойств твердого тела, как структура и энергия связи атомов решетки, а также от его температуры [12, с. 550].

На стадии последующей релаксации, протекающей в течение интервала $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$ с, система стремится перейти в равновесное состояние. Однако вероятность того, что система действительно достигнет этого состояния, зависит как от температуры, так и от соотпродолжительностями обеих ношения между сталий. Если длительность процесса релаксации превышает время развития каскада столкновений, то система стремится достичь упорядоченного состояния. В свою очередь, период релаксации тем дольше, чем выше энергия ионов [8]. В соответствии с моделью «теплового пика» возможная эффективная скорость охлаждения локальных микрообластей может достигать ~10¹²-10¹⁵ К/с [6, 8, 10].

Причинами, вызывающими изменения кристаллической и фазовой структуры твердых тел при ионно-лучевой обработке являются как локальные энергетические воздействия в каскадах столкновений вблизи треков ионов, так и термодинамические факторы.

В силу неравновесности процесса взаимодействия высокоэнергетичных ионов с веществом реализуется как возможность превышения равновесных концентраций внедряемых примесей, так и возможность сверхбыстрой закалки формируемых поверхностных фаз и благодаря которой возможно образование в легируемом приповерхностном слое материала метастабильных фаз. Метастабильность обусловлена, чаще всего, превышением термодинамически равновесной растворимости внедренной примеси в кристаллической решетке легируемого материала; при этом составы формируемых фаз не соответствуют соотношениям, допустимым диаграммой равновесного состояния.

Формируемые в процессе ионно-лучевой обработки метастабильные фазы могут быть переведены в равновесное состояние. Такой переход может проходить динамически во время ионно-лучевой обработки на стадии релаксации, он достаточно продолжителен при комнатной температуре, но может быть инициирован термической обработкой. Переход в равновесное состояние может осуществляться либо недиффузионным путем (изменением кристаллической структуры), либо диффузионным разделением фаз. В результате диффузионного разделения происходит сегрегация, или образование выделений (преципитатов) имплантированного вещества либо соединения, содержащего атомы основного материала и внедренной примеси [6–13].

Закономерности процессов образования метастабильных фаз и их перехода в термодинамически равновесное состояние изучены недостаточно. До сих пор не предложено детального описания микроскопических процессов при ионно-лучевом легировании, удовлетворительно объясняющего все происходящие фазовые превращения.

1.4. Воздействие ионно-лучевой обработки на физико-химические свойства поверхности

Модифицирование поверхности функциональных материалов с применением ионных пучков обеспечивает возможность введения в очень тонкий приповерхностный слой материала контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. При этом наибольший интерес представляет ионнолучевое модифицирование материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся катализаторы химических реакций. Ионно-лучевое легирование является одним из методов формирования нанесенных катализаторов.

Следствием структурных и фазовых превращений, вызываемых ионно-лучевой обработкой, является модифицирование поверхности материала, изменение его физико-химических, в том числе адсорбционных, каталитических и коррозионных свойств, необходимое сочетание которых требуется для оптимального действия катализаторов. К тому же формируемый таким способом поверхностный слой оказывается вследствие внедрения ионов в кристаллическую решетку прочно связанным с матрицей [14, с. 338–340; 15].

Обзор более ранних работ по применению ионной имплантации для модифицирования поверхности материалов с целью изменения каталитических свойств опубликован нами в [15].

В сравнении с традиционными способами приготовления гетерогенных катализаторов применение ионно-лучевых методов имеет следующие преимущества: возможность получения метастабильных поверхностных фаз, обладающих новыми свойствами; возможность формирования активных центров электронного обмена, связанных либо с ультратонкодисперсными выделениями внедренной активирующей примеси, либо с имплантированными атомами, имеющими степень окисления, которая не достижима в равновесных условиях; незначительный расход внедряемой активирующей примеси, что особенно важно при нанесении каталитических металлов платиновой группы; прочное сцепление и надежный контакт формируемого активного слоя с матрицей-носителем [16–19].

Ведутся исследования воздействия пучков ионов как инертных газов, так и переходных металлов на каталитические свойства поверхности металлических, углеродных и оксидных носителей в газофазных либо жидкофазных химических, а также в электрохимических реакциях. При этом разработаны катализаторы ряда практически важных химических и электрохимических процессов, характеризующиеся высокой активностью, селективностью и стабильностью свойств.

Наблюдаемое изменение свойств (повышение адсорбционной способности и каталитической активности) под воздействием ионов инертных газов обусловлено, скорее всего, структурными превращениями поверхности, в частности ее развитием вследствие повышения шероховатости и образованием новых активных центров адсорбции, связанных с атомами или дефектами модифицированного материала. Следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения относительно влияния структурных факторов на адсорбционные и электрокаталитические свойства зачастую являются противоречивыми, а причины такого влияния неясны. Ионно-лучевая обработка не всегда приводит к повышению адсорбционной способности, что может быть связано с аннигиляцией и нейтрализацией или плакированием центров адсорбции, образованием больших скоплений дефектов, ловушек, которые участвуют в электронном обмене с адсорбатом.

Вместе с тем адсорбционные и каталитические свойства оказываются чрезвычайно чувствительными к природе вводимого активного элемента, электронной структуре и химическому состоянию атомов.

При формировании нанесенных катализаторов с применением ионно-лучевых методов каталитический металл вводится в приповерхностный слой носителя на атомном уровне, и поэтому электронные свойства таких катализаторов могут существенно отличаться от свойств катализаторов, приготовляемых традиционными способами. Ионно-лучевая обработка может оказывать существенное влияние и на коррозионные свойства поверхности. Может быть достигнуто значительное повышение устойчивости материалов как к высокотемпературной газовой, так и к электрохимической коррозии [20–22 и др.]. Повышение коррозионной устойчивости может быть обусловлено следующими факторами: образованием коррозионно-стойких поверхностных сплавов, в том числе метастабильных; ионнолучевым синтезом на поверхности коррозионно-устойчивых соединений, например карбидов или нитридов; ослаблением межкристаллитной коррозии за счет разрушения межзеренных границ в результате аморфизации поверхности; уменьшением скорости анодного растворения поверхности при каталитическом изменении в результате легирования скорости сопряженных катодных процессов; ослаблением электрохимической коррозии в результате снижения при легировании адсорбционной способности по отношению к анионам.

Таким образом, применение методов ионно-лучевого легирования позволяет модифицировать приповерхностные слои функциональных материалов с целью изменения как адсорбционных и каталитических, так и коррозионных свойств.

1.5. Методы и оборудование ионно-лучевого формирования нанесенных катализаторов

Ионно-лучевое формирование нанесенных катализаторов осуществлялось путем легирования поверхности материалов, используемых в качестве носителей, ионами металлов двумя методами:

- методом ионной имплантации с применением ускорительной установки ионного легирования с электроискровым ионным источником;
- методом ионно-ассистируемого осаждения (IBAD) металлов с применением установки ионно-лучевой обработки с электроду-говым ионным источником.

В импульсной ускорительной установке ионной имплантации с искровым ионным источником ионы генерируются в плазме высоковольтного вакуумного искрового разряда между двумя электродами из соответствующего металла [23]. На рис. 1.1 и 1.2 представлены схема конструкции ионного источника и электрическая схема высоковольтной цепи питания источника соответственно. Частота следования импульсов ионного тока составляет 50 Гц, их длительность – 10–500 мкс, плотность ионного тока в импульсе – от 1 до 300 мА/см², ускоряющее напряжение – 8 кВ.



Рис. 1.1. Схема конструкции электроискрового источника ионов металлов: *l* – шайба; *2* – катод; *3* – электроды ионного источника; *4* – отверстие отбора; *5* – анод; *6* – керамический изолятор; *7* – фланец; *8* – гайка; *9* – тефлоновое уплотнение – изолятор



Рис. 1.2. Схема высоковольтной цепи питания электроискрового источника ионов металлов

При формировании катализаторов путем ионно-ассистируемого осаждения металлов с применением ускорительной установки ионно-лучевой обработки с импульсным электродуговым ионным источником осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы низковольтного дугового разряда. Испарение осаждаемого металла и ионизация его атомов происходят в низковольтном вакуумном дуговом разряде между двумя рабочими металлическими электродами ионного источника при их периодическом соприкосновении. Контакт рабочих электродов осуществляется в результате возвратно-поступательного движения одного из них под действием электромагнитного либо электромеханического привода. На рис. 1.3 приведена схема рабочей камеры установки ионно-ассистируемого осаждения, на рис. 1.4 – импульсный электродуговой источник ионов металлов с электромеханическим приводом. Подложка для осаждения металлов находится под высоким отрицательным потенциалом, ускоряющим ионы металла из плазмы дугового разряда. Частота следования импульсов ионного тока составляет 50 Гц, ускоряющее напряжение – 10–20 кВ. Разрежение в рабочих камерах установок ионно-лучевого легирования создается вакуумными системами на основе паромасляного диффузионного и форвакуумного объемного механического насосов. Остаточное давление составляет $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ Па.

Отличительной особенностью применяемого нами метода ионноассистируемого осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла. В то время как в обычном «классическом» варианте метода IBAD в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа, и осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью подложки ускоренными ионами инертного газа осуществляются из независимых ионных источников [24].

К числу преимуществ 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 формируемого слоя инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров.



Рис. 1.3. Схема рабочей камеры установки ионно-ассистируемого осаждения металлов: *1* – вакуумная камера; *2* – рабочие электроды ионного источника; *3* – поток атомов и ионов осаждаемого металла; *4* – цилиндр Фарадея; *5* – подложка; *6* – к вакуумной системе; *7* – электропривод



Рис. 1.4. Импульсный электродуговой источник ионов металлов с электромеханическим приводом

В результате оптимизации процесса ионно-лучевого формирования каталитических слоев, включающих различные металлы, разработаны режимы ионно-лучевой обработки поверхности подложек-носителей. В качестве контролируемых параметров процесса обработки выступают: напряжение, ускоряющее ионы металла; плотность ионного тока; продолжительность обработки. Плотность ионного тока существенно зависит от природы осаждаемого металла и условий ионизации атомов металла в импульсном дуговом разряде. Время ионно-лучевой обработки выбиралось таким образом, чтобы интегральный поток ионов составлял $(3-9) \cdot 10^{16}$ см⁻².

Интегральное количество атомов и ионов элементов, введенных в формируемые каталитические слои, определялось методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (POP) и составляло $\sim 10^{16} - 10^{17}$ см⁻².

Ионно-ассистируемое осаждение каталитических слоев осуществлялось в двух основных режимах, отличающихся скоростью процесса, косвенной характеристикой которой является среднее значение плотности ионного тока. При низкоскоростном режиме среднее значение плотности ионного тока составляет 0,5–1 мкА/см², и для достижения определенного потока осаждаемых частиц требуется более продолжительное время. При более высокоскоростном режиме осаждения среднее значение плотности ионного тока составляет 4– 5 мкА/см².

При последовательном ионно-ассистируемом осаждении нескольких различных металлов имеет место их ионное перемешивание как с атомами подложки, так и между собой; формируются многокомпонентные каталитические слои с включением в их состав технологических примесей – кислорода и углерода. Формирование катализаторов в режиме ионной имплантации также осуществлялось с применением одного или нескольких активирующих металлов.

Наряду с ионно-лучевым формированием каталитических слоев подложки-носители на основе металлов подвергались предварительной химической или химико-термической обработке. Обработка осуществлялась с целью очистки поверхности и придания подложкам требуемых свойств и включала химическое травление, а также при необходимости оксидирование поверхности подложки, развитие ее рабочей площади.

1.6. Методы исследования катализаторов

Достижение необходимых каталитических свойств возможно при определенном составе формируемых каталитических слоев; существенное влияние на свойства катализаторов оказывает электронное и химическое взаимодействие между атомами их компонентов.

Для выяснения закономерностей воздействия ионно-лучевой обработки на свойства формируемых катализаторов и процессов взаимодействия ускоренных ионов с веществом необходимы данные о составе формируемых ионно-лучевыми методами каталитических слоев и особенностях электронной структуры атомов, входящих в их состав, о взаимосвязи этих характеристик со свойствами катализаторов.

Исследование элементного состава формируемых катализаторов проведено дающими непосредственную информацию взаимодополняющими экспериментальными методами: спектрометрией резерфордовского обратного рассеяния (РОР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС) и рентгеновским спектральным микроанализом (РСМА). Структура каталитических слоев исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронографии. Особенности электронной структуры атомов элементов, входящих в состав нанесенных катализаторов, анализировались методами РФС и циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния (РОР) является неразрушающим ядерно-физическим методом анализа и позволяет определить элементный состав ионно-легированной поверхности катализаторов, слоевое содержание и профили распределения атомов элементов в приповерхностном слое, оценить стехиометрию возможных химических соединений и т. д. Анализ методом РОР проводился на ускорителе AN-2500. В качестве анализирующих использованы ионы ⁴Не с начальной энергией Е₀, равной 1,0, 1,5 или 2,0 МэВ. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым десоставляет кэВ. Спектры РОР снимались тектором 18 при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца; угол рассеяния ионов в составлял 170°. Проводилась стандартная обработка спектров РОР в сочетании с моделированием по программе RUMP [25]. С применением спектрометрии POP определялись элементный состав катализаторов, слоевое содержание и профили распределения атомов элементов в приповерхностном слое.

Состав формируемых катализаторов и распределение элементов по поверхности исследованы также методом РСМА совместно с мик-

роскопическим анализом на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Энергия электронов, сканирующих по поверхности исследуемого материала и возбуждающих характеристическое рентгеновское излучение атомов, входящих в состав анализируемого слоя, составляла 20 или 30 кэВ. Спектрометрия характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергии осуществлялась с применением полупроводникового кремний-литиевого детектора. Снимались также карты распределения элементов по поверхности исследуемых каталитических слоев.

Анализ ионно-легированных поверхностей методом РФС проводился на электронном спектрометре ЭС-2401. Эмиссия фотоэлектронов возбуждалась характеристическим Al K_{α} - или Mg K_{α} -излучением с энергией фотонов hv = 1486,6 эВ или 1253,6 эВ соответственно. Разрешающая способность спектрометра составляла 1,0 эВ; погрешность в измерении энергии связи – 0,2 эВ. В камере анализатора поддерживался вакуум ~10⁻⁸ Па. С целью анализа, наряду с элементным составом особенностей распределения атомов в формируемых ионно-лучевыми методами слоях по глубине, применялось послойное ионно-лучевое травление анализируемой поверхности. Травление осуществлялось пучком ионов Ar⁺ с энергией 400–600 эВ при плотности ионного тока ~2–10 мкA/см². Анализ элементного состава проводился по обзорным спектрам, снятым в интервале энергий связи 10–1000 эВ.

При проведении электронографических исследований на электронографе ЭГ-100М снимались дифрактограммы электронов на отражение при ускоряющем напряжении 50 кВ. Базовое расстояние (постоянная прибора) каждый раз определялось по электронограмме эталона, в качестве которого использовался электрохимически протравленный образец поликристаллического серебра. Съемка электронограммы эталона проводилась для данного ускоряющего напряжения в установившемся режиме. Абсолютная погрешность в измерении межплоскостных расстояний составляла ±0,013 нм.

При анализе особенностей электронной структуры атомов, входящих в состав формируемых катализаторов, с применением РФС фотоэлектронные спектры снимались по участкам вблизи энергий связи электронов в атомах металлов, углерода и кислорода. Основным источником информации об изменениях в электронной структуре атомов являются при этом энергетические сдвиги спектральных линий. Энергетические сдвиги обусловлены изменением энергий связи остовных электронов атомов, вследствие перераспределения заряда в валентной оболочке. При обработке фотоэлектронных спектров производилось сглаживание спектральных линий, вычитание фона и разложение спектральных пиков на компоненты по методу Гаусса с применением программного пакета Microcal Origin Pro.

Вольтамперометрические методы измерений, в том числе ЦВА, основаны на анализе электрохимических свойств границы раздела «электрод – электролит», которые во многом определяются составом и электронной структурой поверхности электрода [26-28]. При этом в качестве электрода используется исследуемый образец. Метод позволяет анализировать как особенности валентных состояний атомов элементов в приповерхностном слое исследуемого материала, так и физикохимические свойства поверхности. При снятии циклических вольтамперограмм исследуемая поверхность подвергается при изменении (развертке) с определенной скоростью потенциала электрода в анодном направлении электрохимическому окислению, а затем восстановлению при изменении потенциала электрода в катодном направлении. Использование вольтамперометрии в циклическом режиме позволяет проводить электрохимический анализ исследуемой поверхности, а также исследовать электрокаталитические свойства электрода, в частности в процессах окисления метанола и этанола. Вольтамперометрические измерения в режимах катодной и анодной поляризации дают информацию об электрокаталитических свойствах поверхности в катодных и анодных процессах, в частности в процессах выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов.

Вольтамперометрические измерения проводились с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и стандартной трехэлектродной ячейки. В качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный полуэлемент, в качестве вспомогательного противоэлектрода – платиновый электрод. Управление программатором и потенциостатом, регистрация тока и потенциала, а также последующая обработка результатов измерений проводятся с применением разработанной системы автоматизации вольтамперометрических измерений, включающей персональный компьютер и аналого-цифровой преобразователь NVL-03. Значения потенциалов *U* исследуемых рабочих электродов на всех полученных зависимостях приводятся относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Результаты измерений электрокаталитической активности катализаторов в процессах выделения водорода и кислорода приведены в виде катодных и анодных поляризационных кривых, которые представляют собой зависимости плотности тока, характеризующего скорость соответствующего электродного процесса, от потенциала исследуемого электрода, отсчитываемого от потенциала электрода сравнения. В ходе катодной поляризации в 1 М деаэрированном растворе H_2SO_4 изучалась активность модифицированных электрокатализаторов в реакции выделения водорода; а при анодной поляризации – электрокаталитическая активность в реакции выделения кислорода. Активность исследуемых электрокатализаторов в процессах окисления метанола и этанола характеризуется интенсивностями характерных пиков тока на циклических вольтамперограммах.

Анализ активности катализаторов в газофазных реакциях нейтрализации вредных компонентов отходящих газов – окисления монооксида углерода и восстановления оксида азота проводился хроматографическим методом с использованием импульсного каталитического микрореактора и газового хроматографа ЛХМ-72.

1.7. Требования, предъявляемые к составу гетерогенных катализаторов

Каталитическая реакция имеет в своей основе электронный механизм; обмен электронами между реагирующими молекулами осуществляется через катализатор с участием электронов катализатора. Электронные свойства поверхности гетерогенного катализатора во многом определяют скорость каталитического процесса. Свойства нанесенных гетерогенных катализаторов характеризуются электронной структурой активных центров на поверхности, формируемых в процессе приготовления. В качестве активных центров могут выступать неоднородности структуры поверхности. Однако чаще всего активные центры электронного обмена связаны с частицами каталитического металла. По этой причине чрезвычайно важной является природа наносимого каталитического металла [29, с. 35-38; 30]. Наиболее активными каталитическими металлами являются благородные, к числу которых кроме металлов платиновой группы (Ru, Pd, Rh, Os, Ir, Pt) относят золото и серебро. Их высокая стоимость и дефицитность выдвигают требования поиска новых методов формирования и оптимизации состава каталитических слоев с целью снижения расхода этих металлов.

Благородные металлы включаются в состав катализаторов как индивидуально, так и в сочетании с другими *d*-, *f*-переходными металлами, а также с некоторыми *p*-металлами. В ряде случаев активность катализаторов, состоящих из нескольких компонентов, оказывается выше активности отдельных составляющих. Формирование многокомпонентных катализаторов позволяет достичь ускорения реакций на несколько порядков, причем увеличение скорости процесса может сопровождаться повышением его селективности [31, с. 297].

В то же время при предсказании каталитического действия и выборе состава катализаторов до сих пор используются эмпирические подходы, что обусловлено сложностью проблемы катализа, в частности многостадийностью любой каталитической реакции и необходимостью обеспечения достаточной скорости протекания каждой из стадий.

Существенное воздействие на активность нанесенного катализатора может оказывать и материал подложки вследствие влияния на форму частиц и электронную структуру наносимого металла [32].

В качестве носителей катализаторов химических реакций, протекающих в газовой либо жидкой фазе, используются материалы с развитой пористой поверхностью (как диэлектрики, так и проводники); в качестве электродов – катализаторов электрохимических процессов (электрокатализаторов) могут быть использованы только материалы, обладающие электронной проводимостью.

Носители электрокатализаторов должны удовлетворять следующим требованиям [33]: обеспечивать достаточную электрическую проводимость и доступность реагентов к поверхности катализатора, иметь высокую коррозионную устойчивость и большую площадь активной поверхности. В качестве материала подложек-носителей электрокатализаторов чаще всего используются углеродные материалы (графит, стеклоуглерод (GC) [34, 35], высокоориентированный пирографит [34], углеродные нити [36] и ткани [37], углеродные нанотрубки [38-41], активированное углеродное волокно [42], сажа Vulcan XC72 [43, 44], а также ацетиленовая сажа АД-100 [45] и др.). Выбор углеродных материалов обусловлен главным образом их относительной химической стойкостью как в кислотной, так и в щелочной среде, хорошей электропроводностью и большой удельной поверхностью. Кроме того, в качестве материалов основы электродов широко используются коррозионно-стойкие вентильные металлы [46-49], которые могут образовывать поверхностную оксидную пленку в атмосферных условиях и пассивироваться в растворах электролитов без приложения потенциала. Такие пленкообразующие металлы чаще всего используются в качестве основы так называемых малоизнашиваемых анодов [50]. Различные электропроводящие оксидные материалы также находят применение в роли подложек-носителей [51-55]. Используются носители в виде нанотрубчатых оксидных матриц с нанесенными

наночастицами каталитического металла [56, 57]. Значительное внимание в этом плане уделяется материалам на основе карбидов вольфрама [58] и титана [59], отличающимся высокой устойчивостью к отравлению оксидом углерода СО и стабильностью в кислотных и основных растворах, электрохимической стабильностью в широком диапазоне потенциалов.

В качестве подложек-носителей также могут использоваться различные полимерные матрицы [60]. При формировании электрокатализаторов топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) каталитические слои наносятся непосредственно на поверхность ионообменных мембран [61, 62]. Такой подход применяется и при создании многослойных электрокатализаторов [60, 63, 64] и мембранно-электродных блоков топливных элементов [65].

Приведем краткий обзор составов каталитических слоев, наносимых различными методами на электроды, с целью их применения в области водородной энергетики, в частности в электролизерах для получения водорода и в топливных элементах с прямым окислением метанола и этанола.

При электрохимическом получении водорода в основном применяются электролизеры со щелочным электролитом, в которых в качестве катодов используются пористый никель, никель Ренея, никелевый поверхностный скелетный катализатор [66], никель-молибденовые сплавы, сульфид серы, а также электрокатализаторы на основе металлов платиновой группы [67].

Перспективным направлением получения водорода являются современные технологии электролиза воды, основанные на применении электролизеров с ТПЭ [68, 69]. В сравнении с традиционным щелочным процессом электролиз воды с использованием ионообменных мембран для производства водорода имеет некоторые технические преимущества [69]: более высокую безопасность процесса; более высокую чистоту получаемого газообразного водорода; длительную продолжительность работы без технического обслуживания. К тому же электролизные установки на основе ячейки с ТПЭ имеют более простую схему, чем электролизеры со щелочным электролитом, по причине отсутствия циркуляции электролита и упрощения системы отвода тепла [70, с. 169]. Использование электролизеров с ТПЭ ограничивает круг применяемых катализаторов. Кислотные свойства мембран на основе ТПЭ, которые в набухшем состоянии эквивалентны ~10-20 %-ной серной кислоте, налагают жесткие требования к коррозионной стойкости электрокаталитических композиций, контактирующих с поверхностью электролита [68].

Эти обстоятельства приводят к необходимости использования каталитических систем на основе благородных металлов.

В качестве катализаторов выделения водорода в электролизерах с ТПЭ широкое распространение получили нанесенные композиции на основе углеродных материалов. Авторами работы [69] исследованы электрокатализаторы выделения водорода, представляющие собой наночастицы платины и палладия, нанесенные на углеродные подложки Vulcan XC-72 методом химического восстановления из соответствующих растворов солей. Электрокаталитическая активность катализаторов исследовалась в реакции выделения водорода из раствора серной кислоты, а также в ячейке с ТПЭ в процессе электролиза воды. При этом установлено, что палладиевый катализатор по эффективности практически не уступает платиновому. В работе [71] предложен электрокатализатор выделения водорода, сформированный на основе углеродных нанотрубок и гетерополианионов фосфорно-вольфрамовой кислоты, который по своим свойствам не уступает катализаторам, представляющим собой частицы платины, нанесенные на углеродные нанотрубки (при содержании Pt 20 ат. %). Результаты исследований электрокатализатора методами ИК-спектроскопии и РФС, а также результаты электрохимических измерений показали, что основными активными компонентами в процессе выделения водорода являются оксикарбиды вольфрама, формирующиеся на углеродной основе. Авторами [72] в качестве электрокатализаторов выделения водорода исследованы нанесенные композиции нестехиометрического оксида вольфрама с оксидами RuO₂ или IrO₂.

Перспективными анодными катализаторами выделения кислорода для электролизеров воды с ТПЭ являются композиции на основе IrO₂ и RuO₂ как в отдельности [73–77], так и совместно с оксидами других переходных металлов, в том числе системы IrO₂–RuO₂ [76, 78, 79], IrO₂–SnO₂ [80], IrO₂–RuO₂–SnO₂ и IrO₂–RuO₂–TaO₂ [81], RuO₂–TiO₂–CeO₂–Nb₂O₅ [82] и др. Эффективными анодами для выделения кислорода являются также электро-катализаторы, сформированные нанесением оксидов переходных металлов на титановые подложки, например, RuO₂/Ti, PbO₂–RuO₂/Ti, RuO₂–SnO₂/Ti, IrMOO_x/Ti, IrWO_x/Ti, IrVO_x/Ti и др. [83–88]. В работе [59] исследован процесс выделения кислорода на аноде, сформированном нанесением иридия на карбид титана.

Интенсивно ведутся разработки по созданию топливных элементов с прямым окислением органических веществ (метанола, этанола, муравьиной кислоты и др.). В устройствах такого типа в качестве катодного электрокатализатора, как и в случае водородных топливных элементов с ТПЭ, как правило, используется платина или различные композиции на ее основе. Платина является наиболее активным каталитическим металлом, который обладает способностью адсорбировать органические молекулы и разрывать межмолекулярные связи. В течение многих лет этот металл использовался в качестве анодного катализатора. Наряду с высокой стоимостью к недостаткам платины как катализатора относится ее склонность к отравлению каталитическими ядами, образующимися во время реакции окисления спирта, особенно при невысоких температурах, например такими, как оксид углерода СО, адсорбируемый на поверхности и блокирующий активные центры [89, 90]. Решение проблемы отравления электрода возможно путем введения в состав катализатора второго металла, способного образовывать окисленные формы при более низких потенциалах, чем платина [91, 92]. Образующиеся частицы металл-ОН выступают в роли источника атомарного кислорода, необходимого для окисления CO до CO₂, освобождая активные центры на поверхности катализатора вблизи атомов платины, где происходит адсорбция и окисление газообразного водорода.

Стандартными катализаторами анодного окисления метанола являются платина [93, 94] и сплав Pt-Ru [95, 96]. Объяснение активности платино-рутениевого катализатора при электрохимическом окислении метанола дает теория бифункционального катализа, согласно которой происходит селективная адсорбция органических и кислородсодержащих частиц на двух видах металлов [52, с. 41]. В случае платино-рутениевого электрода адсорбция гидроксидрадикалов на рутении происходит при меньшей поляризации, поэтому поляризация электроокисления метанола снижается [97, с. 214]. Активирующее влияние рутения может быть обусловлено двумя эффектами: адсорбцией на рутении каталитически активных частиц ОН и ослаблением связи Pt-CO в сплаве под влиянием рутения [97, с. 145]. Таким образом, рутений облегчает окисление адсорбирующихся на катализаторе интермедиатов, например CO_{алс} до CO₂, и тем самым предотвращает отравление платиновой компоненты сплава [98]. В топливных элементах с прямым окислением метанола в качестве анодных электрокатализаторов также находят применение сплавы Pt-Ru-Rh. Pt-Rh [99].

Для более полного и эффективного использования катализатора осуществляется нанесение двойных или тройных сплавов платины с другими благородными металлами на углеродные носители. Так, в топливных элементах с прямым окислением метанола в качестве электрокатализаторов анодной реакции применяются нанесенные композиции сплавов Pt–Ru/C [32, 100–104], PtMo/C [91], Pt–Ru–Ni/C [103, 105]. В качестве катализаторов анодной реакции окисления метанола используются также композиции Pd/C, Pd–Ru/C [106], PtPd/C [107], Pt–Sn/C [108, 109], Pt–Ru/C [109–111], Pt–Mo/C [112], Pt–Ru–Ni/C [111], Pt–Ru–Mo/C [113], Pt–RuO₂/C [114], Pt–Ru–Ir–Sn/C [37], PtMoSi/C [115], RuNi/C [116], Au/C, Au–Ru/C [106] и др. Проводятся исследования по применению в качестве анодных электрокатализаторов окисления метанола подложек из углеродных материалов с нанесенными наночастицами металлов: Pt/C [117–121], Au/C [122], PtRu/C [111, 117–119, 121], Pt–Co/C [123], Au–Pt/C [122], PtSnO₂/C [119], Pt–Ru–Ni/C [105, 111].

С целью повышения активности электрокатализаторов окисления метанола осуществляется их модификация путем введения добавок, способствующих подавлению адсорбции прочносвязанных хемосорбируемых промежуточных продуктов реакции и увеличению поверхности катализатора, доступной для контакта реагентов [124]. При этом в качестве модифицирующих добавок часто используются оксиды переходных металлов. Так, в работах [125, 126] обнаружено, что введение в Pt-Ru катализаторы оксидов переходных металлов WO_x, MoO_x, VO_x приводит к снижению поляризации электродов и заметному увеличению их каталитической активности. Установлено, что удельная поверхностная активность катализаторов окисления метанола при 60°С, рассчитанная как отношение плотности тока к площади электрохимически активной поверхности благородных металлов, уменьшается в ряду: Pt-Ru-VO_x > Pt-Ru-Mo-O_x > Pt-Ru \rightarrow Pt-Ru-WO_x = Pt-Ru (промышленно выпускаемые Е-ТЕК электрокатализаторы). В работе [127] достигнута высокая активность электрокатализатора Pt-WO₃, нанесенного на углеродные нанотрубки. Методом РФС установлено, что платина при этом находится в металлическом состоянии, а вольфрам – в степени окисления +6. Результаты, полученные в работах [128, 129], указывают на увеличение каталитической активности Pt/C катализаторов при их модификации оксидом MoO_x. Модификация электрокатализаторов оксидами редкоземельных металлов также приводит к увеличению их активности [130-134].

Однако введение оксидов переходных металлов не всегда приводит к положительному влиянию на электрокаталитическую активность катализатора. Так, в работе [135] сообщается, что эффективность анода для топливного элемента с прямым окислением метанола в случае его модификации оксидом молибдена заметно снижается по сравнению с исходным катализатором. Различное поведение каталитических систем при их модификации оксидами переходных металлов может зависеть как от исходных веществ, метода приготовления, термической обработки, так и от ряда других факторов.

Повышение электрокаталитической активности Pt-Ru катализаторов наблюдается при их активации никелем [103, 111, 136]. Экспериментальные исследования [111] подтвердили, что каталитическая активность в реакции электрохимического окисления метанола композиции Pt-Ru-Ni/C (6:3:1) превышает активность Pt-Ru/C (1:1). В работе [105] синтезированы электрокатализаторы окисления метанола в виде наночастиц тройного сплава Pt-Ru-Ni, нанесенных на углеродный носитель. Катализатор Pt-Ru-Ni с атомным соотношением 60:30:10 обнаружил наивысшую активность и хорошую стабильность в реакции окисления метанола в кислой среде. Повышенная активность таких катализаторов может быть объяснена равномерным распределением частиц Pt-Ru-Ni, а также действием никеля в роли промотирующего агента. Известно также об использовании Au/TiO₂ для модификации PtRu/C анода, применяемого в топливных элементах с прямым окислением метанола [137, 138]. Высокой активностью в анодной реакции окисления метанола характеризуется электрокатализатор PtRuFe/C (2:1:1 ат. %) [139]. Наличие железа в его составе приводит к снижению потенциала окисления СО; причем данные РФС и рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что железо находится в виде оксида Fe₂O₃.

Используется также электрокатализ адатомами. Теория образования адатомов достаточно развита и описана в литературе. Модифицирование поверхности электрода адатомами, как правило, приводит к активирующим эффектам. Механизм действия адатомов остается до конца не выясненным [31, с. 299]. Предполагается, что причинами ускорения электрохимического окисления органических соединений адатомами могут являться: либо возникновение в их присутствии центров (сами адатомы могут выступать в роли таких центров), облегчающих адсорбцию активных форм кислорода, участвующих в лимитирующей стадии; либо тормозящее действие адатомов на процесс образования прочно хемосорбированных частиц, выступающих в качестве «яда» по отношению к основному процессу [140]. В работе [141] предложены эффективные анодные катализаторы электроокисления метанола, состоящие из углеродного носителя с нанесенными наноразмерными адатомами Pt–Ru_{алатом}. Ведутся также исследования по формированию электрокатализаторов окисления метанола нанесением каталитических металлов на углеродные нанотрубки [142, 143].

В качестве анодных катализаторов топливных элементов с прямым окислением этанола предлагается использовать сплавы: Pt-Sn [144, 145], Pt-Rh [146], Pt-Mo [147]; нанесенные композиции на основе сплавов: Pt-Sn/C, Pt-Sn-Ru/C [148], Pt-Sn-Rh/C [149], Pt-Ru-Ni/C [103], а также структуры, представляющие собой каталитические металлы, нанесенные на углеродный носитель: Pd/C, Pd-Ru/C [106], PtPd/C [90], Pt-Sn/C [44, 89, 107, 109, 150], Pt-Ru/C [90, 107, 109], PtW/C [90, 107], Pt-Ru-Mo/C [113], Pt-Sn-Ru/C [151], Pt-Sn-Ni/C [152], Pt-RuO₂/C, Pt-IrO₂/C, Pt-RuO₂-IrO₂/C [153], Pt-CeO₂/C [154], Pt-SnO₂/C [155], Pt-Sn-Ir/C, Pt-Ir/C [44], RuNi/C [43], Pd-NiO/C [156], Pd-WC/C [88], Au/C, Au-Ru/C [120] и др. Высокой активностью характеризуются электрокатализаторы окисления этанола на основе углеродных материалов с нанесенными наночастицами платины [117-121, 158], палладия [159], золота [122], PtRu [103, 111, 117-119, 121, 158, 160], PtPd, PtW [160], Pt–Co [123], Au–Pt [122], PtSnO₂ [119], PtSn [117, 144, 145, 158, 160, 161], Pt-Sn-Ru [145], Pt-SiO₂ [162], Pt-Ru-Ni/C [103, 105, 111], Pt/SnO_x [163], никеля [164]. В работе [165] установлено, что введение свинца в Pt-Ru-катализатор приводит к значительному увеличению каталитической активности системы в реакции окисления этанола, особенно при высоких значениях потенциала. Повышение активности электрокатализаторов окисления этанола Pt/C и Pd/C достигается введением добавок CeO₂, NiO, Co₃O₄, ZrO₂, MgO [154, 156, 166-171]. Введение в катализатор Pt/C в качестве активационной добавки нанотрубок оксида титана TiO₂ способствует повышению его активности в процессе окисления этанола [172]; активность катализатора TiO₂(нанотрубки)/Pt/C оказалась выше активности катализаторов TiO₂/Pt/C и Pt/C.

Наряду с углеродными материалами в качестве материалов основы анодов для топливных элементов с прямым окислением метанола и этанола используются вентильные металлы: титан, тантал, цирконий, алюминий и др. Сами по себе такие металлы не могут служить анодами, так как оксидная пленка, присутствующая на поверхности металла, образует запорный слой, ограничивающий плотность тока, с которой может работать электрод. Вместе с тем высокая стойкость металлов, защищенных оксидной пленкой, позволяет использовать их для подвода тока к активному слою без какой-либо дополнительной защиты от коррозионного разрушения. Исследован ряд электрокатализаторов анодного окисления метанола на основе вентильных металлов: Pt/Ti [173], $RuO_{2(x)}Pt_{(1-x)}/Ti$ [174], PtRuO₂/Ti(ячеистый) [175], PtRuSn/Ti(ячеистый) [176], Ni–Sn/Ti [177], Pt/Al [178], а также катализаторов электроокисления этанола: Pt/Ti [173], Pd(наночастицы)/Ti [48], RuO_2/Ti [49], Pt–Sn/Ti [68], Sn– Ru–Pt/Ti, Sn–Pt/Ti, Ru–Pt/Ti [47], $Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2/Ti$ [179].

При создании многокомпонентных каталитических слоев используются, как правило, эмпирические подходы к выбору количества входящих компонентов и их природы. Очень часто активность катализаторов, состоящих из нескольких компонентов, значительно превышает активность отдельных его составляющих. Так, в работе [46] исследовалась эффективность двухкомпонентных и трехкомпонентных электрокатализаторов на основе золота в анодной реакции топливного элемента с прямым окислением этанола. Активность катализатора Pt–Ru–W/Au оказалась выше активности каталитических систем Pt–W/Au, Pt–Sn/Au и Pt–Ru/Au. При использовании трехкомпонентного катализатора наблюдается смещение пика окисления этанола в катодную область потенциалов, а также более высокая плотность тока окисления по сравнению с двухкомпонентными системами.

Формирование активных слоев электрокатализаторов для электролизеров получения водорода и топливных элементов с прямым окислением спиртов осуществляется различными методами приготовления нанесенных катализаторов, краткая характеристика которых дана во введении (с. 5-6). Эффективность работы устройств водородной энергетики с такими электрокатализаторами достигается при содержании в них платины от одного до нескольких миллиграммов на квадратный сантиметр поверхности. В последнее время усилия многих исследователей направлены на снижение затрат платины при разработке электрокатализаторов. Уменьшение содержания каталитического металла без существенного снижения активности электрокатализатора может быть достигнуто путем оптимизации структуры формируемого активного слоя и границы раздела электролит – электрокатализатор – газовая среда с совершенствованием традиционных и применением новых методов формирования.

Для достижения этих целей перспективным оказывается применение ионно-лучевых методов обработки.

Так, в серии работ [180–182] получены активные электрокатализаторы с содержанием платины от 0,04 до 0,24 мг/см²с применением ионно-ассистируемого осаждения платины на подложки в виде промышленно выпускаемого газодиффузионного слоя Е-ТЕК для топлив-
ных элементов с ТПЭ. Активные слои формировались в виде пленок платины толщиной от 25 до 75 нм при энергиях ассистирующих ионов Ar^+ от 500 до 2 000 эВ. Активность электрокатализаторов, сформированных в таком режиме IBAD, в условиях работы водород-кислородного топливного элемента сравнима с активностью стандартного Е-ТЕК-катализатора с содержанием платины 1 мг/см².

В работе [183] исследовано влияние на свойства ионообменной мембраны Nafion бомбардировки ионами Ar⁺ с энергией 1,2 кэВ и дозами 10¹⁵, 10¹⁶ и 10¹⁷ ион/см². Ионно-лучевая обработка приводит к значительному увеличению шероховатости поверхности мембраны и ее гидрофобности, но не оказывает существенного влияния на ее проводимость по протонам. Наилучшие рабочие характеристики в условиях работы водород-кислородного топливного элемента показали мембраны, подвергнутые бомбардировке ионами Ar⁺ с дозой 10¹⁶ ион/см².

Катализаторы процессов нейтрализации вредных компонентов отходящих газов (оксида углерода СО, оксидов азота NO_x и углеводородов СН) можно подразделить на три основные группы: катализаторы, состоящие из оксидов переходных *d*-элементов; нанесенные катализаторы, содержащие благородные металлы; смешанные катализаторы, содержащие оксиды переходных металлов и металлы платиновой группы [184]. Основой современных каталитических систем, используемых для дожигания отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, являются трехфункциональные катализаторы, которые могут одновременно нейтрализовать монооксид углерода, углеводороды и оксиды азота. В качестве активных агентов таких систем почти повсеместно используются благородные металлы. Наиболее употребляемыми являются платина, палладий и родий. Платина и палладий используются для окисления СО и углеводородов, родий - для восстановления оксидов азота NO_x. Современный нейтрализатор содержит приблизительно 40 г/м³ благородных металлов [185].

1.8. Исследуемые каталитические процессы

Активность катализаторов, формируемых разработанными методами ионно-лучевого легирования, исследована в ряде важных в практическом отношении каталитических процессов:

- электрохимического выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов;
- электрохимического окисления органических топлив метанола и этанола;

- нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания – монооксида углерода СО и оксидов азота NO_x;
- окисления водорода гремучей смеси в ее потоке с водяным паром.

Электрохимические процессы выделения водорода и кислорода представляют особый интерес в связи с проблемой получения путем электролиза водных растворов водорода – перспективного энергоносителя. Процесс электрохимического окисления органических топлив, к числу которых относятся метанол и этанол, лежат в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов.

Электрокаталитическая реакция выделения водорода, как и любая каталитическая реакция, представляет собой сложный многостадийный процесс. Механизм реакции выделения водорода включает три элементарные стадии, называемые обычно по фамилиям исследователей, впервые изучавших их [186–189].

Первой стадией реакции выделения водорода в кислотных растворах является разряд ионов водорода с образованием адсорбированных атомов водорода (реакция Фольмера):

$$\mathbf{H}^{+} + \mathbf{e}^{-} \leftrightarrows \mathbf{H}_{anc}. \tag{1.1}$$

Далее возможны два пути протекания процесса, приводящие к образованию молекулярного водорода:

 восстановление иона водорода на адсорбированном атоме водорода с одновременной десорбцией молекулярного водорода (реакция Гейровского, или реакция электрохимической десорбции):

$$\mathrm{H}^{+} + \mathrm{H}_{\mathrm{adc}} + \mathrm{e}^{-} \leftrightarrows \mathrm{H}_{2}^{\uparrow}; \qquad (1.2)$$

 рекомбинация адсорбированных атомов водорода с одновременной десорбцией молекулярного водорода (реакция Тафеля):

$$H_{a,c} + H_{a,c} \leftrightarrows H_2 \uparrow.$$
(1.3)

Наиболее замедленная из стадий лимитирует и определяет скорость всего результирующего процесса.

Известно [190], что скорость электрокаталитической реакции выделения водорода на металлах зависит от энергии хемосорбции атомов водорода на данном металле. Зависимость скорости реакции от энергии связи «металл – водород» характеризуется максимумом. Максимальное значение активности характерно для тех металлов, у которых энергия связи «металл – водород» близка к половине значения энергии связи «водород – водород» (217 кДж/моль) (Pt, Rh, Ir). При малой энергии связи «металл – водород» процесс лимитируется стадией разряда (Tl, Hg, Pb, Cd, In, Zn, Bi, Ag, Cu и др.). При очень высокой энергии связи «металл – водород» процесс лимитируется стадией рекомбинации (Nb, Ta, W, Mo, возможно Os, Ru, Re). По мере изменения плотности тока в процессе катодной поляризации лимитирующая стадия для некоторых металлов (Ni, Co, Fe, а также Pt, Pd, Rh, Ru) может изменяться [190].

При анодной поляризации исследуемых электродов в кислотных растворах идут электрохимические процессы окисления поверхности электрода и выделения кислорода. Суммарную реакцию образования кислорода в кислотном растворе можно представить [186] как

$$2H_2O = O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-.$$
(1.4)

Процесс окисления метанола представляется следующими стадиями [191]:

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + 2H^+ + 2e^-; \qquad (1.5)$$

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow HCOOH + 4H^+ + 4e^-; \qquad (1.6)$$

$$CH_{3}OH + HCOOH \leftrightarrow HCOOCH_{3} + H_{2}O; \qquad (1.7)$$

$$\text{HCOOH} \to \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-. \tag{1.8}$$

При окислении метанола на платине протекает ряд конкурирующих процессов электрохимической адсорбции метанола и воды на поверхности каталитического металла [92–94, 191–194]. Электрохимическая адсорбция метанола происходит с образованием связей Рt–C. Это многостадийный процесс, конечным результатом которого является образование прочно связанного с поверхностью платины монооксида углерода.

Суммарное уравнение электрохимической адсорбции метанола на платине можно представить в следующем виде:

$$Pt + CH_{3}OH \Rightarrow Pt-CO + 4H^{+} + 4e^{-}.$$
 (1.9)

Электрохимическая адсорбция воды выражается соответственно следующими уравнениями:

$$Pt + H_2O \simeq Pt - OH + H^+ + e^-; \qquad (1.10)$$

$$Pt-OH \Rightarrow Pt-O + H^+ + e^-.$$
(1.11)

Удаление связанного с поверхностью платины монооксида углерода происходит с участием адсорбированных молекул воды или радикалов ОН:

$$Pt-CO + H_2O = Pt + CO_2 + 2H^+ + 2e^-;$$
 (1.12)

$$Pt-CO + Pt-OH = 2Pt + CO_2 + H^+ + e^-.$$
 (1.13)

Лимитирующими стадиями процесса электрохимического окисления метанола на платине считаются стадия хемосорбции кислорода (1.10) и (или) стадии удаления хемосорбированного CO (1.12) и (1.13).

При изменении потенциала платинового электрода в анодном направлении на анодной ветви вольтамперограммы проявляется пик тока в области потенциалов 0,40–0,65 В (рис. 1.5, кривая *I*), обусловленный протеканием процессов (1.9)–(1.13). Уменьшение тока при значениях потенциала 0,65–1 В можно объяснить снижением скорости процесса электрохимической адсорбции метанола (1.9) вследствие блокирования поверхности платины продуктами процессов электрохимической адсорбции воды (1.10) и (1.11). При более высоких анодных потенциалах (>0,9 В) окисление метанола идет по параллельной реакции с участием слабо связанных с поверхностью активных частиц.

При последующей развертке потенциала в катодном направлении на катодной ветви вольтамперограммы наблюдается пик тока в интервале потенциалов 0,5–0,2 В, который обусловлен возобновлением окисления метанола. Реакция окисления становится возможной при восстановлении поверхности катализатора (протекание реакции (1.10) в обратном направлении). При этом образуются свободные от адсорбата атомы платины, которые могут участвовать в процессе электрохимической адсорбции метанола (1.9).

Электрохимическое окисление этанола на аноде топливного элемента идет в соответствии с уравнением [195, 196]

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^- + 12e^-.$$
 (1.14)

Процесс электрохимического окисления этанола на платине в кислотной среде представляется следующими идущими параллельно стадиями [195]:

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH + 2H^+ + 2e^-; \qquad (1.15)$$

$$CH_3CH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-;$$
 (1.16)

$$CH_3CH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H^+.$$
(1.17)

Стадия (1.17) образования уксусной кислоты или (и) ацетальдегида, идущая параллельно со стадией (1.16), является нежелательной изза потерь электрической энергии и высокой летучести альдегида [195].

Пик тока электрохимического окисления этанола на анодной ветви вольтамперограммы платинового электрода (рис. 1.5, кривая 2) выра-

жен достаточно слабо. Вероятно, в этом случае реакция окисления через образование прочно хемосорбированного промежуточного продукта почти не идет. Заметный рост тока наблюдается при значениях потенциала электрода, превышающих 0,9 В. В этих условиях окисление этанола идет преимущественно по реакции с участием слабо связанных с поверхностью активных частиц [31]. В то же время отчетливо проявляется пик тока окисления этанола на катодной ветви вольтамперограммы в интервале потенциалов 0,5–0,2 В, что обусловлено протеканием реакции на восстановленной поверхности электрода.



Рис. 1.5. Циклические вольтамперограммы платинового электрода, полученные в растворах 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ (1) и 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄ (2)

Причем применение этанола в качестве топлива топливных элементов имеет ряд преимуществ. По сравнению с метанолом его отличают меньшая токсичность, высокая стабильность, более низкая проницаемость через ионообменную мембрану, а также более высокая плотность выделяемой энергии. Она составляет для этанола 6,34 кВтч/дм³, по сравнению со значениями 4,82 кВтч/дм³ для метанола и 0,53 кВтч/дм³ для водорода при давлении 20 МПа [197].

Электрохимическое окисление метанола в щелочном растворе проявляется в несколько ином интервале потенциалов U (рис. 1.6).

Основными каталитическими процессами, лежащими в основе нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, являются реакции окисления монооксида углерода кислородом

$$\mathrm{CO} + {}^{1}\!/_{2}\mathrm{O}_{2} \to \mathrm{CO}_{2} \tag{1.18}$$

и неселективного восстановления оксидов азота NO_x

$$CO + NO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2.$$
 (1.19)



Рис. 1.6. Циклическая вольтамперограмма платинового электрода, полученная в растворе 1М CH₃OH + 2M NaOH

Важным химическим процессом, обеспечивающим, в частности, безопасность работы АЭС, является окисление водорода гремучей смеси в ее потоке с водяным паром:

$$\mathrm{H}_{2} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}. \tag{1.20}$$

1.9. Обшая характеристика исследуемых систем «каталитический металл – носитель»

В качестве носителей электрокатализаторов – электродов электрохимических устройств выбраны углеродные материалы: стеклоуглерод и графит; вентильные металлы – алюминий, титан, тантал, а также никель, свинец и нержавеющая сталь.

Материалы основы электродов должны обладать хорошей электропроводностью, достаточной химической инертностью и электрохимической стабильностью, а также невысокой стоимостью. Этим требованиям вполне удовлетворяют как углеродные материалы, так и пленкообразующие вентильные коррозионно-стойкие металлы, образующие поверхностную оксидную пленку в атмосферных условиях и пассивирующиеся в растворах электролитов без приложения потенциала. Сами по себе такие металлы не могут служить анодами, так как оксидная пленка на поверхности металла образует запорный слой, ограничивающий плотность тока, с которой может работать электрод. Поэтому такие металлы, поверхность которых защищена оксидной пленкой, имеющей в условиях анодной поляризации достаточно высокое сопротивление, можно использовать для подвода тока к активному слою без какой-либо дополнительной защиты от коррозионного разрушения. Чаще всего они используются в качестве основы так называемых малоизнашиваемых анодов [50]. Создание активных слоев на поверхности вентильных металлов может быть осуществлено нанесением каталитических металлов.

Углеродные и металлические носители электрокатализаторов представляли собой пластины или фольгу толщиной порядка миллиметра.

Нержавеющая сталь использована в качестве носителя катализаторов химических реакций, протекающих в газовой фазе, и электрокатализаторов также в виде металлической сетки.

В качестве основы электрокатализаторов для мембранноэлектродных блоков топливных элементов с твердополимерным мембранным электролитом использована углеродная бумага AVCarb[™] Carbon Fiber Paper P50 (Ballard Material Products Inc.).

При формировании катализаторов осуществлялось ионно-лучевое нанесение на подложки-носители металлов платиновой группы (платины, иридия, палладия), этих металлов в сочетании с другими *d*-и *f*-переходными металлами, а также с некоторыми *p*-металлами.

Глава 2. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы, используемые в качестве основы электрокатализаторов (электродов электрохимических устройств), должны обладать хорошей электропроводностью, достаточной химической и электрохимической стабильностью, невысокой стоимостью. Перечисленным требованиям удовлетворяют углеродные материалы, которые сочетают в себе типичные свойства металлов и неметаллов, в том числе: хорошую электропроводность; высокую теплопроводность; химическую стойкость в органических и неорганических растворителях, за исключением сильно окислительных сред; высокую температуру испарения; хорошую механическую обрабатываемость и высокую чистоту. Сочетание такого количества положительных свойств углеродных материалов, а также недефицитность и относительно низкая стоимость определяют их исключительно широкое применение [198].

В качестве углеродных носителей электрокатализаторов (подложек для формирования каталитических слоев) нами выбраны стеклоуглерод СУ-2000 (GC – glasslike carbon) и графит марок МГ-1 (MG) и МПГ-6 (МРG) (ФГУП НИИграфит, Россия).

Графит является одной из аллотропных форм углерода и имеет вид пакетного полимера, построенного из атомов углерода *sp*²-гибридизации. Структура графита представляет собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости и образованных правильными шестиугольниками из атомов углерода. Расстояние между атомами в плоскости составляет 1,42 Å, между слоями - 3,354 Å [198]. Атомы углерода в базовых плоскостях связаны между собой прочными ковалентными связями, между слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи. Существует две полиморфные модификации графита: гексагональная и ромбоэдрическая, различающиеся чередованием слоев. Наиболее распространена в природе гексагональная модификация. При обычных условиях графит химически инертен. При достаточно высоких температурах он, взаимодействуя со многими элементами, проявляет восстановительные свойства. С большинством металлов, бором и кремнием графит образует карбиды. С водородом графит начинает реагировать при 1200 °С, с фтором - выше 900 °С. Температура начала взаимодействия графита с кислородом воздуха по разным источникам различна: от 400 до 600 °С (вероятно, в зависимости от степени дисперсности).

Графит марки МГ-1 – мелкозернистый искусственный преимущественно изотропный материал, изготовленный методом штамповки. Плотность МГ-1 составляет не менее 1,65 г/см³, максимальная пористость 21 %, удельное электрическое сопротивление 10–15 Ом·мм²/м, содержание примесей не более 6,2 · 10⁻⁴ % [198]. МПГ-6 – мелкозернистый искусственный графит, получаемый путем графитизации непрокаленного кокса в смеси с каменноугольным пеком, имеющем температуру размягчения ~80 °C. Это изотропный поликристаллический материал с очень малым содержанием примесей (~10⁻⁵ мас. %). Его плотность 1,72 г/см³, удельное сопротивление 10–16 Ом·мм²/м. Общая пористость составляет 10–15 %, преобладают поры радиусом 2–8 мкм [198].

Стеклоуглерод является компактным углеродным материалом, отличающимся высокой прочностью и практически полной газонепроницаемостью. Кроме того, он химически инертен, особенно в восстановительной атмосфере, весьма устойчив во многих агрессивных средах, по коррозионной стойкости не уступает платине. Получают данный материал путем пиролиза сетчатых полимеров, в первую очередь фенолформальдегидных смол, а также целлюлозы. При температурах 300-500 °C удаляются кислород и азот, при 500-1200 °C - водород, при более высоких температурах происходит плавление оставшейся массы, приводящее к устранению локальных дефектов [198]. Рентгенографические исследования стеклоуглерода показывают, что размеры образующихся турбостратных кристаллитов крайне малы, и очень велика доля аморфного углерода, атомы которого находятся в sp-, sp²- и sp³-состояниях. Структура стеклоуглерода представляет собой клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из микрокристаллитов, сшитых углеродными связями различной кратности. Эта структура, унаследованная от исходного полимера, не поддается графитизации даже при 3000 °С с длительной выдержкой [198]. Стеклоуглерод обладает изотропностью свойств, очень малой, преимущественно закрытой пористостью, что обусловливает практически полную его газонепроницаемость. Открытая пористость составляет 1-2%; размер пор ~2 нм. Стеклоуглерод отличается хрупкостью, изотропностью структуры и свойств, практически бездефектной внешней поверхностью, высокой твердостью, прочностью и электропроводностью. По электрофизическим свойствам материал можно отнести к полупроводникам с шириной запрещенной зоны около 1,5 эВ [198]. Стеклоуглерод СУ-2000 характеризуется удельным электросопротивлением 40-43 Ом мм²/м, плотностью 1,46–1,51 г/см³ [199].

Углеродные материалы, в частности графит и стеклоуглерод, подвержены разрушению в условиях анодной поляризации в растворах электролитов, а также характеризуются низкой электрокаталитической активностью. Для улучшения рабочих характеристик углеродных электродов и повышения их электрокаталитической активности поверхность электродов подвергают активации. Наиболее часто применяется электрохимическая активация, результатом которой является развитие поверхности электрода, формирование на поверхности различных функциональных групп, а также осаждение дисперсных частиц оксидов металлов [200– 209]. Высокая каталитическая активность углеродных электродов достигается при нанесении на них различными методами каталитических слоев.

2.1. Режимы формирования катализаторов

В качестве наносимых на поверхность подложек-носителей каталитических металлов использованы металлы платиновой группы (платина, иридий, палладий), а также эти металлы в сочетании с другими *d*- и *f*-переходными металлами и с некоторыми *p*-металлами.

Выбор активирующих элементов обусловлен главным образом их каталитическим действием на протекание ряда электрохимических процессов. Металлы платиновой группы, а также сплавы на их основе отвечают требованиям высокой активности для многих электрокаталитических реакций и одновременно коррозионной устойчивости. Однако достаточно высокая стоимость и дефицитность таких металлов ограничивает их широкое использование и ставит задачи по сокращению расхода платиновых металлов и поиску новых альтернативных материалов. В связи со сложностью проблемы катализа подбор того или иного легирующего компонента является индивидуальным для каждого процесса и носит в большинстве случаев эмпирический характер.

Формирование каталитических слоев на электродах осуществлялось имплантацией ионов или ионно-ассистируемым осаждением одного или последовательно нескольких модифицирующих металлов: платины или платины и одного из переходных, в т. ч. редкоземельных, металлов. При этом предполагается, что редкоземельные и другие переходные элементы выступают в роли добавок, активирующих каталитические свойства.

В качестве вводимых посредством ионно-лучевого легирования в приповерхностные слои углеродных носителей выбраны следующие металлы (по группам периодической системы):

Ib: Cu, Ag;	
IIb: Zn, Cd;	
IIIb: In;	
IIIa: Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb (Rare Earth Ele	ements (RE));
IVa: Ti, Zr; IVb: Sn, Pb;	
Va: V, Nb, Ta; Vb: Bi;	
VIa: Cr, Mo, W;	
VIIIa: Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt.	

Для большей части легирующих металлов характерна ограниченная растворимость или полная нерастворимость в материале углеродной подложки в равновесных условиях [210, 211], что обусловлено размерным несоответствием примесных атомов металлов в углеродной матрице [212].

При формировании электрокатализаторов путем последовательного введения двух легирующих металлов использовались различные их сочетания: металлы, не взаимодействующие между собой; металлы, характеризующиеся ограниченной взаимной растворимостью и отсутствием интерметаллических соединений; металлы, образующие непрерывный ряд твердых растворов. Характер взаимодействия металлов, входящих в состав формируемых многокомпонентных покрытий, в равновесных условиях представлен на основе анализа справочных данных [210, 211] в табл. 2.1.

Подготовка углеродных подложек перед ионно-лучевой обработкой заключалась в обезжиривании поверхности стеклоуглерода промывкой в этаноле и в механическом удалении поверхностного слоя графита путем полировки на листе писчей бумаги.

Ионно-лучевое формирование каталитически активных слоев на углеродных носителях осуществлялось путем нанесения на поверхность носителей переходных каталитических металлов с применением двух методов ионно-лучевой обработки: ионной имплантации и ионно-ассистируемого осаждения металлов.

Имплантация ионов металлов осуществлялась с применением импульсной ускорительной установки ионной имплантации с искровым ионным источником, в котором ионы генерируются в плазме высоковольтного вакуумного искрового разряда между двумя электродами из соответствующего металла (см. рис. 1.1).

Формирование многокомпонентных металлсодержащих слоев на поверхности подложек-носителей осуществлялось также методом ионно-ассистируемого осаждения металлов (режим IBAD) с применением ускорительной установки ионно-лучевой обработки с импульсным электродуговым ионным источником (см. рис. 1.3, 1.4).

Характер взаимодействия металлов, входящих в состав формируемых электрокатализаторов, в равновесных условиях [210, 211]

Группа периоди- ческой	Пере- ходный	Металлы, характеризующиеся ограниченной растворимо- стью	Металлы, не взаимодейст-	Металлы, образующие непрерывный р. твердых растворов, а также интерметаллические соединения с Ме		
системы элемен-	металл MeI	и отсутствием интерметаллических	вующие с MeI	в твердом состоя- нии	при кристаллизации из расплава	
тов		соединений с MeI			<u>^</u>	
1	2	3	4	5	6	
Ib	Cu	Ag, Bi, Co, Cr, Fe, Ir, Nb, Pb, Ta, V	Mo, W	Ni (NiCu ₃), Pt (PtCu, PtCu ₅)		
	Ag	Cr, Cu, Ni, Pt	Co, Fe, Ir, Mo, Ta, V, W			
IVa	Ti	W, RE [?]		Mo, Nb, Ta, V, Zr		
				$Cr (TiCr_2)$ *Pt (TiPt ₂ , TiPt,		
	Zr	RE?		Ti, Nb, Ta		
Va	v	Cu, RE [?]	Ag	Cr, Mo, Nb, Ti, W		
				Fe (VFe, VFe ₃), Ta (TaV ₂),		
	Nb	Cu, RE [?]		Nb, Ta, T	i, V, Mo, W	

48

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6		
Va	Та	Cu, RE?	Ag	Mo, Nb, Ti, Zr, W			
				V (TaV ₂)			
VIa	Cr	Ag, Cu, RE [?]	Bi, Pb, Sn	V, I	Mo, W		
				Fe (CrFe), Ti (TiCr ₂)			
	Мо	Bi, RE [?]	Ag, Cd, Cu, Pb, Zn	Cr, Nb, 7	ſa, Ti, V, W		
VIa	W	Pd, Ti, RE [?]	Ag, Bi, Cu, Pb, Sn, Zn	Cr, Mo, Nb, Ta, V			
VIIIa	Fe	Cu, RE?	Ag, Bi, Pb	Cr (CrFe), Co (Fe ₃ Co, FeCo, FeCo ₃), V (VFe ₃ , VFe)			
	Co	Ag, Cu, RE [?]	Bi, In, Pb	Fe (Fe ₃ Co, FeCo, FeCo ₃), Ni (CoNi ₃), Pt (PtCo, Pt ₃ Co), *V (VCo ₃ , VCo, V ₃ Co)	Ir		

1	2	3	4	5	6		
VIIIa	Ni	Ag, Ir [?]	Pb	$\begin{array}{c c} Co (CoNi_3), \\ Cu (NiCu_3), Pt \end{array} *Cd (NiCd_7) \\ \end{array}$			
	Pd	W		Ir			
	Ir	Cu, RE [?] , Ni [?]	Ag	Co	, Pd, Pt		
					Pb [?] (IrPb)		
	Pt	Ag, RE [?]			Ir		
				Cu (PtCu, PtCu ₃), Co (PtCo, Pt ₃ Co), Ni (PtNi ₃ , PtNi)	*Ti (TiPt ₂ , TiPt, Ti ₃ Pt), *Pb (Pt ₃ Pb, PtPb, PtPb ₄), *Sn (Pt ₃ Sn, PtSn, Pt ₂ Sn ₃ , PtSn ₂ , PtSn ₄)		

* Система характеризуется ограниченной растворимостью и наличием интерметаллических соединений. ? Система не изучена.

2.2. Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Экспериментальное изучение элементного состава формируемых ионно-лучевыми методами каталитических слоев и распределения элементов в слоях по толщине слоя и площади поверхности осуществлено дающими непосредственную информацию и взаимодополняющими аналитическими методами: спектрометрией резерфордовского обратного рассеяния (РОР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС) и рентгеновским спектральным микроанализом (РСМА).

На рис. 2.1–2.14 представлена часть спектров РОР ионов ⁴Не с $E_0 = 1,5$ МэВ от поверхности нанесенных катализаторов, сформированных осаждением ряда металлов методом IBAD в режиме высоких значений плотности ионного тока (j = 4-5 мкА/см²) на носитель из стеклоуглерода.

Результаты анализа методом POP слоев, формируемых на поверхности стеклоуглерода осаждением металлов в режиме IBAD, обобщены по соответствующим спектрам в табл. 2.2 (см. с. 59–61). В таблице приведены слоевые содержания осажденных металлов и кислорода, концентрации атомов этих элементов в максимуме распределения, а также глубина, соответствующая максимуму распределения. Значение глубины, равное нулю, соответствует положению максимума распределения вблизи поверхности исследуемого образца. В случае осаждения двух тяжелых металлов, близких по порядковому номеру, определено общее слоевое содержание атомов обоих элементов.

Как следует из результатов анализа, в приповерхностном слое исследуемых электрокатализаторов наряду с осаждаемыми и имплантируемыми металлами обнаруживается значительное количество кислорода. Наличие кислорода обусловлено ионизацией и внедрением молекул остаточных газов, имеющими место при ионно-лучевой обработке поверхности, и, в большей степени, сорбционными процессами. В пользу последнего довода свидетельствует то, что содержание кислорода существенно выше в случае осаждения металлов, являющихся активными геттерами, например титана, хрома, циркония и др., и ниже – в случае осаждения таких металлов, как медь, платина, палладий.

Из экспериментальных данных, полученных методом спектрометрии POP, следует, что пространственное распределение атомов осажденных методом IBAD в режиме высоких значений плотности ионного тока (j = 4-5 мкA/см²) характеризуется, чаще всего, максимумом, расположенным на глубине, соответствующей по порядку величины расчетному значению среднего проекционного пробега ассистирующих ионов (см. врезку на рис. 2.2). При последовательном осаждении двух металлов обнаруживается, что после обработки поверхности ионами второго металла ранее осажденный слой оказывается скрытым на некоторой глубине.



Рис. 2.1. Спектр РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением платины на стеклоуглерод



Рис. 2.2. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением платины на стеклоуглерод: *1* – экспериментальный; *2* – модельный. На врезке: профиль распределения атомов платины



Рис. 2.3. Спектр РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением иридия на стеклоуглерод



Рис. 2.4. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением иридия, палладия и иридия на стеклоуглерод



Рис. 2.5. Спектр РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением никеля и иридия на стеклоуглерод



Рис. 2.6. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением платины, платины и никеля на стеклоуглерод



Рис. 2.7. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением иридия, иридия и серебра на стеклоуглерод



Рис. 2.8. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением платины, иридия, платины и иридия на стеклоуглерод



Рис. 2.9. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением иридия, кобальта и иридия на стеклоуглерод



Рис. 2.10. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением платины, платины и серебра на стеклоуглерод



Рис. 2.11. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением на стеклоуглерод платины и никеля, никеля и иридия



Рис. 2.12. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением на стеклоуглерод иридия, иридия и церия



Рис. 2.13. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением на стеклоуглерод иридия, иридия и иттербия



Рис. 2.14. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением на стеклоуглерод, платины и никеля, никеля и иридия

Результаты анализа состава каталитических слоев, сформированных на поверхности стеклоуглерода (GC) осаждением некоторых металлов в режиме IBAD, методом резерфордовского обратного рассеяния

№ Номер Металлы пп образца (МеМес)		Слоевое содержание элементов, 10 ¹⁶ атом/см ²			Концентрация в максиму- ме распределения, ат. %			Глубина, соответствующая максимуму распределения, нм			
IIII	oopuodu	$(\operatorname{Ivic}_1 - \operatorname{Ivic}_2)$	Me ₁	Me ₂	0	Me ₁	Me ₂	0	Me ₁	Me ₂	0
1.	GC-исх				1,5			2,6			0
2.	GC-1	Cu	2,1		2,3	8		7	0		0
3.	GC-2	Cu–V	3,3	8,9	11,0	9	34	33	30	0	0
4.	GC-3	Cu–Nb	2,7	5,8	5,9	10	30	37	16	0	0
5.	GC-4	Cu–Ta	2,1	2,7	9,2	7	12	37	20	6	0
6.	GC-23	Pt–Ag	1,9	4,4	7,5	2	9	13	90	40	20
7.	GC-28	Ir–Ag	3,9	4,7	12,0	8	8	24	75	60	20
8.	GC-123	Ir	4,0		9,1	9		25	40		0
9.	GC-121	Pd–Ir	0,6	3,5	8,3	1	9	16	65	50	25
10.	GC-112	Co–Ir	13,7	3,7	13,7	32	10	19	60	50	50
11.	GC-144	Ni–Ir	7,2	4,3	13,8	15	10	28	65	60	25

59

№ пп Номер Металлы образца (Ме. Ме.)		Слоевое содержание элементов, 10 ¹⁶ атом/см ²			Концентрация в максиму- ме распределения, ат. %			Глубина, соответствующая максимуму распределения, нм			
	(Me ₁ -Me ₂)	$(\text{IVIE}_1 - \text{IVIE}_2)$	Me ₁	Me ₂	0	Me ₁	Me ₂	0	Me ₁	Me ₂	Ο
12.	GC-124	Pt–Ir	6,0		7,8	12		21	70		20
13.	GC-145	Ir–Ce	4	5,3	24,0	9		47	65		30
14.	GC-146	Ir–Yb	5,1		25,2	12		51	95		25
15.	GC-147	Ir–Pb	3,1		9,2	6		18	70		40
16.	GC-125	Pt	3,8		3,8	8		7	25		20
17.	GC-115	Pt–Co	2,0	15,9	7,4	5	35	16	120	60	20
18.	GC-119	Pt–Ni	2,7	9,6	5,5	6	26	10	90	30	0
19.	GC-120	Pd	0,6		2,8	2		6	0		0
20.	GC-50	Zr	6,6		10,0	24		45	10		0
21.	GC-44	Ti–Zr	7,6	9,1	24,0	16	22	41	55	20	0
22.	GC-54	Zr–Ta	10,0	2,0	18,0	25	10	50	35	10	0
23.	GC-53	Zr–Nb	8,7	9,0	15,0	24	23	37	20	10	20

№ Номер Металлы образна (Мо. Мо.)		Металлы	Слоевое содержание элементов, 10 ¹⁶ атом/см ²			Концентрация в максиму- ме распределения, ат. %			Глубина, соответствующая максимуму распределения, нм		
1111	II (Me ₁ -Me ₂)		Me ₁	Me ₂	0	Me ₁	Me ₂	0	Me ₁	Me ₂	0
24.	GC-64	Nb	6,0		8,1	26		33	8		0
25.	GC-58	V–Nb	3,4	4,7	12,0	12	20	31	10	25	0
26.	GC-46	Ti–Nb	5,8	5,4	20,0	18	24	40	6	25	0; 30
27.	GC-47	Ti–Ta	5,9	2,0	11,0	20	13	46	17	0	0
28.	GC-49	Ti–Cr	6,0	7,9	18,0	20	32	48	40	0	20
29.	GC-75	Cr	13,0		18,0	37		42	15		15
30.	GC-60	V–Cr	5,6	13,0	24,0	43		42	1(00	40
31.	GC-59	V–Ta	4,4	1,8	5,2	20	20	35	8	8	0

Такой характер распределения металлов по глубине наглядно демонстрируется сопоставлением спектров РОР, приведенных на рис. 2.5– 2.14. Ионно-ассистируемое осаждение второго металла приводит к сдвигу спектрального пика, соответствующего рассеянию ионов ⁴Не на ядрах атомов первого из осаждаемых металлов, в сторону более низких значений энергии. Распределение технологической примеси кислорода коррелирует с распределением атомов осажденных металлов.

Кроме того, в составе каталитического слоя обнаруживается некоторое количество кремния (рис. 2.15), что обусловлено включением атомов элемента из остаточной атмосферы рабочей камеры установки ионно-ассистируемого осаждения, разрежение в которой создавалось в данной серии экспериментов высоковакуумным диффузиионным насосом с кремнийорганической рабочей жидкостью.



Рис. 2.15. Спектр РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением палладия на стеклоуглерод

Установлено (см. табл. 2.2), что слоевое содержание атомов каталитических металлов в формируемых на углеродных подложках в режиме IBAD поверхностных слоях составляет ~ $(10^{16}-10^{17})$ см⁻², концентрация атомов металлов в максимуме распределения – от единиц до десятков атомных процентов, толщина металлсодержащих слоев достигает 100–200 нм. По результатам анализа слоевого содержания определенного металла в различных образцах обнаруживаются как некоторая неоднородность концентрации атомов и ионов металла в осаждаемом потоке, так и возможное распыление модифицируемой в режиме IBAD поверхности.

Слои, сформированные в таких же условиях на графите, характеризуются аналогичным составом и распределением элементов (см., к примеру, рис. 2.16).



Рис. 2.16. Спектр РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением хрома на графит MG

За счет включения в состав формируемых поверхностных слоев значительных количеств кислорода и в результате ионного перемешивания при ионно-ассистируемом осаждении металлов на поверхности углеродных подложек формируются многокомпонентные покрытия, содержащие осаждаемые металлы, кислород, а также углерод.

Анализ элементного состава формируемых методом IBAD каталитических слоев с применением РФС подтверждает информацию, полученную спектрометрией POP.

На обзорных спектрах фотоэлектронов, возбужденных рентгеновским MgK_{α} -излучением из каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде (примеры которых представлены на рис. 2.17–2.21), обнаруживаются спектральные линии, соответствующие углероду (энергия связи C1s_{1/2}-электронов $E_{\rm B}$ = 284,6 эВ), кислороду (энергия связи O1s_{1/2}-электронов $E_{\rm B}$ = 532 эВ), а также второму из осаждаемых в режиме IBAD металлов. Первый из осаждаемых при последовательной двухэлементной ионно-лучевой обработке металлов в анализируемом поверхностном слое практически не обнаруживается. Эмиссия фотоэлектронов из атомов металла, осаждаемого первым, проявляется лишь после травления анализируемой поверхности пучком ионов Ar⁺, и интенсивность соответствующих спектральных линий возрастает с увеличением времени травления.

Причем в этом случае в анализируемом слое присутствуют атомы обоих осажденных металлов, что обусловлено ионным перемешиванием осаждаемых последовательно слоев. Регистрируются также оже́-электроны, возбуждение и эмиссия которых инициируются анализирующим рентгеновским излучением.

Результаты анализа обзорных спектров РФС показывают также, что относительное содержание каждого из металлов в анализируемом слое различно. В то же время содержание атомов всех элементов существенно изменяется с глубиной (по мере ионного травления исследуемых каталитических слоев).



Рис. 2.17. Спектр фотоэлектронной эмиссии из каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде осаждением иридия и свинца, полученный после травления поверхности исследуемого слоя ионами Ar⁺ в течение 10 мин



Рис. 2.18. Спектры фотоэлектронной эмиссии из каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением: иридия и серебра (1), платины и серебра (2)



Рис. 2.19. Спектры фотоэлектронной эмиссии из каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением: платины и никеля, полученные до травления поверхности исследуемого слоя (1) и после травления ионами Ar^+ в течение 10 мин (2) и 60 мин (3)



Рис. 2.20. Спектры фотоэлектронной эмиссии из каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением палладия и вольфрама, полученные до травления поверхности исследуемого слоя (1) и после травления ионами Ar⁺ в течение 10 мин (2)



Рис. 2.21. Спектры фотоэлектронной эмиссии из каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением палладия и вольфрама, полученные после травления поверхности исследуемого слоя ионами Ar⁺ в течение 10 мин (1) и 30 мин (2)

Состав каталитических слоев исследовался также методом РСМА совместно с микроскопическим анализом их структуры на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Типичные результаты этих исследований представлены на рис. 2.22–2.27.

Анализ приведенных на рис. 2.22–2.27 электронно-микроскопических снимков позволяет заключить, что микроструктура формируемых слоев практически повторяет структуру подложки.

Исследование поверхности каталитических слоев методом PCMA обнаруживает в их составе осажденные металлы, углерод, а также кислород. Анализ распределения углерода, кислорода и осажденных металлов показывает, что атомы элементов, входящих в состав покрытия, распределены по поверхности практически равномерно. На поверхности имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.





Рис. 2.22. Электронно-микроскопический снимок (*a*) поверхности электрокатализатора, сформированного на основе стеклоуглерода ионно-ассистируемым осаждением платины, и распределение углерода (*б*), платины (*в*) и кислорода (*г*) по поверхности



Рис. 2.23. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) поверхности электрокатализатора, сформированного на основе стеклоуглерода ионно-ассистируемым осаждением иридия, и распределение углерода (*в*), иридия (*г*) и кислорода (*д*) по поверхности



Рис. 2.24. Электронно-микроскопический снимок (*a*) поверхности электрокатализатора, сформированного на основе стеклоуглерода ионно-ассистируемым осаждением иридия и серебра, и распределение углерода (*б*), иридия (*в*), серебра (*г*) и кислорода (*д*) по поверхности



Рис. 2.25. Электронно-микроскопический снимок (*a*) поверхности электрокатализатора, сформированного на основе стеклоуглерода ионно-ассистируемым осаждением платины и серебра, и распределение углерода (*б*), платины (*в*) и серебра (*г*) по поверхности







Рис. 2.27. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) поверхности электрокатализатора, сформированного на основе стеклоуглерода ионно-ассистируемым осаждением палладия и вольфрама, и распределение углерода (*b*), палладия (*c*), вольфрама (*d*) и кислорода (*e*) по поверхности
2.3. Особенности структуры и фазового состава формируемых каталитических слоев

Структура катализаторов, формируемых на поверхности углеродных носителей, исследована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронографии.

Электронно-микроскопические снимки части исследованных образцов, приведенные на рис. 2.22–2.28, свидетельствуют о том, что структура сформированных ионно-лучевыми методами наноразмерных каталитических слоев, за исключением капельной фазы, практически воспроизводит структуру подложки.



Рис. 2.28. Электронно-микроскопические снимки поверхности электрокатализатора, сформированного на основе стеклоуглерода последовательным осаждением платины и свинца

Электронографический анализ приповерхностных слоев катализаторов, сформированных на основе стеклоуглерода, позволил выявить некоторые особенности их микроструктуры и фазового состава. На основании проведенного анализа можно сделать следующие обобщения: 1) на электронограммах подавляющего большинства изученных систем, так же как и на электронограмме от исходного образца стеклоуглерода, обнаруживается только диффузный фон, что указывает на аморфную структуру анализируемой поверхности; 2) часть электронограмм имеют тонкие полукольца малого радиуса (соответствующие значениям d > 0,5 нм), указывающие на появление при ионнолучевой обработке некоторого ближнего порядка в микроструктуре аморфной поверхности образцов; 3) на семи электронограммах исследованных систем проявляются дифракционные полукольца, соответствующие поликристаллической структуре анализируемой поверхности; 4) дифракционные линии на электронограммах размыты, слабые по интенсивности, имеют различные углы отражения, что указывает на высокодисперсную структуру дифрагирующей поверхности исследуемых образцов.

Аморфную структуру из числа исследованных имеют слои, полученные осаждением в режиме IBAD следующих металлов: V, Nb; V, Ta; Ta, W; Cr; Cr, Fe. Поверхностные слои, характеризующиеся только некоторым ближним порядком, получены при осаждении следующих металлов: Cu; Cu, V; Cu, Nb; Cu, Bi; Cu, W; Cu, Ni; Ag; Ta, Ag; Cr, Ag; Ni, Ag; Pt, Ag; V, Ag; Fe, Ag; Ir, Ag; Ti, V; Ti, Ce; Ti, Yb; Ti, Zr; Ti, Nb; Ti, Ta; Ti, Cr; V, Ce; V, Cr; Nb, Ce.

На электронограммах, полученных от образцов стеклоуглерода с осажденными металлами: Ti; Cu, Fe; Cu, Mo; Co, Ag; W, Ag; Mo, Ag и V, Fe – имеются дифракционные максимумы, свидетельствующие о поликристаллической структуре сформированных слоев (рис. 2.29). В табл. 2.3 приведены результаты обработки этих электронограмм. В соответствующем столбце таблицы приведены экспериментальные значения межплоскостных расстояний (d/n) (d, нм, n – порядок дифракции (n = 1)) исследуемых систем. Далее, в таблице приводятся значения d/n и интенсивности I (в относительных единицах) известных фаз [213], которые близки экспериментальным значения d/n.



Рис. 2.29. Электронограммы, полученные при отражении электронов от поверхностных слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на стеклоуглерод

Экспериментально наблюдаемые дифракционные линии, полученные при отражении электронов от поверхности стеклоуглерода после осаждения вольфрама и серебра, могут быть отнесены к высокодисперсным фазам Ag, WC и W. При осаждении молибдена и серебра формируются фазы Ag, Mo₂C, Mo и, возможно, фаза MoO₃. В результате осаждения меди и молибдена на стеклоуглероде формируются фазы Cu, Mo и, вероятно, нестехиометрические фазы Mo₂C и MoO₃. После осаждения ванадия и железа в приповерхностном слое стеклоуглерода синтезируются фазы VC и Fe₃O₄, а также различимы фазы V и Fe.

Результаты электронографического анализа поверхностных фаз, формируемых на поверхности стеклоуглерода осаждением некоторых металлов в режиме IBAD

Эксперимент			Табличные данные [213]									
Обра- зец	Метал- лы	d/n	Фаза	d/n	Ι	Фаза	d/n	Ι	Фаза	d/n	Ι	
GC-24	W, Ag	0,232	Ag	0,236	1	W	0,223	1	WC	0,282	cp. c.	
		0,202		0,204	0,53		0,158	0,29		0,250	cp.	
		0,166		_	_		0,129	0,71		0,187	0. C.	
		0,142		0,144	0,27		0,112	0,17		0,145	cp.	
		0,118		0,123	0,53		0,100	0,29		0,142	ср. сл.	
GC-26	Mo, Ag	0,310	Ag	_	_	Мо	-	-	Mo ₂ C	_	_	
		0,260		-	-		-	-		0,260	0,29	
		0,230		0,236	1		0,220	1		0,236	0,24	
		0,195		0,204	0,53		_	_		0,228	1	
		0,157		_	_		0,157	0,36		0,175	0,24	
		0,141		0,144	0,27		-	-		0,150	0,35	

75

r.	Эксперимен	Т	Табличные данные [213]									
Обра- зец	Метал- лы	d/n	Фаза	d/n	Ι	Фаза	d/n	Ι	Фаза	d/n	Ι	
GC-26	Mo, Ag	0,120		0,123	0,53		0,128	0,57		0,135	0,35	
		0,108		0,118	0,05		0,111	0,17		0,130	0,03	
		0,091		-	_		0,099	0,23		0,127	0,35	
GC-21	Co, Ag	0,240	Ag	0,236	1	Co	-	-	Co ₂ C	0,241	сл.	
		0,202		0,204	0,53		0,204	1		0,217	c.	
		0,141		0,144	0,27		0,177	0,44		0,211	0. C.	
		0,118		0,123	0,53		0,125	0,22		0,162	cp.	
				0,118	0,05		0,106	0,22		0,155	оч. сл.	
GC-40	Ti	0,350	TiC	-	-	TiO ₂	0,324	0,80	TiO ₂	0,352	1	
		0,310		-	-	(ру- тил)	0,249	0,60	(ана- таз)			
		0,236		0,249	0,75		0,219	0,30		0,237	0,24	

Продолжение табл. 2.3

Эксперимент			Табличные данные [213]										
Обра- зец	Метал- лы	d/n	Фаза	d/n	Ι	Фаза	d/n	Ι	Фаза	d/n	Ι		
GC-40	Ti	0,202		0,210	1		0,205	0,12		0,188	0,40		
		0,166		0,152	0,50		0,169	1		0,170	0,28		
		0,149		0,130	0,25		0,162	0,30		0,166	0,24		
		0,123		0,124	0,10		0,148	0,20		0,148	0,24		
		0,108		0,108	0,03		0,145	0,20		0,136	0,08		
GC-12	Cu, Mo	0,290	Cu	_	_	Мо	-	_	Mo ₂ C	0,260	0,29		
		0,210		0,208	1		0,220	1		0,236	0,24		
		0,185		0,180	0,86		-	_		0,228	1		
		0,160		_	_		0,157	0,36		0,175	0,24		
		0,150		-	-		_	_		0,150	0,35		
		0,120		0,127	0,71		0,128	0,57		0,126	0,35		

Эксперимент				Табличные данные [213]											
Обра- зец	Мет	гал- ы	d/n	Фаза	d/n		Ι	Фаза	d/n	Ι	Фа	за	C	d/n	Ι
GC-6	GC-6 Cu, Fe		0,254	Cu	_		-	Fe	_	-	Fe ₃	O ₄	0,	253	1
			0,217		-		-		-			0		210	0,32
			0,205		0,208	3	1		0,201	1		0		171	0,16
			0,166 0,179 0,86		86						0,	161	0,64		
			0,149		0,127	7 0,	71		0,143	0,15			0,	148	0,80
			0,128	0,108 0,86		86		0,117	0,38			0,	133	0,06	
GC-63	V, Fe	0,25	0 V		_	VC	0,240	1	Fe		_	Fe ₃ (D ₄	0,253	1
		0,21	7	0,214	1		0,207	1		0,201	1			0,210	0,32
		0,16	8	-	-		-	-		_	_			0,170	0,16
		0,14	9	0,151	0,50		0,147	0,50		0,143	0,15			0,161	0,64
		0,12	8	0,125	0,35		0,125	0,35		0,116	0,38			0,148	0,80

Из данных табл. 2.3 следует также, что после осаждения меди и железа на поверхности стеклоуглерода синтезируется фаза Fe_3O_4 и конденсируются фазы Cu и Fe, а после осаждения кобальта и серебра синтезируется фаза Co_2C и конденсируются фазы Ag и Co. Ионноассистируемое осаждение на стеклоуглерод титана и церия приводит к синтезу фаз TiO_2 (рутил) и TiO_2 (анатаз); фаз, содержащих церий, по электронограмме не идентифицировано.

На основании анализа полученных данных можно сделать вывод: формируемые на углеродных подложках с применением ионных пучков наноразмерные многокомпонентные слои в подавляющем большинстве характеризуются аморфной структурой. Лишь в некоторых случаях обнаруживаются поликристаллические фазы осажденных металлов либо их соединений с углеродом и кислородом.

2.4. Особенности электронной структуры атомов элементов, входяших в состав каталитических слоев

Свойства нанесенных катализаторов определяются составом и электронной структурой каталитической поверхности. Исследование особенностей электронной структуры атомов элементов, входящих в состав каталитических слоев, формируемых ионно-лучевыми методами на углеродных носителях, проведено методами циклических вольтамперограмм (ЦВА) и РФС.

При снятии ЦВА исследуемая поверхность подвергается электрохимическому окислению при изменении потенциала образца – электрода в анодном направлении, а затем восстановлению при изменении потенциала электрода в катодном направлении. Процессы окисления и восстановления во многом определяются составом поверхности, в том числе и электронной структурой атомов. Вольтамперограммы исследуемых электродов сняты в растворе 1М H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

Во всех случаях обнаруживается отчетливая зависимость вида вольтамперограмм от природы осажденного и имплантированного металла. Несмотря на то, что при последовательной двухэлементной ионно-лучевой обработке первый из осаждаемых металлов располагается не вблизи поверхности, а на некоторой глубине, в вольтамперометрических исследованиях отчетливо проявляется взаимовлияние обоих имплантированных металлов.

Причем формируемые при ионно-лучевом легировании поверхностные фазы активно подвержены процессам как окисления, так и восстановления. Вид циклических вольтамперограмм существенно изменяется после восстановления исследуемой поверхности в процессе катодной поляризации.

На циклических вольтамперограммах электродов с каталитическими слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением металла платиновой группы (например, платины и иридия) как отдельно, так и в сочетании с другими металлами, наблюдается (в интервале потенциалов U = -0,2-0,0 В) характерный для платины пик тока ионизации адсорбированного водорода (рис. 2.30–2.33).



Рис. 2.30. Циклические вольтамперограммы электродов из графита МГ-1 (MG) с каталитическими слоями, сформированными осаждением платины в сочетании с другими переходными металлами

Интенсивность этого пика, как и пика катодного восстановления ионов водорода, изменяется (увеличивается) по мере вольтамперометрического циклирования (см. рис. 2.34), что свидетельствует о соответствующем изменении адсорбционных свойств поверхности катализатора. В целом проведенными вольтамперометрическими исследованиями поверхности электрокатализаторов на основе углеродных носителей при циклировании в интервале потенциалов U = -0,2-(+1,0) В для графита и U = -0,5-(+1,5) В для стеклоуглерода относительно хлорсеребряного электрода сравнения установлены в зависимости от природы модифицирующих ионов следующие типы поверхностных слоев: 1) слои, обладающие высокой адсорбционной способностью по отношению к водороду; 2) пассивные слои, не подвергающиеся анодному окислению в указанном интервале потенциалов; 3) слои, подвергающиеся анодному окислению и последующему восстановлению в процессе катодной поляризации; 4) слои, подвергающиеся анодному окислению и не восстанавливающиеся при катодной поляризации.

Первый тип характерен для катализаторов, сформированных как ионно-ассистируемым осаждением, так и имплантацией металлов платиновой группы (рис. 2.30–2.34).



Рис. 2.31. Циклические вольтамперограммы электродов из графита МГ-1 (MG) с каталитическими слоями, сформированными осаждением иридия в сочетании с другими переходными металлами



Рис. 2.32. Циклические вольтамперограммы платины и электродов из стеклоуглерода (GC) с каталитическими слоями, сформированными осаждением платины в сочетании с другими переходными металлами



Рис. 2.33. Циклические вольтамперограммы электродов из стеклоуглерода (GC) с каталитическими слоями, сформированными осаждением платины в сочетании с другими металлами



Рис. 2.34. Циклические вольтамперограммы электрода из стеклоуглерода (GC) с каталитическим слоем, сформированным осаждением платины и серебра, полученные в первом, втором, и девятом циклах

Второй тип характерен для катализаторов на носителях, обработанных ионами многих p- и d-, а также редкоземельных металлов. На циклических вольтамперограммах таких катализаторов, снятых в указанном интервале потенциалов, не наблюдается никаких пиков тока, в то время как сами легирующие металлы подвергаются как электрохимическому анодному, так и химическому окислению в растворе серной кислоты.

Третий тип слоев формируется при обработке поверхности ионами висмута (кривая *1*, рис. 2.35). В то же время вольтамперограмма такого слоя отличается от вольтамперограммы металлического висмута (кривая *3*, рис. 2.35); при катодной развертке потенциала висмут в составе поверхностного слоя восстанавливается до металлического состояния (кривая *2*, рис. 2.35).

Вольтамперограммы, представленные на рис. 2.36, 2.37, иллюстрируют взаимное влияние входящих в состав исследуемых слоев висмута и другого металла. Причем ионно-ассистируемое осаждение висмута осуществлено на ранее сформированных покрытиях, включающих молибден или кобальт. Пики тока, соответствующие анодному окислению атомов молибдена и кобальта в исследуемых слоях (рис. 2.36, 2.37, кривые 1), сдвинуты в анодную область по сравнению с пиками активного окисления этих металлов в электролите, что свидетельствует о нахождении атомов металлов в высокой степени окисления. Последующее осаждение висмута приводит к существенному изменению вида вольтамперограмм (рис. 2.36, 2.37, кривые 3), что обусловлено взаимным влиянием атомов металлов, входящих в состав исследуемых слоев, и соответствующим изменением электронной структуры атомов вследствие электронного (и в т. ч. химического) взаимодействия. Аналогичные результаты получены и для других сочетаний «металл – висмут».



Рис. 2.35. Циклические вольтамперограммы электрода из графита МГ-1 (MG) с поверхностным слоем, сформированным осаждением висмута, полученные до восстановления (1), после катодного восстановления (2), и висмута (3)



Рис. 2.36. Циклические вольтамперограммы электродов из графита МГ-1 (MG) с поверхностными слоями, сформированными осаждением: *1* – молибдена; 2 – висмута; 3 – молибдена и висмута



Рис. 2.37. Циклические вольтамперограммы электродов из графита МГ-1 (MG) с поверхностными слоями, сформированными осаждением: *1* – кобальта; *2* – висмута; *3* – кобальта и висмута

Слои четвертого типа формируются при обработке поверхности ионами некоторых переходных d-металлов (ванадий, молибден и др.), а также при сочетании их с ионами других металлов (рис. 2.38–2.40).

В этих случаях область потенциалов анодного окисления осажденных металлов в формируемых слоях сдвинута в сторону более высоких анодных потенциалов по сравнению с потенциалами окисления соответствующих массивных металлов. Причем величина смещения зависит от природы как самого металла, так и углеродной подложки. Так, смещение потенциала окисления кобальта составляет при осаждении на стеклоуглероде +0,3 В, а на графите +0,4 В. В результате окисления эти слои переходят в пассивное состояние. Сдвиг потенциала электрохимического окисления в анодную область и пассивируемость поверхности свидетельствуют о значительном повышении коррозионной стойкости металлов при их ионно-лучевом нанесении на поверхность подложки.



Рис. 2.38. Циклические вольтамперограммы электродов из графита МГ-1 (МG) с поверхностными слоями, сформированными осаждением ванадия и вольфрама

86



Рис. 2.39. Циклические вольтамперограммы электродов из графита МГ-1 (MG) с поверхностными слоями, сформированными осаждением ванадия и молибдена



Рис. 2.40. Циклические вольтамперограммы электродов из стеклоуглерода (GC) с поверхностными слоями, сформированными осаждением ванадия и других переходных металлов

Еще более значительное смещение потенциала характерно для поверхностных слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением железа и никеля. При осаждении этих металлов на графит анодное окисление покрытий в исследуемом интервале потенциалов не наблюдается. Отсутствует пик анодного окисления железа (в интервале U = (-0,25)-(+0,25 B)) и в покрытиях, полученных осаждением металла на стеклоуглерод (рис. 2.41). Проявляются лишь характерные и для массивного железа пики тока, обусловленные химическим растворением железа, восстанавливаемого при катодной развертке потенциала.



Рис. 2.41. Циклические вольтамперограммы электрода из стеклоуглерода (GC) с поверхностным слоем, сформированным осаждением железа (1), и железа (2)

Причем такое поведение осажденных на стеклоуглерод атомов железа сохраняется и в слоях, полученных его осаждением совместно с другими металлами (рис. 2.42).

Таким образом, результаты вольтамперометрических измерений свидетельствуют о сложности электронной структуры атомов элементов, входящих в состав слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением металлов в предложенном режиме IBAD на углеродные подложки. Увеличение адсорбционной способности поверхности по отношению к водороду, наблюдаемый сдвиг потенциала анодного окисления осажденных металлов, а также пассивируемость обусловлены изменением электронной структуры ионно-внедренных атомов металлов. Причем такое изменение поверхностных свойств представляет практический интерес, поскольку позволяет улучшить коррозионные, адсорбционные и каталитические свойства поверхности формируемых катализаторов.



Рис. 2.42. Циклические вольтамперограммы электродов из стеклоуглерода (GC) с поверхностными слоями, сформированными осаждением церия, железа, железа и церия

Сходные результаты получены нами ранее [19] при изучении методами ЦВА и РФС электронной структуры атомов переходных металлов, введенных в углеродные материалы методом ионной имплантации с применением ускорительной установки с искровым ионным источником (см. рис. 1.1).

При этом установлено, что в результате имплантации формируются метастабильные состояния внедренных в углеродную матрицу атомов *d*-переходных металлов, характеризующиеся высокой степенью незаполненности валентных электронных уровней. Формирование метастабильных состояний примесных атомов переходных металлов связано с делокализацией *d*-электронов, обусловленной силь-

ным взаимодействием атомных потенциалов нерастворимой примеси и матрицы [19].

Сравнение экспериментальных данных, полученных вольтамперометрическими исследованиями поверхностных слоев, сформированных на углеродных подложках методами ионной имплантации и ионно-ассистируемого осаждения металлов, показывает, что имеют место как сходство, так и различие в их электрохимическом поведении.

В обоих случаях проявляются: адсорбционная способность поверхности, содержащей металлы платиновой группы, по отношению к водороду; сдвиг потенциала анодного окисления металлов при их введении в углеродную матрицу. Наблюдаемое увеличение потенциала окисления внедренных металлов, способных активно растворяться в электролите, свидетельствует об окислении имплантированных атомов в виде ионов высокой валентности.

На рис. 2.43 представлены потенциодинамические кривые анодного окисления (анодные ветви циклических вольтамперограмм) железа и электрода из стеклоуглерода с поверхностным слоем, сформированным имплантацией ионов железа, полученные в 1М H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 100 мВ/с [19]. Железо активно растворяется в электролите (пик тока А), в интервале потенциалов U = (-0,6) - (+0,1) В, затем пассивируется, и дальнейшее анодное окисление имеет место в области транспассивности U=1,0-1,2 В (рис. 2.43, кривая 1). На анодных потенциодинамических кривых стеклоуглерода, легированного ионами железа (рис. 2.43, кривая 2), в соответствующем интервале потенциалов наблюдаются три интенсивных пика (B), восстановление которых идет затем при высоких катодных потенциалах. При этом обнаруживается, что наблюдаемые анодные пики обусловлены именно активным растворением атомов железа в различных валентных состояниях, отличающихся высокой степенью окисления имплантированных атомов. Так, если при снятии потенциодинамической кривой довести потенциал до значения U = 0.9 В и затем включить катодную развертку потенциала, то, несмотря на последнее, имеет место самопроизвольное интенсивное нарастание анодного тока.

При анодном окислении стеклоуглерода с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением железа (см. анодную ветвь циклической вольтамперограммы *I*, рис. 2.41), таких пиков тока не наблюдается, что свидетельствует о различиях в электронной структуре атомов железа, введенных в углеродную матрицу в разных режимах ионно-лучевого легирования.



Рис. 2.43. Потенциодинамические кривые анодного окисления железа (1) и электрода из стеклоуглерода с поверхностным слоем, сформированным имплантацией ионов железа (2), полученные в 1М H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 100 мB/c [19]

При исследовании электронной структуры атомов, входящих в состав формируемых каталитических слоев, методом РФС фотоэлектронные спектры снимались по участкам вблизи энергий связи электронов в атомах ионно-внедренных металлов, углерода и кислорода. При обработке спектров производилась их калибровка по спектральной линии фотоэлектронной эмиссии из 1*s*-состояния атомов углерода, энергия связи электронов $E_{\rm B}$ которого принималась равной 284,6 эВ, сглаживание экспериментальных спектральных линий, вычитание фона и разложение спектральных пиков на компоненты по методу Гаусса с применением программного пакета Microcal Origin Pro. При разложении пиков на составляющие учитывалось, что полуширина компонентов разложения должна быть близкой к значению 1,8 эВ. При проведении количественного анализа определялась интенсивность компонентов спектральных линий, проводилась оценка относительного содержания элементов в анализируемом слое.

Типичные результаты, полученные при анализе электронной структуры атомов элементов, входящих в состав поверхностных слоев, сформированных на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением каталитических металлов (платины, иридия, палладия, серебра), представлены в виде фотоэлектронных спектров на рис. 2.44–2.53.

Вначале отметим наиболее общие особенности полученных экспериментальных данных. Интенсивность спектральных линий изменяется по мере ионного травления исследуемой поверхности (с глубиной анализируемого слоя). Интенсивность линий фотоэлектронной эмиссии из атомов осажденного металла увеличивается, а из атомов углерода и кислорода – уменьшается, что соответствует характеру распределения атомов этих элементов по глубине. Часто концентрация атомов металла, в особенности металла, осажденного первым при двухэлементной ионно-лучевой обработке, оказывается очень низкой (см. рис. 2.46, *a*, *б*, рис. 2.50, *a*, рис. 2.50, *в*). Далее, атомы каталитических металлов, а также углерода и кислорода в анализируемом методом РФС слое находятся в нескольких валентных состояниях. Причем количественное соотношение между атомами в различных валентных состояниях изменяется по мере травления анализируемой поверхности ионами аргона, т. е. с глубиной.

На рис. 2.44 приведены наиболее характерные фотоэлектронные линии атомов платины и кислорода в составе каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением платины. Атомы платины в анализируемом слое находятся в трех различных валентных состояниях. С использованием справочных данных [214] для линии Pt4f_{7/2} эти состояния в каталитическом слое после ионного травления (рис. 2.44, б) можно идентифицировать как металлическое состояние платины ($E_{\rm B} = 70,6$ эВ), платина с хемосорбированным кислородом ($E_{\rm B} = 71,5$ эВ), платина в составе оксида PtO ($E_{\rm B}$ = 72,6 эВ). На поверхности исследуемого слоя до травления (рис. 2.44, а) атомы платины находятся в трех валентных состояниях, однако наименьшей степенью окисления характеризуются атомы с адсорбированным кислородом ($E_{\rm B} = 71, 2$ эВ); металлическая платина не обнаруживается. Атомы кислорода (рис. 2.44, в, г) и углерода (рис. 2.45, a, δ) в составе анализируемого слоя также находятся в нескольких валентных состояниях. Причем интенсивность компонентов разложения спектральных линий, а следовательно, и относительное содержание атомов в этих состояниях изменяются по мере ионного травления поверхности. В случае кислорода изменяются и сами эти состояния (рис. 2.44, в, г).



Рис. 2.44. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 4*f*-состояний атомов платины и 1*s*-состояний атомов кислорода, входящих в состав каталитического слоя, сформированного осаждением платины на стеклоуглерод, полученные до (*a*, *в*) и после (*б*, *г*) травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺



Рис. 2.45. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 1*s*-состояний атомов углерода, входящих в состав каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде осаждением: платины (*a*, *δ*); платины и иридия (*c*), и исходной поверхности стеклоуглерода (*b*), полученные до (*a*, *c*) и после травления (*б*, *b*) исследуемой поверхности ионами Ar⁺





Рис. 2. 46. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 4*f*-состояний атомов иридия, входящих в состав каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде осаждением платины и иридия (*a*), иридия и серебра (*б*, *в*), иридия (*e*, *d*), полученные до (*a*, *б*, *e*) и после (*b*, *d*) травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺



Рис. 2.47. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 4*f*-состояний атомов иридия (*a*), 1*s*-состояний атомов углерода (*б*) и кислорода (*в*), входящих в состав каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением иридия



Рис. 2.48. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 4*f*-состояний атомов иридия (*a*), 1*s*-состояний атомов кислорода (*б*) и углерода (*в*), входящих в состав каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением иридия, полученные после травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺



Рис. 2.49. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 3*d*-состояний атомов палладия (*a*, *б*) и 1*s*-состояний атомов кислорода (*в*, *г*), входящих в состав каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде ионно-ассистируемым осаждением палладия, полученные до (*a*, *в*) и после травления (*б*, *г*) исследуемого слоя ионами Ar⁺





Рис. 2.50. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 4*f*-состояний атомов иридия (*a*, *г*), 3*d*-состояний атомов серебра (*б*) и 1*s*-состояний атомов кислорода (*в*, *д*), входящих в состав каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде осаждением иридия и серебра, полученные до (*a*, *в*) и после (*б*, *г*, *д*) травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺



Рис. 2.51. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 4*f*-состояний атомов платины, входящих в состав каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде осаждением платины и серебра, полученные до (*a*) и после (*б*, *в*) травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺



Рис. 2.52. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 1*s*-состояний атомов кислорода, входящих в состав каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде осаждением платины и серебра (*a*, *б*, *в*) и платины (*г*), полученные до (*a*, *г*) и после (*б*, *в*) травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺



Рис. 2.53. Спектры фотоэлектронов, возбужденных из 3*d*-состояний атомов серебра, входящих в состав каталитических слоев, сформированных на стеклоуглероде осаждением платины и серебра (*a*, *б*, *в*), серебра (*c*), полученные до (*a*) и после (*б*, *в*, *c*) травления исследуемой поверхности ионами Ar⁺

Аналогичные экспериментальные данные получены и при анализе поверхностных слоев, сформированных на стеклоуглероде других каталитических металлов как индивидуально, так и в сочетании друг с другом.

Результаты исследований электронной структуры атомов иридия в слое, полученном осаждением металла на стеклоуглерод, приведены на рис. 2.46–2.48. Атомы иридия находятся в двух валентных состояниях с более низкой и более высокой степенями окисления, что подтверждается наличием двух спектральных дублетов 4*f*-состояний и их положительным энергетическим сдвигом (рис. 2.46, *г*, *д*), которые могут быть интерпретированы в соответствии с [214] как металлическое состояние и состояние в составе оксида IrO₂. Соотношение числа атомов Ir в этих состояниях изменяется с глубиной (ср. спектры на рис. 2.46, *г*, и *д*). Атомы кислорода и углерода, входящие в состав этого слоя, также находятся в нескольких валентных состояниях, которые изменяются с глубиной залегания анализируемого слоя (рис. 2.47, 2.48).

Сходные результаты получены и при исследовании электронной структуры атомов палладия в соответствующем каталитическом слое (рис. 2.49).

В слое, сформированном последовательным осаждением иридия и серебра (рис. 2.50), атомы иридия также находятся в двух валентных состояниях (рис. 2.50, e), в то время как атомы серебра – только в одном (рис. 2.50, δ). Атомы кислорода в этом слое находятся в четырех валентных состояниях, и соотношение атомов в этих состояниях существенно изменяется с глубиной (рис. 2.50, e, ∂).

На рис. 2.51–2.53 представлены спектры фотоэлектронной эмиссии из атомов элементов, входящих в состав слоя, полученного последовательным осаждением платины и серебра. Содержание платины, осажденной первой, очень мало на самой поверхности слоя (рис. 2.51, *a*) и увеличивается с глубиной (рис. 2.50, *б*, *в*). По мере травления поверхности пучком ионов аргона, т. е. с увеличением глубины залегания анализируемого слоя (рис. 2.50, *б*, *в*), увеличивается общее количество платины, возрастает относительное содержание атомов платины в высокоокисленном состоянии (спектральный дублет, обозначенный сплошной линией), и появляются атомы в еще большей степени окисления. В спектрах электронной эмиссии из 1*s*-состояний атомов кислорода (рис. 2.52) имеются линии, соответствующие трем валентным состояниям; причем соотношение между количеством атомов кислорода в различных валентных состояниях изменяется с глубиной. Результаты исследования электронной структуры атомов серебра в составе того же слоя представлены на рис. 2.53. По мере травления поверхности ионами аргона относительное содержание серебра уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности спектральных линий. Из полученных фотоэлектронных спектров следует, что основное число атомов серебра в покрытии находится в одном валентном состоянии; причем этому состоянию соответствуют те же значения энергии связи, что и атомам серебра в покрытии, полученном осаждением только серебра (ср. спектры рис. 2.53, б и г). На наибольшей исследованной глубине (рис. 2.53, ϵ) энергия связи 3*d*-состояний атомов серебра несколько увеличивается, что может быть обусловлено взаимодействием атомов с углеродной матрицей.

Электронная структура поверхности зависит от природы легирующего металла, матрицы-носителя, от сочетания металлов при двухэлементной ионной обработке, а также от режима ионно-лучевой обработки. При модифицировании поверхности носителей ионами двух различных элементов отчетливо проявляется взаимовлияние имплантированных металлов.

Таким образом, по результатам исследования особенностей электронной структуры поверхности путем вольтамперометрических измерений и с применением РФС можно заключить, что между атомами элементов, входящих в состав формируемых каталитических слоев, имеет место электронное взаимодействие, обусловленное как образованием химических связей между атомами, так и делокализацией валентных электронов атомов металлов в кристаллическом поле углеродной матрицы.

Полученные данные об элементном составе каталитических слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением в предложенном режиме, и об особенностях электронной структуры атомов, входящих в состав слоев, свидетельствуют о многообразии и сложности электронных процессов, имеющих место при ионно-лучевом формировании катализаторов в неравновесных условиях ионно-ассистируемого легирования.

2.5. Электрокаталитическая активность в процессе выделения водорода

Результаты исследований электрокаталитической активности катализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на основе графита МГ-1 (MG) в реакции выделе-

ния водорода из 1М раствора серной кислоты представлены на рис. 2.54-2.58. Содержание металлов в каталитических слоях составляет $n \cdot 10^{16}$ см⁻². Приведенные поляризационные кривые сняты при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с и представляют собой зависимости плотности тока *j* при электрохимическом процессе катодного выделения водорода от потенциала *U* электрода, измеренного относительно хлор-серебряного электрода сравнения. Значение плотности тока при определенном потенциале является характеристикой электрокаталитической активности исследуемого электрода.



Рис. 2.54. Поляризационные кривые выделения водорода из 1 М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на графит МГ-1 (MG)

Вид поляризационных кривых, снятых для поверхностей с металлсодержащими каталитическими слоями, сильно отличается от кривой катодной поляризации графитового электрода без каталитического слоя (кривые MG). Скорость исследуемого катодного процесса существенно зависит от природы модифицирующих металлов. Модифицирование поверхности графита металлами, отличающимися низкой активностью в реакции выделения водорода, такими как свинец, титан, редкоземельные металлы и др., приводит к некоторому снижению активности графитового электрода. Обработка ионами других металлов приводит к повышению электрокаталитической активности.

Особенно значительное увеличение электрокаталитической активности достигается при обработке поверхности графита ионами благородных металлов – платины и иридия, как индивидуально, так и в сочетании с ионами других металлов.



Рис. 2.55. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на металлических электродах (Pt и Ir) и электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на графит МГ-1 (MG)



Рис. 2.56. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на графит МГ-1 (MG)

Активность графитовых электродов, в состав формируемых поверхностных слоев которых включена платина или иридий, на 2–3 порядка превышает активность исходного графита, достигает активности платинового электрода и намного выше активности иридия (рис. 2.55).

При модифицировании поверхности носителей на основе графита ионами двух различных элементов отчетливо проявляется взаимовлияние осаждаемых металлов. Причем значительное повышение активности достигается часто при совместном осаждении металла платиновой группы и металла, характеризующегося низкой каталитической активностью. Так, например, в реакции электрохимического выделения водорода активность графитовых электродов с каталитическими слоями, включающими Pt и Pb, Pt и Cu, Pt и Sn, Pt и Co, Ir и Ce, Ir и Yb, Ir и Ag, Co и Ir, близка или даже превышает активность электродов с каталитическими слоями, полученными осаждением платины или иридия.



Рис. 2.57. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на графит МГ-1 (MG)


Рис. 2.58. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на графит МГ-1 (MG)

Результаты исследований активности электрокатализаторов, сформированных на основе стеклоуглерода (GC), рис. 2.59–2.61, и их сравнение с активностью модифицированных графитовых электродов показывают, что электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода зависит как от природы легирующей

примеси, так и от природы матрицы-носителя. Высокой электрокаталитической активностью в процессе выделения водорода обладают электроды с каталитическими слоями, в состав которых включена платина.



Рис. 2.59. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на стеклоуглерод (GC)



Рис. 2.60. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на стеклоуглерод (GC)

Следует также отметить, что поляризационные кривые не являются линейными в полулогарифмических координатах тафелевской зависимости в интервале экспериментальных значений плотности тока, что может быть связано с особенностями механизма реакции выделения водорода на исследуемых электродах.



Рис. 2.61. Поляризационные кривые выделения водорода из 1М H₂SO₄ на электродах с каталитическими слоями, сформированными осаждением металлов на стеклоуглерод (GC)

Таким образом, при формировании покрытий путем ионноассистируемого осаждения металлов на поверхности углеродных носителей достигается высокая электрокаталитическая активность электродов в процессе выделения водорода. Установлено также, что каталитические свойства электрокатализаторов существенно зависят от состава покрытий и природы матрицы-носителя.

2.6. Электрохимические свойства в процессе анодной поляризации

При анодной поляризации исследуемых электродов в растворе H₂SO₄ идут электрохимические процессы окисления поверхности электрода и выделения кислорода. Суммарную реакцию образования кислорода в кислом растворе можно представить [186] как

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-.$$
(25)

На рис. 2.62, 2.63 показаны экспериментальные зависимости, полученные при анодной поляризации электродов с каталитическими слоями, сформированными осаждением большой группы металлов на стеклоуглерод (GC).



Рис. 2.62. Кривые анодной поляризации электродов на основе стеклоуглерода (GC) с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины и платины в сочетании с другими металлами

Анализ полученных данных позволяет заключить, что при анодной поляризации на поверхности исследуемых электродов одновременно протекают следующие процессы: выделение кислорода, окисление покрытий (в т. ч. атомов металлов, входящих в состав покрытий, в более высокой степени окисления). Высокой активностью в процессе выделения кислорода обладают электроды, в состав покрытий которых входят благородные металлы: платина, иридий, палладий, как индивидуально, так и в сочетании с другими переходными металлами.



Рис. 2.63. Кривые анодной поляризации электродов на основе стеклоуглерода (GC) с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением иридия и иридия в сочетании с другими металлами

Окисление атомов металлов, входящих в состав покрытий, в области транспассивности проявляется в виде пиков тока на кривых анодной поляризации; причем потенциалы, соответствующие этой области, зависят от состава покрытий. При высоких анодных потенциалах U, превышающих значения +2,2 В, имеет место разрушение покрытий, о чем свидетельствует тот факт, что поляризационные кривые исследуемых электродов практически совпадают с кривыми анодной поляризации стеклоуглерода без каталитического слоя.

Таким образом, можно заключить, что электроды на основе стеклоуглерода с исследуемыми каталитическими слоями могут быть использованы в качестве эффективных катодов в электролизерах получения водорода, а также в качестве анодов при их поляризации до не очень высоких значений анодного потенциала.

2.7. Электрокатализаторы для мембранно-электродных блоков топливных элементов с прямым окислением метанола и этанола

Основным компонентом топливного элемента с твердополимерным мембранным электролитом является мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей мембраны и припресованных к ней газодиффузионных слоев, через которые осуществляются токосъем с анодной и катодной сторон, подвод топлива и окислителя и отвод продуктов электрохимической реакции. Газодиффузионные слои с нанесенными каталитическими металлами одновременно могут являться электрокатализаторами катодной и анодной реакций. В качестве основы газодиффузионных слоев используются углеродные материалы с развитой поверхностью, в частности углеродная бумага. В качестве основы электрокатализаторов мембранно-электродных блоков топливных элементов с твердополимерным мембранным электролитом Nafion нами взята углеродная бумага AVCarbTM Carbon Fiber Paper P50 (Ballard Material Products Inc.).

Результаты вольтамперометрических исследований электрокатализаторов представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 2.64-2.73. Непосредственно после ионно-ассистируемого осаждения металлов (Pt, Sn и Pt) электрокатализаторы не проявляют активности в реакциях окисления спиртов. Для достижения активности осуществлялась термическая обработка электрокатализаторов в токе азота в течение 1 ч. Установлено, что электрокатализаторы Pt/Carbon Fiber Рарег обнаруживают активность в реакциях окисления и метанола, и этанола после термообработки при температурах 300, 350 или 400 °C, а электрокатализаторы Sn, Pt/Carbon Fiber Paper – только после отжига при 300 °C. Окисление метанола и этанола проявляется на циклических вольтамперограммах в виде характерных пиков тока, имеющих место при развертке потенциала как в анодном, так и в катодном направлениях. Отжиг электрокатализаторов с осажденными металлами при 200 °С не приводит к проявлению активности в исследуемых процессах; термообработка электрокатализаторов Sn, Pt/Carbon Fiber Paper при 350 и 400 °С также не приводит к их активации.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что ионно-ассистируемое осаждение в предложенном режиме платины, а также олова и платины на углеродную бумагу Carbon Fiber Paper P50 с последующей термической обработкой в соответствующем интервале температур обеспечивает формирование эффективных электрокатализаторов для мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с прямым окислением метанола и этанола.



Рис. 2.64. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем метанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, до и после термообработки электродов при 300 °C



Рис. 2.65. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем этанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, до и после термообработки электродов при 300 °C



Рис. 2.66. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем метанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, до и после термообработки электродов при 350 °C



Рис. 2.67. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем этанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, до и после термообработки электродов при 350 °C



Рис. 2.68. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем метанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, до и после термообработки электрода при 400 °C



Рис. 2.69. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем этанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, до и после термообработки электрода при 400 °C



Рис. 2.70. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем этанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу платины, после термообработки электрода при 350 °C



Рис. 2.71. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем метанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу олова и платины, после термообработки электрода при 200 °C



Рис. 2.72. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем метанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу олова и платины, после термообработки электрода при 300 °C



Рис. 2.73. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе, содержащем этанол, на электрокатализаторе, сформированном осаждением на углеродную бумагу олова и платины, до и после термообработки электрода при 300 °C

Содержание платины в таких электрокатализаторах не превышает 0,06 мг/см². Для оценки содержания каталитического металла проведено исследование методом спектроскопии РОР образца – свидетеля, подвергавшегося обработке вместе с образцами углеродной бумаги, в качестве которого выбран стеклоуглерод СУ-2000.

На рис. 2.74–2.78 приведены микроснимки участков электрокатализаторов на основе углеродной бумаги, а также карты распределения элементов по площади поверхности исследуемых образцов. Экспериментальные данные, полученные при исследовании электрокатализаторов методами РЭМ и РСМА, позволяют заключить, что атомы осаждаемых металлов распределены по поверхности практически равномерно; в то же время на поверхности имеются включения осаждаемого металла размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда источника.



Рис. 2.74. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и олова на углеродную бумагу Carbon Fiber Paper P50, не подвергавшегося термической обработке; карты распределения по поверхности участка электрокатализатора: платины (*в*); олова (*г*)



г

Рис. 2.75. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на углеродную бумагу Carbon Fiber Paper P50, после термической обработки при температуре 400 °C; карты распределения по поверхности участка электрокатализатора: углерода (*в*); платины (*г*)

122



Рис. 2.76. Электронно-микроскопический снимок (*a*) электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на углеродную бумагу Carbon Fiber Paper P50, после термической обработки при температуре 300 °C; карты распределения по поверхности участка электрокатализатора: углерода (*б*); платины (*в*); олова (*г*)

123



д

Рис. 2.77. Электронно-микроскопический снимок (*a*) электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на углеродную бумагу Carbon Fiber Paper P50, после термической обработки при температуре 350 °C; карты распределения по поверхности участка электрокатализатора: углерода (*б*); кислорода (*в*); платины (*г*); олова (*д*)





Рис. 2.78. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на углеродную бумагу Carbon Fiber Paper P50, после термической обработки при температуре 400 °C; карты распределения по поверхности участка электрокатализатора: углерода (*в*); кислорода (*г*); платины (*d*); олова (*е*)

Термическая обработка при температурах 200, 300, 350 и 400 °C не приводит к существенному изменению структуры электрокатализаторов и распределения осажденных металлов. В то же время анализ активности показывает, что электрокатализаторы, не подвергавшиеся отжигу, являются неактивными в процессах окисления метанола и этанола (соответствующие циклические вольтамперограммы на рис. 2.64-2.69). Отжиг электрокатализаторов обоих типов (включающих платину, а также олово и платину) при 200 °С не способствует их активации (рис. 2.71). Электрокатализаторы, сформированные осаждением олова и платины, после отжига в токе азота при температурах 350 и 400 °С также не проявляют активности (рис. 2.77, 2.78). Достаточно высокая активность в процессах окисления метанола и этанола характерна для электрокатализаторов, полученных осаждением олова и платины, после термообработки при 300 °С (рис. 2.72, 2.73, 2.76), а для сформированных осаждением только платины – после термической обработки при температурах 300, 350 и 400 °С (рис. 2.64–2.70, 2.75).

Таким образом, механизм влияния термической обработки на активность электрокатализаторов для мембранно-электродных блоков топливных элементов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины, олова и платины на углеродную бумагу Carbon Fiber Рарег P50, остается на данном этапе исследований невыясненным.

В то же время достигнута достаточно высокая активность электрокатализаторов для мембранно-электродных блоков топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с ионообменной полимерной мембраной.

Глава 3. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛА

Тантал, так же как алюминий и титан, относится к вентильным металлам. Благодаря наличию оксидной пленки, он в высокой степени устойчив к химической коррозии; взаимодействует лишь с HF и расплавами щелочей. Характеризуется высокими механическими свойствами. Плотность тантала составляет 16 654 кг/м³; удельное электрическое сопротивление – 12,45 · 10⁻⁸ Ом·м.

3.1. Подготовка подложек и режимы формирования катализаторов

Подложки из тантала в виде пластин толщиной 0,5 мм подвергались перед формированием покрытий предварительному травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей HF 40% (ГОСТ 10484-78) и азотной кислоты концентрацией 56% (ТУ 2612-046-05761643-95) при объемном соотношении указанных растворов HF и HNO₃ 3 : 1.

Формирование каталитических слоев на тантале осуществлено путем ионно-ассистируемого осаждения (в режиме IBAD, сущность которого изложена в подразделе 1.5) платины, а также одного из переходных, в том числе редкоземельных, металлов в качестве активирующей добавки. Ускорение ионов осаждаемых металлов, ассистирующих процессу осаждения, осуществлялось напряжением 20 кВ.

3.2. Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Результаты проведенных методами СЭМ и РСМА экспериментальных исследований структуры и состава каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на тантал, представлены на рис. 3.1–3.9.

Электронно-микроскопические снимки участка каталитического слоя, сформированного осаждением платины на тантал, а также карты распределения тантала и платины по поверхности (рис. 3.1) свидетельствуют о наличии осажденных из дугового разряда источника капель платины размером в несколько микрометров и о практически равномерном распределении атомов осажденного металла по остальной поверхности подложки. Структура слоя повторяет структуру поверхности танталовой подложки.

Аналогичные данные получены при исследовании методами СЭМ и РСМА слоев, сформированных на тантале поочередным ионно-

ассистируемым осаждением: гадолиния и платины (рис. 3.2), диспрозия, платины и ванадия (рис. 3.4), тербия и платины (рис. 3.6), тербия и платины (рис. 3.7), эрбия, платины и ванадия (рис. 3.8), гольмия и платины (рис. 3.9). Осажденные металлы распределены по поверхности практически равномерно, за исключением капельной фазы. В составе исследуемых слоев обнаруживается и кислород, атомы которого также равномерно распределены по поверхности. Наличие кислорода обусловлено его вхождением в состав оксидной пленки на исходной поверхности тантала, а также сорбцией в процессе формирования слоя.

После многократных испытаний электрокаталитических свойств слоев в реакциях окисления метанола и этанола равномерное распределение атомов по поверхности каталитического слоя сохраняется, однако в большинстве случаев происходит удаление с поверхности осажденных капель металлов (рис. 3.3, 3.5). Исключение составляет слой, полученный осаждением на тантал тербия и платины (рис. 3.7).





Рис. 3.1. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением платины на тантал, и распределение тантала (*в*) и платины (*г*) по поверхности









Рис. 3.2. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*, *в*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением гадолиния и платины на тантал, и распределение тантала (*г*), гадолиния (*д*), платины (*е*) и кислорода (*ж*) по поверхности







Рис. 3.4. Электронно-микроскопический снимок (*a*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением диспрозия, платины и ванадия на тантал, и распределение тантала (*б*), диспрозия (*в*), платины (*г*), ванадия (*д*) и кислорода (*е*) по поверхности



Рис. 3.5. Электронно-микроскопический снимок (*a*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением диспрозия, платины и ванадия на тантал, полученный после испытаний электрокаталитических свойств каталитического слоя, и распределение тантала (*б*), диспрозия (*в*) и платины (*г*) по поверхности

г



Рис. 3.6. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением тербия и платины на тантал, и распределение тантала (*в*), тербия (*г*) и платины (*д*) по поверхности



Рис. 3.7. Электронно-микроскопический снимок (*a*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением тербия и платины на тантал, полученный после испытаний электрокаталитических свойств каталитического слоя, и распределение тантала (*б*), тербия (*в*) и платины (*г*) по поверхности

134



Рис. 3.8. Электронно-микроскопический снимок (*a*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением эрбия, платины и ванадия на тантал, и распределение тантала (*б*), эрбия (*в*), платины (*г*), ванадия (*д*) и кислорода (*е*) по поверхности



Рис. 3.9. Электронно-микроскопический снимок (*a*) участка каталитического слоя, сформированного осаждением гольмия и платины на тантал, и распределение тантала (*δ*), гольмия (*в*) и платины (*г*) по поверхности

На рис. 3.10, 3.11 приведены спектры РОР ионов ⁴Не с начальной энергией 1 МэВ от слоев, сформированных осаждением на тантал редкоземельных металлов (диспрозия, эрбия, гадолиния, гольмия) и платины. Данные спектрометрии РОР свидетельствуют о сложности состава формируемых слоев, об интенсивном перемешивании компонентов слоя при его формировании с подложкой. Близость массовых чисел атомов тантала и других металлов, входящих в состав исследуемых слоев, не позволяет разрешить спектральные пики, соответствующие рассеянию ионов ⁴Не на ядрах различных элементов, и затрудняет обработку спектров.



Рис. 3.10. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением редкоземельных металлов и платины на тантал



Рис. 3.11. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением редкоземельных металлов и платины на тантал

Спектры РОР ионов ⁴Не от каталитического слоя, сформированного на тантале осаждением диспрозия и платины, снятые до и после испытаний электрокаталитической активности в реакциях окисления метанола и этанола (рис. 3.12), свидетельствуют о существенном перераспределении элементов по толщине слоя в процессе испытаний.



Рис. 3.12. Спектры РОР ионов ⁴Не от поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением диспрозия и платины на тантал, снятые до и после испытаний электрокаталитической активности

Таким образом, проведенными исследованиями структуры и элементного состава каталитических слоев, формируемых на поверхности тантала ионно-ассистируемым осаждением в предложенном режиме одного из редкоземельных металлов и платины, установлено, что осажденные металлы распределены по поверхности практически равномерно, за исключением капельной фазы. В составе исследуемых слоев обнаруживается кислород, атомы которого также равномерно распределены по поверхности. В процессе испытаний электрокаталитической активности электродов происходит перераспределение элементов по толщине слоя, а также, в большинстве случаев, удаление с поверхности капель металлов.

3.3. Электрокаталитические свойства в процессах окисления метанола и этанола

Активность формируемых на тантале каталитических слоев исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, имеющих важное практическое значение в связи с разработкой электрокатализаторов для топливных элементов, в основу принципа действия которых положено прямое окисление органических топлив. Наряду с практической значимостью эти электрохимические реакции являются модельными и используются в качестве тестовых на электрокаталитические свойства электродов. Исследования проведены методом ЦВА в растворах 1M $CH_3OH + 0,5M H_2SO_4$ и $1M C_2H_5OH + 0,5M H_2SO_4$ соответственно. При изучении зависимости свойств электрокатализаторов от условий эксперимента варьировались значения концентрации спиртов, а также скорость развертки потенциала исследуемого электрода.

Окисление метанола и этанола на платине в сернокислом растворе проявляется в виде характерных пиков тока при развертке потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях (см. рис. 1.5).

Результаты исследований каталитической активности электродов на основе тантала с поверхностными слоями, сформированными осаждением редкоземельных металлов и платины, в процессе электрохимического окисления метанола представлены на рис. 3.13–3.20.



Рис. 3.13. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных на основе тантала осаждением редкоземельных металлов (тербия, диспрозия, гадолиния, гольмия) и платины, в сравнении с вольтамперограммой платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄

Сравнение циклических вольтамперограмм исследуемых электродов с вольтамперограммой платины (рис. 3.13) позволяет заключить, что механизм окисления метанола на исследуемых электродах сходен с механизмом электрохимического окисления метанола на платине.



Рис. 3.14. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением диспрозия и платины, полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала



Рис. 3.15. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гольмия и платины, полученные в растворе 1М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала



Рис. 3.16. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гадолиния и платины, полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала



Рис. 3.17. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гольмия и платины, полученные в растворе 0,8М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала



Рис. 3.18. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гольмия и платины, полученные в растворе 0,6М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала



Рис. 3.19. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гольмия и платины, полученные в растворе 0,4М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала



Рис. 3.20. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гольмия и платины, полученные в растворе 0,2М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала

Наименьшей активностью среди исследуемых электродов характеризуются электроды с поверхностными слоями, включающими диспрозий и платину (рис. 3.14); электрокаталитическая активность таких электродов сравнима с активностью платинового электрода. Активность электродов, в состав поверхности которых включены наряду с платиной тербий, гадолиний и гольмий, существенно превышает активность платины.

Результаты исследований электрокаталитической активности электродов на основе тантала с поверхностными слоями, сформированными осаждением редкоземельных металлов и платины, в процессе окисления этанола представлены на рис. 3.21. На рис. 3.22–3.25 проведено сравнение циклических вольтамперограмм исследуемых электродов, полученных в растворах 1M $C_2H_5OH + 0,5M H_2SO_4$ и 1M $CH_3OH + 0,5M H_2SO_4$. В отличие от активности в процессе окисления метанола практически все электроды проявляют высокую активность в процессе окисления этанола, на порядок превышающую активность платины.



Рис. 3.21. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных на основе тантала осаждением редкоземельных металлов (диспрозия, тербия, гадолиния, гольмия) и платины в сравнении с вольтамперограммой платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M C₂H₃OH + 0,5M H₂SO₄


Рис. 3.22. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением диспрозия и платины, снятые в растворах 1М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ и 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄



Рис. 3.23. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гадолиния и платины, снятые в растворах $1M C_2H_5OH + 0.5M H_2SO_4$ и $1M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4$



Рис. 3.24. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением гольмия и платины, снятые в растворах 1М C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄ и 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄



Рис. 3.25. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением тербия и платины, снятые в растворах $1M C_2H_5OH + 0,5M H_2SO_4$ и $1M CH_3OH + 0,5M H_2SO_4$

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 тербия и платины, при различных скоростях развертки потенциала и в растворах с различной концентрацией СН₃ОН. Полученные при этом экспериментальные данные приведены на рис. 3.26–3.32.



Рис. 3.26. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, при различных концентрациях метанола на фоне 0,5M H₂SO₄. Скорость развертки потенциала 50 мB/c

Как следует из теории метода циклической вольтамперометрии для необратимого электронного переноса [215], потенциал максимума тока на анодной ветви циклической вольтамперограммы с ростом скорости 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 $U_{\text{peak}} - \lg_{0}$, мВ/декаду, должен определяться как

$$\frac{dU_{\text{peak}}}{d(\lg \upsilon)} = \frac{RT}{2F\alpha n} \ln 10,$$
(5.1)

где U_{peak} – потенциал максимума, мВ; υ – скорость развертки потенциала, мВ/с; R, T, F – молярная газовая постоянная, термодинамическая температура и число Фарадея соответственно; α – коэффициент переноса; n – число электронов, принимающих участие в скоростьопределяющей стадии процесса.

При температуре T = 295 К

$$\frac{dU_{\text{peak}}}{d(\lg \upsilon)} = \frac{30}{\alpha n}$$

Электрохимическое окисление метанола – необратимый процесс. Кроме того, лимитирующей стадией процесса, по мнению большинства исследователей, является стадия удаления адсорбированного СО в соответствии с механизмом электроокисления метанола с образованием прочно связанного с поверхностью хемосорбированного вещества [31].

Первыми этапами процесса окисления метанола на платине являются стадии последовательного дегидрирования адсорбированной молекулы метанола до образования прочно связанного с поверхностью СО, которые можно представить в виде суммарного уравнения

$$Pt + CH_3OH \rightarrow Pt-CO + 4H^+ + 4e^-.$$
(5.2)

Удаление прочно связанного с поверхностью СО может протекать с участием адсорбированных молекул воды:

$$Pt-CO + Me-OH_2 \rightarrow Pt + Me + CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
(5.3)

или радикалов ОН:

$$Pt-CO + Me-OH \rightarrow Pt + Me + CO_2 + H^+ + e^-.$$
(5.4)

Причем адсорбция молекул воды или радикалов ОН протекает легче на поверхности некоторых металлов (рутений или иридий), чем на платине. Этот механизм используется для объяснения высокой каталитической активности электродов, содержащих кроме платины другие металлы, в частности рутений.

Согласно этому механизму, электроокисление метанола протекает в области максимума на циклических вольтамперограммах в интервале потенциалов 0,4–0,9 В. При более анодных потенциалах электроокисление метанола идет преимущественно по параллельным реакциям без образования прочно связанного с поверхностью СО. Скорость стадий удаления адсорбированного СО по реакциям (5.3) и (5.4) лимитируется диффузией адсорбированных молекул воды или радикалов ОН по поверхности к адсорбированному СО. Представленный выше механизм электроокисления метанола удовлетворяет требованиям, необходимым для применения соотношения (5.1), а именно необратимости процессов (5.3) и (5.4) и ограничению их скоростей диффузией реагентов. Поверхностная и объемная диффузия в одномерном приближении описываются одинаково.



Рис. 3.27. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных значениях скорости развертки потенциала



Рис. 3.28. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе 0,8М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных значениях скорости развертки потенциала



Рис. 3.29. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе 0,6М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных значениях скорости развертки потенциала



Рис. 3.30. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе 0,4M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных значениях скорости развертки потенциала



Рис. 3.31. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе 0,2М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных значениях скорости развертки потенциала



Рис. 3.32. Циклические вольтамперограммы, полученные при окислении метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины, в растворе 0,05М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ при различных значениях скорости развертки потенциала

Как видно из рис. 3.27–3.32, максимум тока электрохимического окисления метанола проявляется на анодных ветвях циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов 0,5–0,9 В. Параметры этого максимума (потенциал, максимальное значение плотности тока, соответствующее количество электричества) определялись в результате обработки участков анодных ветвей вольтамперограмм, включающих максимум. Обработка заключалась в сглаживании участков вольтамперограмм с помощью кубических сплайнов и определении площади под пиком за вычетом фона. Пример обработки приведен на рис. 3.33.



Рис. 3.33. Пример обработки участка циклической вольтамперограммы, включающего максимум тока электрохимического окисления метанола на электрокатализаторе, сформированном на основе тантала осаждением тербия и платины

Результаты обработки параметров пиков, соответствующих электрохимическому окислению метанола, на анодных ветвях циклических вольтамперограмм для электрокатализатора, сформированного на основе тантала осаждением тербия и платины (электрода Tb, Pt/Ta), полученных при разных скоростях развертки и при разных концентрациях метанола на фоне 0,5M H_2SO_4 , представлены в табл. 5.1 и на рис. 3.34–3.36.

В табл. 5.1 приведены также рассчитанные значения наклонов зависимостей $U_{\text{peak}} - \lg \upsilon$ (рис. 3.34) и числа электронов *n*, участвующих в скоростьопределяющей стадии процесса. Число электронов *n* было рассчитано из соотношения (5.1) в предположении, что коэффициент переноса равен $\alpha = 0,5$.

Таблица 5.1

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

Концен- трация метанола, моль/л	υ, мВ/с	<i>j</i> , мА/см ²	<i>U</i> , B	Заряд, Кл	$rac{dU_{ m peak}}{d(m lg \upsilon)},$ мВ/декаду	п
1	2	3	4	5	6	7
	20	3,46	0,613	0,03581		1,30 ± 0,05
1	25	3,53	0,616	0,02901		
	40	3,73	0,626	0,01837	460 + 1.6	
	50	3,62	0,630	0,01395	$40,0 \pm 1,0$	
	100	3,07	0,647	0,00596		
	200	4,19	0,657	0,00395		
	20	2,54	0,611	0,02663		1,54 ± 0,06
	25	2,41	0,615	0,01966		
0.9	40	2,40	0,623	0,01187	28.0 + 1.4	
0,8	50	2,27	0,627	0,00887	$38,9 \pm 1,4$	
	100	1,84	0,640	0,00362		
	200	2,89	0,649	0,00272		
	20	1,53	0,608	0,01588		1,71 ± 0,20
	25	1,34	0,612	0,01122		
0.6	40	1,18	0,625	0,00591	25.0 + 4.0	
0,0	50	1,28	0,621	0,00517	$55,0 \pm 4,0$	
	100	1,13	0,636	0,00216		
	200	1,55	0,643	0,00142		
	20	0,859	0,602	0,00851		
	25	0,880	0,605	0,00707		1,63 ± 0,08
0.4	40	0,929	0,615	0,00461	2(7 + 1.0)	
0,4	50	0,973	0,619	0,00385	$30,7 \pm 1,9$	
	100	1,007	0,629	0,00210		
	200	1,197	0,638	0,00098		
0,2	20	0,772	0,592	0,00777		
	25	0,775	0,593	0,00659		2,05 ± 0,15
	40	0,803	0,599	0,00421	20.2 + 2.1	
	50	0,813	0,601	0,00342	$29,2 \pm 2,1$	
	100	0,608	0,614	0,00134		
	200	1,128	0,619	0,00124		

Окончание табл. 5.1

1	2	3	4	5	6	7
1	2	0.570	-	0.00(24	0	/
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		



Рис. 3.34. Зависимости $U_{\rm peak}$ –
lgo для электрода Tb, Pt/Ta при различных концентрациях метанола (моль/л) на фон
е $0,5{\rm M~H_2SO_4}$

Как следует из данных табл. 5.1, число электронов *n* варьируется от 1 до 2, что говорит о том, что лимитирующими скорость процесса электрохимического окисления метанола могут быть протекающие параллельно стадии (5.3) и (5.4), в которых участвуют соответственно 1 и 2 электрона.

Полученный результат также указывает на то, что в области потенциалов максимума на поляризационных кривых (0,4–0,9 В) электрохимическое окисление метанола идет преимущественно через образование прочно хемосорбированного CO, а не по параллельным реакциям.

Зависимость числа электронов от концентрации метанола в растворе представлена на рис. 3.35. Зависимость проходит через максимум при концентрации метанола 0,2 моль/л. При этой концентрации метанола удаление адсорбированного СО идет преимущественно при участии адсорбированных молекул воды по реакции (5.3). При концентрациях метанола больших и меньших 0,2 моль/л постепенно увеличивается доля адсорбированного СО, удаление которого идет при участии радикалов ОН по реакции (5.4). Для объяснения этого экспериментального факта необходимо более детальное рассмотрение механизма электроокисления метанола, и в частности выявление роли концентрации метанола в растворе на скорость суммарного процесса.



Рис. 3.35. Зависимость числа электронов в скоростьопределяющей стадии реакции электроокисления метанола от концентрации метанола в растворе для электрода Tb, Pt/Ta

Из концентрационных зависимостей тока максимума окисления метанола был рассчитан порядок суммарной реакции по концентрации метанола (рис. 3.36, табл. 5.2).



Рис. 3.36. Логарифмические зависимости тока максимума от концентрации метанола при разных скоростях развертки потенциала

Таблица 5.2

Значения порядка суммарной реакции электрохимического окисления метанола на электроде Tb,Pt/Ta, определенные по концентрации метанола

Скорость развертки потенциала, мВ/с	Порядок реакции		
20	$0,77 \pm 0,07$		
25	$0,75 \pm 0,08$		
40	$0,72 \pm 0,09$		
50	$0,73 \pm 0,08$		
100	$0,\!80 \pm 0,\!07$		
200	$0,77 \pm 0,08$		

Как следует из данных табл. 5.2, порядок реакции окисления метанола дробный, что указывает на сложный характер зависимости скорости суммарного процесса от концентрации метанола, который, в свою очередь, обусловлен сложностью состава электрокатализатора.

Глава 4. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Титан тоже относится к вентильным металлам, образующим поверхностную оксидную пленку в атмосферных условиях, пассивирующихся в растворах электролитов без приложения потенциала и обладающих вследствие этого хорошей коррозионной и химической стойкостью. Металл не взаимодействует с кислотами, за исключением HF, H₃PO₄ и концентрированной H₂SO₄. При анодной поляризации в сульфатных растворах титан дополнительно пассивируется за счет нарастания оксидного слоя. Анодная поляризация титана в хлоридных растворах вызывает питтинговую коррозию поверхности и разрушение металла вследствие образования растворимых хлоридов титана. Кроме того, титан характеризуется хорошими механическими свойствами, малой плотностью (4,54 · 10³ кг/м³), сравнительно высоким удельным электрическим сопротивлением (42,0 · 10⁻⁸ Ом·м).

4.1. Подготовка подложек и режимы формирования катализаторов

В качестве носителей формируемых электрокатализаторов использован титан марки ВТ1-0. Подложки из титана, так же как и танталовые, подвергались перед формированием каталитических слоев предварительному травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей НF 40% (ГОСТ 10484-78) и азотной кислоты концентрацией 56% (ТУ 2612-046-05761643-95) при объемном соотношении указанных растворов HF и HNO₃ 3 : 1.

Формирование каталитических слоев осуществлено путем ионноассистируемого осаждения (в режиме IBAD, сущность которого изложена в подразделе 1.5) платины, а также никеля или одного из редкоземельных металлов в качестве активирующей добавки. Ускорение ионов осаждаемых металлов, ассистирующих процессу осаждения, осуществлялось напряжением 20 кВ.

Катализаторы химических реакций, протекающих в газовой фазе, формировались на носителях, обладающих развитой поверхностью, в виде пористого губчатого титана. В одной из серий проведенных опытов поверхность титана подвергалась воздействию плазмы тлеющего разряда при напряжении смещения, подаваемого на носитель, равном 3 кВ, силе тока 15 мА, времени обработки 15 мин. Поверхность носителей подвергалась также термическому окислению на воздухе при 350°C в течение 30 мин. В результате обработки в таких режимах на поверхности носителей формировались оксиды и нитриды титана. При термообработке в атмосфере кислорода образуется оксид титана синего цвета; при обработке в присутствии соединений азота или воздуха – нитрид титана золотистого цвета. Процесс образования нитрида и оксида начинается при прогреве титановой губки на воздухе при температуре ~300°С. Длительный прогрев при 420–450°С приводит к превращению первоначально образовавшегося нитрида в оксинитрид.

Ионно-лучевое формирование каталитически активных слоев на губчатом титане проводилось путем имплантации ионов платины, иридия и церия с применением импульсной ускорительной установки ионной имплантации с искровым ионным источником (см. рис. 1.1) в режиме, изложенном в подразделе 1.5.

4.2 Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Экспериментальное исследование структуры и элементного состава формируемых на поверхности титана электрокаталитических слоев проведено методами: РОР при начальной энергии ионов ⁴He, равной 1,0 или 2,0 МэВ; СЭМ и РСМА при энергии электронов 20 или 30 кэВ.

На рис. 4.1 представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на титан при среднем значении плотности ионного тока 0,5-1 мкА/см², методами СЭМ и РСМА. Электронномикроскопические исследования (рис. 4.1, а) и результаты РСМА показывают, что в состав полученного слоя входят осаждаемый металл (платина), материал подложки (титан), а также кислород и углерод. Наличие кислорода в составе слоя обусловлено его вхождением в состав оксидной пленки на исходной поверхности титана, а также осаждением из остаточной атмосферы рабочей камеры; источником углерода также является остаточная атмосфера. Анализ распределения титана (рис. 4.1, б), платины (рис. 4.1, в) и кислорода (рис. 4.1, г) по площади поверхности исследуемого участка показывает, что атомы элементов, входящих в состав слоя, распределены по поверхности практически равномерно. На поверхности встречаются включения осаждаемого металла размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.

Результаты исследования структуры и состава слоя, сформированного на титане ионно-ассистируемым осаждением платины при плотности ионного тока 4–5 мкА/см², представлены на рис. 4.2. Сопоставление электронно-микроскопических снимков слоев, показанных на рис. 4.1, a и 4.2, a, δ , позволяет заключить, что полученные при более интенсивном режиме формирования слои (рис. 4.2, $a_{\perp} \delta$) отличаются более совершенной структурой, повторяющей структуру титановой подложки. В состав слоя, сформированного в более интенсивном режиме ионно-ассистируемого осаждения, также входят платина, титан, кислород и углерод, атомы которых равномерно распределены по поверхности (рис. 4.2, e, z). Также обнаруживается наличие капельной фазы осаждаемого металла.

Аналогичные результаты получены и при исследовании каталитического слоя, сформированного последовательным осаждением никеля и платины при плотностях тока ассистирующих ионов 4–5 мкА/см² (рис. 4.3).



Рис. 4.1. Электронно-микроскопический снимок (*a*) участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на титан при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и распределение титана (б), платины (в) и кислорода (*c*) по поверхности участка





г

160



Рис. 4.3. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением никеля и платины на титан при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², и распределение титана (*в*), никеля (*г*) и платины (*д*) по поверхности участка

На рис. 4.4 и 4.5 представлены электронно-микроскопические снимки участков слоев, сформированных последовательным ионноассистируемым осаждением на титан диспрозия и платины, а также карты распределения атомов элементов по поверхности слоев, снятые непосредственно после получения покрытия (рис. 4.4) и после многократных испытаний их электрокаталитической активности (рис. 4.5). Полученные при этом данные свидетельствуют о том, что структура покрытия и его состав не претерпевают существенных изменений в процессах окисления метанола и этанола, что подтверждает их стабильность.



Рис. 4.4. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) участка каталитического слоя, сформированного последовательным ионно-ассистируемым осаждением диспрозия и платины на титан при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и распределение титана (*в*) и платины (*г*) по поверхности участка







Рис. 4.5. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) участков каталитического слоя, сформированного последовательным ионно-ассистируемым осаждением диспрозия и платины на титан при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², полученные после многократных испытаний образца; распределение титана (*в*) и платины (*г*) и диспрозия (*d*) по поверхности

Анализ методом PCMA показывает, таким образом, что в состав каталитических слоев, формируемых на титане, входят осаждаемые металлы, материал подложки, а также кислород и углерод. Атомы элементов, входящих в состав сформированных слоев, распределены по поверхности, за исключением капельной фазы, практически равномерно.

Типичные результаты, полученные при исследовании электрокатализаторов, сформированных на основе титана, с применением спектрометрии POP, представлены на рис. 4.6–4.10. В частности, подтверждаются данные PCMA об элементном составе каталитических слоев и равномерности распределения атомов компонентов по поверхности; спектры POP, снятые для различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными.

Спектр РОР ионов ⁴Не с начальной энергией $E_0 = 1,0$ МэВ от каталитического слоя, сформированного на титане ионно-ассистируемым осаждением платины при среднем значении плотности ионного тока j = 0,5-1 мкА/см², приведен на рис. 4.6. Сигнал рассеяния ионов ⁴Не на ядрах атомов платины расположен в основном правее 350-го канала спектрометра-энергоанализатора (рис. 4.6). Имеется также сигнал, соответствующий рассеянию ионов ⁴Не на ядрах атомов кислорода (138-й канал энергоанализатора; на рис. 4.6 не показан). Фоновый сигнал, расположенный примерно в интервале от 300-го по 350-й канал, обусловлен рассеянием анализирующих ионов на включениях платины, осажденных из капельной фазы.

Наличие кислорода в составе электрокаталитического слоя обусловлено его вхождением в состав оксидной пленки на исходной поверхности титана, а также осаждением из остаточной атмосферы рабочей камеры; источником углерода также является остаточная атмосфера. При ионно-лучевой обработке поверхности имеют место ионизация молекул остаточных газов рабочей камеры и их внедрение в приповерхностный слой, радиационно-стимулированная диффузия и ионное перемешивание атомов, а также в сорбционные процессы. При моделировании полученных экспериментально спектров РОР обнаружено, что удовлетворительного совпадения модельного спектра с экспериментальным удается достичь только при учете наличия в составе исследуемого слоя водорода, который не идентифицируется методом РОР. Водород входит в состав формируемых слоев наряду с углеродом также из остаточной атмосферы рабочей камеры, в которой присутствует летучая углеводородная фракция рабочей жидкости паромасляного диффузионного насоса.

Ионно-ассистируемое осаждение металлов в таком менее интенсивном режиме ионного ассистирования (при среднем значении плотности ионного тока $0,5-1 \text{ мкA/cm}^2$) требует большей продолжительности процесса, что приводит к существенному распылению поверхности и к увеличению содержания технологических примесей: кислорода, углерода и водорода. Это иллюстрируется спектрами РОР ионов ⁴He, приведенными на рис. 4.7, от слоев, сформированных на титане осаждением при среднем значении плотности ионного тока $0,5-1 \text{ мкA/cm}^2$ платины (образец Pt/Ti) и поочередно диспрозия и платины (образец Dy, Pt/Ti). Уменьшение интенсивности сигнала РОР, соответствующего рассеянию анализирующих частиц на ядрах атомов осажденных металлов при двухэлементной ионно-лучевой обработке, и, следовательно, количества этих атомов в составе покрытия, обусловлено, вероятнее всего, радиационным распылением поверхности.



Рис. 4.6. Спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе титана, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины. $j = 0.5-1 \text{ мкA/cm}^2$; $E_0 = 1.0 \text{ МэВ}$

Аналогичный участок спектра РОР ионов ⁴Не с начальной энергией $E_0 = 2,0$ МэВ от каталитического слоя, сформированного на титане осаждением платины в более интенсивном режиме ионного ассистирования (при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см²), приведен на рис. 4.8.



Рис. 4.7. Спектры РОР ионов ⁴Не от электрокатализаторов на основе титана, сформированных ионно-ассистируемым осаждением на титан: платины; диспрозия и платины. *j* = 0,5–1 мкА/см²; *E*₀ = 1,0 МэВ



Рис. 4.8. Спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе титана, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины. $j = 4-5 \text{ мкA/см}^2$; $E_0 = 2,0 \text{ МэВ}$

Спектр РОР ионов ⁴Не с начальной энергией $E_0 = 2,0$ МэВ от поверхности электрокатализатора, сформированного на титане последовательным осаждением никеля и платины также при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², представлен на рис. 4.9.



Рис. 4.9. Спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе титана, сформированного последовательным ионно-ассистируемым осаждением никеля и платины. j = 4-5 мкА/см²; $E_0 = 2,0$ МэВ

На рис. 4.10 приведены построенные по данным спектроскопии POP с учетом моделирования профили распределения по глубине атомов осажденных металлов в исследуемых слоях. Концентрация атомов металлов в максимуме распределения составляет несколько атомных процентов, толщина формируемых слоев – около 50 нм. Слоевые содержания атомов осажденных металлов составляют ~ $n \cdot 10^{16}$ см⁻².

Рассчитанные по спектрам РОР профили распределения по глубине атомов платины в слоях, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины на титан при низких и высоких значениях плотности ионного тока (рис. 4.10), показывают, что при ионноассистируемом осаждении платины с большей скоростью формируются слои, менее загрязненные технологическими примесями.



Рис. 4.10. Профили распределения по глубине атомов: 1 - платины в слое Pt/Ti (j = 0,5-1 мкA/см²); 2 - платины в слое Pt/Ti (j = 4-5 мкA/см²); 3 - никеля в слое Ni, Pt/Ti (j = 4-5 мкA/см²); 4 - платины в слое Ni, Pt/Ti (j = 4-5 мкA/см²)

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что параметры слоев, формируемых на титане методом ионноассистируемого осаждения металлов, существенно зависят от интенсивности процесса осаждения. Слои, сформированные при плотности тока ассистирующих ионов 4–5 мкА/см², отличаются более совершенной микроструктурой, повторяющей структуру титановой подложки, и высокой концентрацией атомов осаждаемого металла вблизи поверхности. Ионно-ассистируемое осаждение металлов в менее интенсивном режиме требует большей продолжительности процесса, что приводит к существенному распылению поверхности, в том числе и самого формируемого слоя, к уменьшению концентрации осаждаемого металла вблизи поверхности и к увеличению содержания технологических примесей.

4.3. Электрокаталитические свойства в процессах катодной и анодной поляризации

В процессе катодной поляризации в водном растворе электролита на исследуемом электроде идет многостадийный процесс выделения водорода. При поляризации до высоких значений анодного потенциала на электроде идут окислительные процессы, приводящие к образованию оксидного слоя и выделению на нем кислорода. Титан в сульфатном растворе пассивируется вследствие образования достаточно толстого слоя оксида, а в хлоридном – подвергается анодному растворению за счет образования растворимых хлоридов титана.

На рис. 4.11 приведены кривые катодной поляризации в 1 $M H_2SO_4$ электродов с каталитическими слоями, сформированными ионноассистируемым осаждением ряда металлов на титан [216, 217]. Мерой электрокаталитической активности электрода является либо значение плотности тока при определенном потенциале электрода, либо значение водородного перенапряжения η при определенной плотности тока. Титан не проявляет активности в реакции выделения водорода [50].



Рис. 4.11. Кривые катодной поляризации электродов на основе титана с поверхностными слоями, сформированными осаждением переходных металлов: *I* – Tb/Ti; *2* – Gd/Ti; *3* – Er/Ti; *4* – Dy/Ti; *5* – Ho/Ti; *6* – Pt/Ti; *7* – Ni/Ti; *8* – Ho, Pt/Ti; *9* – Dy, Pt/Ti; *10* – Gd, Pt/Ti

Анализ полученных данных показывает, что титановые электроды, в состав модифицированной поверхности которых не включена платина, также не проявляют достаточной активности в исследуемом процессе (рис. 4.11, кривые 1-5, 7). Осаждение на поверхность титана платины приводит к значительному (на несколько порядков величины) увеличению активности (рис. 4.11, кривая 6). Введение в состав поверхностного слоя наряду с платиной одного из редкоземельных металлов позволяет повысить электрокаталитическую активность электродов еще на порядок (рис. 4.11, кривые 8-10).

На рис. 4.12 представлены кривые анодной поляризации исследуемых электродов, снятые также в растворе в 1М H₂SO₄ [216].



Рис. 4.12. Кривые анодной поляризации титана (5), титана с покрытием TiN (6) и электродов с покрытиями, сформированными осаждением на титан переходных металлов: *I* – Dy/Ti; *2* – Er/Ti; *3* – Pt/Ti; *4* – Ni/Ti; *7* – Dy, Pt/Ti; *8* – Gd, Pt/Ti; *9* – Ho, Pt/Ti

Титан в растворе серной кислоты в процессе анодной поляризации подвергается пассивации (рис. 4.12, кривая 5) вследствие образования оксидного слоя значительной толщины. Пассивация характерна и для покрытия из нитрида титана, сформированного на титане ионноплазменным осаждением (рис. 4.12, кривая 6). Электроды с поверхностными слоями, полученными ионно-ассистируемым осаждением на титан никеля и одного из редкоземельных металлов (рис. 4.12, кривые 1, 2, 4) пассивации титана на два порядка величины. Не подвергаются пассивации и обладают высокой электрокаталитической активностью в процессе выделения кислорода электроды с каталитическими слоями, сформированными осаждением платины (рис. 4.12, кривая 3), а также одного из редкоземельных металлов и платины (рис. 4.12, кривая 7–9).

При разработке электрокатализаторов на основе титана BT1-0, предназначенных для использования в качестве анодов, нами [218] формировались также многослойные покрытия, состоящие из переходного подслоя и каталитически активного коррозионно-устойчивого рабочего слоя. Переходный подслой формировался ионно-ассистируемым осаждением платины на предварительно подготовленную поверхность титана в количестве до $5 \cdot 10^{16}$ атом см⁻². Затем на поверхности титана, подвергнутой ионно-лучевой обработке, формировались композиционные покрытия на основе диоксида титана с микрочастицами платины, распределенными в оксидном слое. Толщина композиционных покрытий составляла ~200 нм, содержание платины в слое ~10⁻⁴ г/см². Химико-термическое формирование композиционных покрытий осуществлялось путем совместного окислительного пиролиза с последующим восстановлением тонкопленочной композиции из смеси платинохлористоводородной кислоты и резината титана. Наличие переходного подслоя, формируемого ионно-лучевой обработкой, обеспечивает защиту анодов от коррозионного разрушения при эксплуатации в хлоридных растворах либо пассивации в сульфатных и щелочных растворах.

Ионно-лучевое формирование на поверхности титана переходного подслоя, предотвращающего процесс пассивации либо коррозионного разрушения анода, и последующее химико-термическое формирование композиционного активного слоя позволили получить коррозионностойкие активные платино-титановые аноды. Потенциал электрохимического окисления формируемых каталитических покрытий сдвинут в сторону более высоких анодных потенциалов по сравнению с потенциалами окисления соответствующих металлов, что свидетельствует о значительном повышении коррозионной стойкости металлов при их ионно-лучевом нанесении на поверхность подложки.

4.4. Электрокаталитические свойства в процессах окисления метанола и этанола

Активность поверхностных слоев, сформированных на титане с применением ионно-ассистируемого осаждения металлов, исследована также в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола [216, 217].

На рис. 4.13, 4.14 представлены в виде циклических вольтамперограмм результаты исследований электрокаталитических свойств слоев, сформированных последовательным осаждением на титан диспрозия и платины, а также гадолиния и платины при среднем значении плотности ионного тока j = 0,5-1 мкА/см².



Рис. 4.13. Циклические вольтамперограммы электродов на основе титана с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением: диспрозия и платины; гадолиния и платины, при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и платинового электрода, полученные в растворе 1М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄

Окисление метанола (рис. 4.13) проявляется на циклических вольтамперограммах в виде характерных пиков тока, имеющих место при изменении потенциала каждого из исследуемых электродов как в анодном, так и в катодном направлениях. На анодной ветви вольтамперограмм пик тока проявляется в интервале потенциалов $U \sim 0,4-0,9$ В, на катодной – в интервале потенциалов $\sim 0,5-0,2$ В. Сопоставление циклических вольтамперограмм, полученных при исследовании свойств электродов на основе титана со слоями, сформированными осаждением редкоземельных металлов и платины

(электроды Dy,Pt/Ti и Gd,Pt/Ti; см. подраздел 4.2) и платинового электрода (рис. 4.13) позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления метанола на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления метанола на титановых электродах с каталитическими слоями в 3–4 раза выше, чем на платине, что свидетельствует об их более высокой активности.

Исследуемые электроды проявляют также достаточно высокую активность и в реакции электрохимического окисления этанола (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Циклические вольтамперограммы электродов на основе титана с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением: диспрозия и платины, гадолиния и платины при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и платинового электрода, полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄

Обнаруживается, однако, что электрокаталитическая активность исследуемых электродов в реакции окисления спиртов существенно зависит от содержания платины на поверхности каталитического слоя. Так, активность электрода Ni, Pt/Ti, концентрация атомов платины в котором максимальна на поверхности и достигает 6,4 ат. % (см. рис. 4.10, кривая 4), многократно превышает активность электродов с каталитическими слоями, сформированными при малых плотностях ионного тока, как в процессе окисления метанола (рис. 4.15), так и в реакции окисления этанола (рис. 4.16). Сходные результаты получены при исследовании активности титановых электродов с каталитическим слоем, сформированным путем легирования поверхности платиной в режиме ионной имплантации, концентрация атомов платины в котором достигает 23 ат. % [216].



Рис. 4.15. Циклические вольтамперограммы электродов на основе титана с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Ti) при *j* = 0,5–1 мкА/см², никеля и платины (Ni, Pt/Ti) при *j* = 4–5 мкА/см², полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄



Рис. 4.16. Циклические вольтамперограммы электродов на основе титана с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением никеля и платины (Ni, Pt/Ti) при *j* = 4–5 мкА/см², гадолиния и платины (Gd, Pt/Ti), диспрозия и платины (Dy, Pt/Ti) при *j* = 0,5–1 мкА/см², полученные в растворе 1М C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄

Еще более высокую активность в процессе окисления метанола проявил электрод на основе титана с каталитическим слоем, полученным ионноассистируемым осаждением иридия в режиме интенсивного ионного перемешивания (рис. 4.17, Ir/Ti).



Рис. 4.17. Циклические вольтамперограммы электродов на основе титана с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением иридия (Ir/Ti), никеля и платины (Ni, Pt/Ti) при *j* = 4–5 мкА/см², платины (Pt/Ti) при *j* = 0,5–1 мкА/см² и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄

Таким образом, экспериментально установлено, что титановые электроды с каталитическими слоями, в состав которых включена платина (а также иридий), обнаруживают высокую каталитическую активность в электрохимических процессах окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия топливных элементов, выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов. Активность электродов зависит от состава покрытий и концентрации платины на поверхности.

4.5. Каталитические свойства в реакциях, протекающих в газовой фазе

Активность катализаторов, сформированных на основе пористого губчатого титана методом ионной имплантации, исследована в реакциях нейтрализации оксидов СО и NO – вредных компонентов отходящих газов.

Результаты испытаний катализаторов, приготовленных поочередной имплантацией ионов платины, иридия и церия, а также циркония, представлены на рис. 4.18, 4.19 в виде зависимостей эффективной константы скорости каталитической реакции от температуры.



Рис. 4.18. Активность катализаторов, сформированных на основе титана, в реакции CO + ${}^{1}\!/_{2}O_{2}$ = CO_2



Рис. 4.19. Активность катализаторов, сформированных на основе титана, в реакции CO + NO = CO₂ + $^{1}\!/_{2}N_{2}$

Исследованы следующие катализаторы: Pt, Ir, Ce/TiOT – носитель титан, оксидированный термически, легированный имплантацией ионов платины, иридия и церия; Pt, Ir, Ce/TiOT – носитель титан, оксидированный в плазме, легированный имплантацией ионов платины, иридия и церия; Zr/TiOT – носитель титан, оксидированный термически, легированный имплантацией ионов циркония. Методика обработки носителей и формирования катализаторов кратко изложена в подразделе 4.1. Имплантация ионов металлов проводилась до доз ~10¹⁶ см⁻².

Из полученных экспериментальных данных (рис. 4.18, 4.19) следует, что реакции окисления оксида углерода $\rm CO + {}^{1}\!/_{2}O_{2} = \rm CO_{2}$ и неселективного восстановления оксида азота $\rm CO + \rm NO = \rm CO_{2} + {}^{1}\!/_{2}N_{2}$ идут на исследуемых катализаторах с достаточной скоростью лишь при температурах, превышающих ~500 °C. Незначительный каталитический эффект достигается при имплантации в термически оксидированный губчатый титан ионов циркония, а также ионов церия и циркония.

При хроматографическом исследовании активности катализаторов в реакции $CO + NO = CO_2 + \frac{1}{2}N_2$ обнаружено, что степени превращения CO, NO и N₂ значительно различаются. Различие в степенях превращения реагентов в процессе конверсии CO и NO обусловлено, по-видимому, неодинаковым характером их связывания с поверхностью окисленного титана. Оксид азота расходуется, направлениям: конверсии вероятно, по ДВУМ CO И 0 И взаимодействия с окисленной поверхностью носителя. Причем вклад последнего процесса преобладает при высокой температуре.

Глава 5. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий, так же как тантал и титан, относится к вентильным пленкообразующим металлам, защищен оксидной пленкой от взаимодействия с водой и воздухом. Растворяется в горячих концентрированных растворах HCl и NaOH; при анодной поляризации в хлоридных растворах подвержен питтинговой коррозии. Характеризуется плотностью 2,693 г/см³ и удельным электрическим сопротивлением 2,6548 · 10⁻⁸ Ом·м (при 20 °C).

5.1. Режимы формирования катализаторов

В качестве основы исследуемых электрокатализаторов использована фольга толщиной 0,1 мм из алюминия марки А99, содержание примесей в которой не превышает 0,01%. Формирование каталитических слоев осуществлено путем ионно-ассистируемого осаждения (методом IBAD; см. подраздел 1.5) платины, а также никеля или одного из редкоземельных металлов в качестве активирующей добавки. Ускорение ионов осаждаемых металлов, ассистирующих процессу осаждения, осуществлялось напряжением 20 кВ. Осаждение модифицирующих металлов проводилось в двух основных режимах ионного ассистирования – при средних значениях плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см² (режим I) и 4–5 мкА/см² (режим II).

5.2. Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Экспериментальное исследование структуры и элементного состава формируемых на поверхности алюминия электрокаталитических слоев проведено методами: РОР при начальной энергии ионов ⁴He, равной 1,0 или 2,0 МэВ; СЭМ и РСМА при энергии электронов 20 или 30 кэВ [210, 220].

На рис. 5.1, *a*, *б*, *в* представлены электронно-микроскопические снимки участка слоя, сформированного осаждением платины и ванадия на алюминий при среднем значении плотности ионного тока $0,5-1 \text{ мкA/см}^2$ (режим I).

Электронно-микроскопические исследования слоев, сформированных на алюминии ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия в режиме I, показывают, что структура формируемых слоев практически повторяет структуру подложки. Исследование поверхностных слоев методом РСМА обнаруживает в их составе осажденные металлы, материал подложки (алюминий), а также кислород и углерод.



Теки X1.000 10.000 19 32 SEI











Наличие кислорода в составе покрытия обусловлено его вхождением в состав оксидной пленки на исходной поверхности алюминия, осаждением из остаточной атмосферы рабочей камеры; источником углерода также является остаточная атмосфера.

Анализ распределения алюминия (рис. 5.1, c), платины (рис. 5.1, d), ванадия (рис. 5.1, e) и кислорода (рис. 5.1, c) по поверхности слоя показывает, что атомы элементов, входящих в его состав, распределены по поверхности практически равномерно. На поверхности встречаются включения платины и ванадия размером порядка нескольких микрометров (рис. 5.1), что обусловлено осаждением капель металлов из дугового разряда ионного источника.

Результаты исследований поверхности формируемых электрокатализаторов методом РОР подтверждают данные РСМА об элементном составе и равномерности распределения атомов компонентов по поверхности слоя. В качестве примера на рис. 5.2 приведен спектр РОР ионов ⁴Не с начальной энергией $E_0 = 1,0$ МэВ от слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия на алюминий в режиме I. Спектры РОР, снятые для различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными. Фоновые сигналы, расположенные примерно в интервалах от 230-го по 270-й и от 310-го по 330-й каналы, обусловлены рассеянием ионов ⁴Не на ядрах атомов ванадия и платины соответственно в составе включений, осажденных из капельной фазы.

Так же как и при исследовании каталитических слоев, сформированных на титане (см. подраздел 4.2), при моделировании полученных экспериментально спектров РОР обнаружено, что удовлетворительного совпадения модельного спектра с экспериментальным удается достичь только при учете наличия в составе покрытия водорода, который не идентифицируется методом РОР. Водород входит в состав покрытий наряду с углеродом также из остаточной атмосферы рабочей камеры, в которой присутствует летучая углеводородная фракция рабочей жидкости паромасляного диффузионного насоса. Наличие водорода в составе формируемых с применением этой же экспериментальной установки покрытий подтверждено экспериментально методом ядерного активационного анализа авторами работы [221].

На рис. 5.3 приведены рассчитанные с учетом моделирования по спектру POP, представленному на рис. 5.2, профили распределения по глубине атомов платины и ванадия в слое, сформированном последовательным осаждением в предложенном режиме этих металлов на алюминий.


Рис. 5.2. Спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе алюминия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см². *E*₀ = 1,0 МэВ



Рис. 5.3. Профили распределения атомов платины и ванадия в поверхностном слое электрокатализатора, сформированном осаждением платины и ванадия на алюминий при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см²

Из полученных экспериментальных данных следует, что толщина исследуемого слоя достигает ~350 нм, а слоевые содержания элементов в его составе имеют следующие значения, атом/см²: $(Nt)_{\text{Pt}} = 4,5 \cdot 10^{17}$; $(Nt)_{\text{V}} = 8,8 \cdot 10^{17}$; $(Nt)_{\text{O}} = 9,7 \cdot 10^{17}$; $(Nt)_{\text{C}} = 13,9 \cdot 10^{17}$; $(Nt)_{\text{H}} = 14,8 \cdot 10^{17}$; $(Nt)_{\text{Al}} = 42,7 \cdot 10^{17}$. Относительное содержание атомов платины в максимуме распределения достигает 3%, а атомов ванадия – 5%.

На рис. 5.4 спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе алюминия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия (см. рис. 5.2), сопоставляется со спектром РОР от этого же электрокатализатора после испытаний его электрокаталитической активности в реакциях окисления метанола и этанола. Как и в случае электрокатализаторов на основе тантала (см. рис. 3.12), в процессе испытаний имеет место существенное перераспределение элементов по толщине слоя без заметного изменения содержания осажденных каталитических металлов.



Рис. 5.4. Спектры РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе алюминия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², снятые до и после испытаний его активности в процессах электрохимического окисления метанола и этанола. *E*₀ = 1,0 МэВ

Формирование электрокатализаторов в высокоинтенсивном режиме ионного ассистирования (при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², режим II) обеспечивает возможность получения каталитических слоев с меньшим содержанием технологических примесей и иным распределением осажденных металлов.

На рис. 5.5 приведен спектр РОР ионов ⁴Не с начальной энергией $E_0 = 2,0$ МэВ от электрокатализатора, сформированного осаждением на алюминий платины в режиме II. Результаты исследований электрокатализатора методом РОР позволяют определить элементный состав поверхности и свидетельствуют о равномерности распределения атомов компонентов по поверхности. Так, спектры РОР, снятые от различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными. Фоновый сигнал, расположенный примерно в интервале от 260-го по 420-й канал, обусловлен рассеянием ионов ⁴Не на ядрах атомов платины в составе включений, осажденных из капельной фазы.



Рис. 5.5. Спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализатора на основе алюминия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см². *E*₀ = 2,0 МэВ

При моделировании полученных экспериментально спектров POP, так же как и при анализе электрокатализаторов на основе титана, обнаружено, что совпадения модельного спектра с экспериментальным удается достичь только при учете наличия в составе поверхности водорода, который не идентифицируется методом POP. Водород входит в состав формируемых слоев наряду с углеродом также из остаточной атмосферы рабочей камеры, в которой присутствует летучая углеводородная фракция рабочей жидкости паромасляного диффузионного насоса.

На рис. 5.6 представлен рассчитанный по спектру РОР с учетом моделирования профиль распределения по глубине атомов платины в каталитическом слое, сформированном ионно-ассистируемым осаждением в предложенном режиме платины на алюминий. Приповерхностный слой электрокатализатора представляет собой практически пленку платины толщиной в несколько нанометров. Затем идет слой примерно такой же толщины, содержание платины в котором уменьшается с глубиной от 35 до 10 ат. %. Далее содержание платины постепенно уменьшается в слое толщиной ~25 нм. Общая толщина платиносодержащего слоя составляет ~30 нм. Рассчитанное по спектру слоевое содержание атомов платины в покрытии ~2,6 $\cdot 10^{16}$ см⁻², что в пересчете на массу составляет менее 0,01 мг/см².



Рис. 5.6. Распределение платины по толщине каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на алюминий при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см²

На рис. 5.7 приведены электронно-микроскопические снимки участка поверхности электрокатализатора, сформированного осаждением на алюминий платины при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см² (режим II), а также карты распределения элементов по поверхности.



Рис. 5.7. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*, *в*) участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на алюминий при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², и распределение алюминия (*г*), платины (*д*) и углерода (*е*) по поверхности

Электронно-микроскопические исследования показывают, что структура формируемых слоев практически повторяет структуру алюминиевой подложки (рис. 5.7, a, δ , e). Исследование поверхностных слоев методом РСМА обнаруживает в их составе осаждаемый металл, материал подложки, а также кислород и углерод. Анализ распределения алюминия, платины и углерода (рис. 5.7, e, d, e) показывает, что атомы элементов, входящих в состав каталитического слоя, за исключением капель осажденной платины, распределены по поверхности практически равномерно.

Как и при формировании электрокатализаторов на углеродных носителях, на тантале и титане, применение высокоинтенсивного режима ионного ассистирования при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см² обеспечивает возможность получения каталитических слоев с меньшим содержанием технологических примесей, для которых характерно высокое относительное содержание осажденного активного металла вблизи самой поверхности и низкое общее содержание металла в слое (ср. рис. 5.2, 5.3 и 5.5, 5.6, 5.8).



Рис. 5.8. Спектр РОР ионов ⁴Не от электрокатализаторов на основе алюминия, сформированных ионно-ассистируемым осаждением иридия и платины при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см². *E*₀ = 2,0 МэВ

5.3. Электрокаталитические свойства в процессах окисления метанола и этанола

Активность электрокатализаторов на основе алюминия исследована в процессах электрохимического окисления метанола и этанола [219, 220].

Результаты исследований активности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см² (режим I), представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 5.9, 5.10. Так же как на платине и других активных электродах, электрохимическое окисление спиртов проявляется на циклических вольтамперограммах в виде характерных пиков тока, имеющих место при изменении потенциала каждого из исследуемых электродов и в анодном, и в катодном направлениях.



Рис. 5.9. Циклические вольтамперограммы электродов на основе алюминия с поверхностными слоями, сформированными осаждением платины и ванадия (V, Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄

Сопоставление циклических вольтамперограмм, полученных при исследовании свойств платинового электрода (Pt) и электродов на основе алюминия с поверхностными слоями, сформированными осаждением платины и ванадия (V, Pt/Al) (рис. 5.9, 5.10), позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления спиртов на всех электродах.

Однако значения плотности тока окисления метанола или этанола на алюминиевых электродах с каталитическими слоями выше, чем на платине, как при анодной развертке потенциала, так и при изменении потенциала электрода в катодном направлении, что свидетельствует об электрокаталитической активности модифицированных электродов, несколько превышающей активность платины.



Рис. 5.10. Циклические вольтамперограммы электродов на основе алюминия с поверхностными слоями, сформированными осаждением платины и ванадия (V, Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M C₃H₅OH + 0,5M H₂SO₄

Значительно большей электрокаталитической активностью характеризуются электроды с каталитическими слоями, полученными ионно-ассистируемым осаждением металлов в высокоинтенсивном режиме ионного ассистирования (при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², режим II). Циклические вольтамперограммы, полученные при исследовании активности таких электродов в процессах окисления метанола и этанола, представлены на рис. 5.11, 5.12.

Сопоставление циклических вольтамперограмм, полученных при исследовании свойств платинового электрода (Pt) и электродов на основе алюминия с каталитическими слоями, сформированными осаждением платины (Pt/Al) (рис. 5.11), позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления метанола на платине и модифицированных электродах. Однако значения плотности тока окисления метанола на алюминиевых электродах с каталитическими слоями в максимуме пика почти в 30 раз выше, чем на платине, при анодной развертке потенциала и более чем в 35 раз выше при изменении потенциала электрода в катодном направлении, что свидетельствует о высокой электрокаталитической активности модифицированных электродов, многократно превышающей активность платины.



Рис. 5.11. Циклические вольтамперограммы электродов на основе алюминия с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1М CH₃OH + 0,5M H₂SO₄

Циклические вольтамперограммы алюминиевых электродов с поверхностными слоями, сформированными в режиме II, обнаруживают сходство электрохимических процессов на этих электродах с процессами, протекающими на платине, и в реакции окисления этанола. На вольтамперограммах, полученных для таких электродов после электрохимической активации (например, кривая Pt/Al, рис. 5.12), кроме того, отчетливо проявляется пик тока анодного окисления этанола в интервале значений потенциала 0,5– 0,8 В; более интенсивными являются пики тока при потенциалах электрода 0,8–1,3 В на анодной ветви вольтамперограммы. Отчетливо проявляется пик тока окисления этанола на катодной ветви вольтамперограммы в интервале потенциалов 0,5–0,2 В, что обусловлено протеканием реакции на восстановленной поверхности электрода.



Рис. 5.12. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄

Значения плотности тока соответствующих пиков на вольтамперограммах дают основание заключить, что электрокаталитическая активность в реакции окисления этанола электродов с каталитическими слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины в режиме II, значительно превышает активность платинового электрода.

На рис. 5.13-5.16 представлены результаты многократного электрохимического циклирования (до 50 циклов) алюминиевого электрода с платиносодержащим каталитическим слоем в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄. Вначале, на первых десяти циклах, плотность тока, отображающего скорость электрохимических процессов в растворе, содержащем метанол, возрастает, что свидетельствует об электрохимической активации поверхности электрода. Затем процессы, протекающие на электроде, стабилизируются и циклические вольтамперограммы практически не изменяются. Полученные данные подтверждают стабильность электрокаталитических свойств покрытий.



Рис. 5.13. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см², полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 1–10)



Рис. 5.14. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см², полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 11–20)



Рис. 5.15. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см², полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 21–30)

Сходные результаты получены и при многократном циклировании исследуемого электрода в растворе $1M C_2H_5OH + 0,5M H_2SO_4$ (рис. 5.17–5.20). На первых циклах, снятых при развертке до различных анодных потенциалов, плотность тока возрастает. При последующем циклировании электрохимические процессы на исследуемом электроде также стабилизируются. Несколько выделяется лишь пик тока окисления этанола на анодной ветви первого из каждых десяти циклов, снимаемых после непродолжительного (~1 мин) перерыва.



Рис. 5.16. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 31–40)



Рис. 5.17. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 1–10)



Рис. 5.18. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см², полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄

ионного тока 4–5 мкА/см², полученные в растворе 1М С₂H₅OH + 0,5М H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 11–20)



Рис. 5.19. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 21–30)



Рис. 5.20. Циклические вольтамперограммы электрода на основе алюминия с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/Al) при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкA/см², полученные в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄ при многократном циклировании (циклы 41–50)

Таким образом, установлено, что при ионно-ассистируемом осаждении каталитических металлов в режимах, отличающихся скоростью процесса, косвенной характеристикой которой является среднее значение плотности ионного тока, формируются модифицированные слои различной толщины. При низкоскоростном режиме осаждения среднее значение плотности ионного тока составляет 0,5-1 мкА/см² (режим I), и поэтому для достижения определенного потока осаждаемых частиц требуется более продолжительное время, что приводит к включению в состав формируемого поверхностного слоя большего количества технологических примесей и увеличению толщины слоя. Профиль распределения атомов осаждаемого металла при этом размывается (на 250-350 нм) и его относительное содержание вблизи поверхности невелико, оно составляет несколько атомных процентов. При высокоскоростном режиме среднее значение плотности ионного тока составляет 4–5 мкА/см² (режим II), интегральные потоки атомов и ионов осаждаемых металлов ~10¹⁶-10¹⁷ см⁻² достигаются быстрее, формируются каталитические слои толщиной ~30 нм с меньшим содержанием технологических примесей с высокой концентрацией атомов металла вблизи поверхности.

Глава 6. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НЕРЖАВЕЮШЕЙ СТАЛИ

В качестве носителей исследуемых катализаторов из высоколегированной коррозионно-стойкой нержавеющей стали марки 12X18Н9Т использованы металлическая сетка С-120 и прокат толщиной 0,5 мм.

В соответствии с ГОСТ 3187-76 сетка С-120 спаржевого переплетения изготовлена из проволоки диаметром 0,25 мм (основа) и 0,16 мм (уток). Номинальное число проволок на 1 дм длины сетки равно 120 (основа) и 1300 (уток). Толщина сетки 0,58 мм, относительная пористость 42,6%, удельная поверхность 8,061 м²м⁻².

Использование носителя в виде металлической сетки обеспечивает, наряду с высокой активностью катализаторов, их высокие прочность и стойкость к вибрации и другим механическим воздействиям, теплостойкость, теплопроводность, низкое сопротивление потоку реагирующих газов, возможность быстрого или, при необходимости, предварительного резистивного разогрева катализатора до рабочей температуры, а также технологичность формирования катализаторных блоков.

6.1. Подготовка подложек и режимы формирования катализаторов

Подготовка подложек из нержавеющей стали перед формированием каталитических слоев включала химическое травление в 2M H₂SO₄ в течение 5 мин, химическое обезжиривание, промывку в дистиллированной воде и сушку.

Кроме того, часть подложек из сетки C-120 подвергались химикотермической обработке. Такая обработка включала в себя стадии: термодиффузионного алитирования либо цинкования; последующего выщелачивания внедренного металла; высокотемпературного либо ионно-плазменного оксидирования. Благодаря предварительной обработке достигается увеличение истинной рабочей поверхности носителя и формирование оксидно-шпинельных фаз, которые также характеризуются каталитической активностью.

При проведении процесса алитирования сетка помещалась в металлический с негерметично закрывающейся крышкой сосуд, содержащий необходимые для проведения процесса компоненты: одинаковые массовые количества порошка алюминия и его оксида и 1 мас. % хлорида аммония. Для предотвращения окисления сетки кислородом воздуха производилась засыпка алитирующей смеси восстановленным железом в количестве 5–10% от массы смеси. Сосуд помещался в предварительно нагретую до температуры алитирования печь, где выдерживался в течение 50–60 мин. После охлаждения сосуда до комнатной температуры алитированная сетка переносилась в колбу с 10%-ным раствором гидроксида натрия или калия, который кипятился примерно в течение часа (до прекращения выделения водорода). Аналогично проводился процесс цинкования.

При диффузионном насыщении стальной сетки алюминием в процессе алитирования в приповерхностном слое образуется ряд интерметаллических соединений:

$$xMe + yAl \rightarrow Me_xAl_v,$$
 (6.1)

где Ме – переходный металл, входящий в состав стали.

Далее соединения Me_xAl_y способны реагировать с раствором щелочи:

 $\operatorname{Me}_{x}\operatorname{Al}_{y} + 3y\operatorname{NaOH} + 3y\operatorname{HOH} \rightarrow x\operatorname{Me} + y\operatorname{Na}_{3}\operatorname{Al}(\operatorname{OH})_{6} + 1,5y\operatorname{H}_{2} \uparrow (6.2)$

При повышенной температуре (~150°С) аналогичный процесс идет в отсутствие щелочи:

$$\operatorname{Me}_{x}\operatorname{Al}_{y} + y\operatorname{HOH} \to x\operatorname{Me} + y\operatorname{Al}(\operatorname{OH})_{3} \leftarrow \frac{y}{2} \operatorname{H}_{2} \uparrow .$$
 (6.3)

Реакции (6.2) и (6.3) приводят к извлечению из сетки диффузионно-внедренного алюминия и, как следствие, к развитию ее поверхности. Так, анализ, выполненный по методу кривых заражения, показывает, что в результате такой обработки поверхность носителя возрастает с 23 см²/г до $3 \cdot 10^4$ см²/г, т. е. более чем на три порядка величины.

Определение оптимальных условий алитирования проведено с использованием метода полного факторного эксперимента. Исследовалась зависимость степени алитирования β сетки от следующих параметров: температуры процесса алитирования, времени алитирования и состава алитирующей шихты (в частности, концентрации хлорида аммония). Величина степени алитирования определялась по экспериментально измеренному объему водорода, выделившегося в соответствии с реакцией (6.2) или (6.3) при выщелачивании диффузионновнедренного алюминия. Из проведенного регрессионного анализа следует, что оптимальная степень алитирования по исследуемым параметрам $\beta \approx (3,6-4,7)\%$ соответствует температуре процесса около 800 °C, времени алитирования 30–60 мин и содержанию хлорида аммония в шихте около 1 мас. %. Скорость процесса алитирования уменьшается с понижением температуры и при температурах ниже 650 °C становится недостаточной. Повышение температуры свыше 800 °C приводит к деградации механических свойств сетки (к ее охрупчиванию).

После алитирования и выщелачивания поверхность сетки из нержавеющей стали приобретает способность к высокотемпературному окислению на воздухе. Процесс оксидирования проводился для формирования на поверхности носителя оксидно-шпинельных слоев, в состав которых, по данным рентгенофазового анализа, входят следующие соединения: Fe₃O₄, NiO, Cr₂O₃, FeCr₂O₄, NiFe₂O₄. Окисление на воздухе сетки-носителя, подвергнутой предварительному алитированию либо цинкованию и обработке щелочью, проводилось в течение 30 мин в интервале температур 680–800 °C. При более низких температурах оксидирование сетки не происходит. Формирование поверхностных оксидов при температурах, превышающих 800 °C, сопровождается, как и при алитировании, деградацией механических свойств сетки из нержавеющей стали. Неалитированная нержавеющая сталь термическому окислению в таких условиях вообще не подвергается.

Формируемый в таких условиях поверхностный слой оказывается рыхлым и может осыпаться при механических воздействиях. Для предотвращения указанного недостатка в серии опытов проводилось плазменное оксидирование поверхности алитированной сетки. При этом образцы сетки помещались в вакуумную камеру, объем которой откачивался до остаточного давления ~1 Па. К двум электродам вакуумной камеры, одним из которых являлась подложка с закрепленной сеткой, подавалась разность потенциалов U = 3 кВ. В остаточной атмосфере вакуумной камеры возбуждался тлеющий разряд. При этом поверхность носителя подвергалась воздействию ускоренных ионов кислорода, азота и др. Обработка поверхности носителя в плазме тлеющего разряда проводилась при силе тока 15 мА; обрабатывалась поочередно в течение 15 мин каждая из сторон сетки.

Ионно-лучевое формирование нанесенных катализаторов на основе нержавеющей стали осуществлялось с применением методов ионной имплантации и ионно-ассистируемого осаждения металлов. При формировании катализаторов на сетке C-120 ионно-лучевая обработка каждой из сторон сеточного носителя проводилась в два приема каждым из металлов поочередно.

Краткая характеристика режимов формирования части исследуемых катализаторов на основе сетки С-120 приведена в таблице.

Характеристика режимов формирования катализаторов на основе сетки С-120

№ образца	Металлы, введенные в состав катализатора	Предварительная обработка подложки	Интегральный поток атомов металла, см ⁻²
1	Pt	-	Pt: $1 \cdot 10^{17}$
2	Pt	Цинкование, выщелачивание цинка, термическое оксидирование	Pt: $5 \cdot 10^{16}$
3	Pt	Алитирование, выщелачивание алю- миния, термическое оксидирование	Pt: $5 \cdot 10^{16}$
4	Pt; Ce	_	Pt: $1 \cdot 10^{17}$; Ce: $5 \cdot 10^{16}$
5	Pt; Ce	Алитирование, выщелачивание алю- миния, термическое оксидирование	Pt: $5 \cdot 10^{16}$; Ce: $5 \cdot 10^{16}$
6	Pt; Ce	-	Pt: $3 \cdot 10^{16}$; Ce: $5 \cdot 10^{16}$
7	Pt; Ir, Ce	Оксидирование в плазме газового разряда в атмосфере воздуха	Pt: $1 \cdot 10^{17}$; Ir: $5 \cdot 10^{16}$; Ce: $5 \cdot 10^{16}$

6.2. Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Состав и структура формируемых катализаторов исследовались методом PCMA совместно с микроскопическим анализом на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV.

Результаты электронно-микроскопического исследования и РСМА поверхности части катализаторов, сформированных осаждением металлов на носители в виде сетки из нержавеющей стали, представлены на рис. 6.1–6.3. Характеристика образцов на основе сетки С-120 приведена в таблице; номера образцов на рис. 6.1–6.3 и в таблице совпадают.

В состав исследуемых катализаторов входят как осаждаемые металлы (платина, церий), так и металлы – компоненты стали (железо, хром, никель, титан), а также углерод и кислород. Для образцов, подвергнутых предварительной химико-термической обработке (алитированию либо цинкованию), характерно наличие алюминия либо цинка, а также отшелушивание поверхности (рис. 6.2).

Методом РСМА установлено также, что атомы осаждаемых в режиме ионного ассистирования элементов, входящие в состав катализаторов, распределены по поверхности так же, как и на сплошных подложках, практически равномерно (рис. 6.1–6.3). В то же время имеет место осаждение на поверхности из дугового разряда источника капель металла размером порядка нескольких микрометров.



Рис. 6.1. Электронно-микроскопические снимки (a, δ, e) участка катализатора Рt, Ce/C-120 (образец № 4) и распределение элементов: e – железа; d – никеля; e – хрома; \mathcal{H} – платины; 3 – церия



Рис. 6.2. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*, *в*, *г*) участка катализатора Pt, Ce/C-120 (образец № 5) и распределение элементов: *д* – железа; *e* – хрома; *ж* – платины; *з* – церия









Рис. 6.3. Электронно-микроскопические снимки $(a, \delta, e, c, \partial)$ участка катализатора Pt, Ce/C-120 (образец № 6) и распределение элементов: e – железа; \mathcal{H} – платины; 3 – хрома

6.3. Электрокаталитические свойства в процессах выделения водорода и окисления метанола

Результаты исследований активности электрокатализаторов на основе сетки C-120 из нержавеющей стали, сформированных имплантацией ионов металлов (платины, иридия, церия), в процессе выделения водорода представлены в виде поляризационных кривых на рис. 6.4. Характеристика электродов на основе сетки C-120 с кратким описанием предварительной обработки поверхности и состава формируемых слоев приведена в таблице (с. 200); номера образцов на рис. 6.4 и в таблице совпадают.



Рис. 6.4. Кривые катодной поляризации в 0,5М H_2SO_4 электрокатализаторов, сформированных на основе сетки C-120 имплантацией ионов металлов: $I - Pt: 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}; 2 - Pt: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}; 3 - Pt: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}; 4 - Pt: 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}, Ce: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}; 5 - Pt: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}, Ce: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}; 6 - Pt: 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}, Ce: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}; 7 - Pt: 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}, Ir: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}, Ce: 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2};$

Все исследованные электроды обнаруживают достаточно высокую активность в процессе электрохимического выделения водорода из 0,5М раствора серной кислоты. Активность исследуемых электродов зависит от состава рабочего слоя; причем обнаруживается важная роль введения в состав покрытия наряду с платиной редкоземельного металла, в частности церия.

Так, сравнение поляризационных кривых электродов 3 и 5 (рис. 6.4), каталитические слои на которых сформированы после насыщения поверхности сетки алюминием с последующим выщелачиванием алюминия и термическим оксидированием, показывает, что дополнительное к платине введение церия приводит к значительному повышению активности. Аналогичные результаты получены и для электродов 1 и 6, слои на которых сформированы имплантацией ионов платины (электрод 1) и платины и церия (электрод 6) без предварительной обработки сеточного носителя.

Для электродов 2, 3 и 5, поверхность которых подвергалась диффузионному насыщению цинком или алюминием, характерны значительные токи в области небольших значений катодного потенциала, что может быть связано с вкладом в измеряемые значения силы анодного тока, обусловленного химическим окислением этих металлов.

В процессе катодной поляризации электродов на основе нержавеющей стали также имеет место значительное наводораживание их поверхности. На поляризационных кривых это проявляется в процессе сканирования потенциала электрода в анодном направлении после поляризации электрода в катодную область (рис. 6.5).



Рис. 6.5. Участки поляризационных кривых, обусловленные окислением водорода, адсорбированного на поверхности электродов на основе сетки C-120 при катодной поляризации. $I - Pt: 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, Ce: $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (образец 4); $2 - Pt: 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, Ir: $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, Ce: $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (образец 7); $3 - Pt: 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, Ce: $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (образец 6)

Процесс наводораживания является характерным для железа и стали. Введение платины в приповерхностный слой электрода способствует усилению процесса наводораживания. Вследствие высокой энергии связи Рt–Н поверхность, содержащая частицы платины, заполняется при катодной поляризации адсорбированными атомами водорода, которые затем диффундируют в подложку.

Электрод 7 (см. таблицу на с. 200), активный слой которого сформирован поочередной имплантацией ионов платины, иридия и церия, проявляет активность и в процессе окисления метанола (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Циклические вольтамперограммы электрокатализатора на основе сетки C-120, сформированного имплантацией ионов платины, иридия и церия, полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала

Электроды на основе пластины из нержавеющей стали с каталитическими слоями, полученными ионно-ассистируемым осаждением платины, активность в процессе окисления метанола проявляют лишь после термической обработки в инертной атмосфере при температурах 200–250 °C в течение 1 ч (рис. 6.7, 6.8).



Рис. 6.7. Циклические вольтамперограммы электрода на основе нержавеющей стали с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины, полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ после отжига электрода в токе азота при 200 °C



Рис. 6.8. Циклические вольтамперограммы электрода на основе нержавеющей стали с поверхностным слоем, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины, полученные в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ после отжига электрода в токе азота при 250 °C

6.4. Каталитические свойства в реакциях, протекающих в газовой фазе

Активность катализаторов на основе сетки C-120 из нержавеющей стали изучена на примере реакций нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, а именно в реакциях каталитического окисления СО (1.18) и неселективного каталитического восстановления NO (1.19), а также в реакции окисления водорода (1.20).

Результаты хроматографических исследований катализаторов, приготовленных на основе сетки C-120 с применением имплантации ионов платины, иридия и церия, представлены на рис. 6.9, 6.10 в виде зависимостей эффективной константы скорости соответствующей каталитической реакции от температуры.



Рис. 6.9. Активность катализаторов, сформированных на стальной сетке, в реакции $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$:

1 – сетка алитированная, подвергнутая термическому окислению;

2 - сетка алитированная, оксидированная в плазме с Pt, Ir-слоем;

3 - сетка цинкованная, оксидированная в плазме с Pt, Ir, Ce-слоем

В поверхностном слое стальной сетки при ее предварительной химико-термической обработке, включающей алитирование, выщелачивание и оксидирование, формируются оксидно-шпинельные фазы, также обладающие каталитической активностью. Анализ показывает, что активность такого катализатора без платиносодержащего слоя в реакции окисления СО достигает сравнительно высоких значений лишь при температурах, превышающих 400 °С (рис. 6.9, зависимость 1). Ионно-лучевая обработка приводит к существенному повышению активности катализатора в реакции окисления СО. Так, на катализаторе, сформированном на основе сетки, подвергнутой алитированию, выщелачиванию и оксидированию в плазме, имплантацией ионов платины и иридия (катализатор Pt, Ir/CAOП), реакция начинается при 190 °C, ее скорость возрастает с температурой, и стопроцентная степень превращения достигается при 380–400 °C (рис. 6.9, зависимость 2).

Проведена также серия испытаний катализаторов, приготовленных на основе сетки из нержавеющей стали путем алитирования либо цинкования, выщелачивания, оксидирования и имплантации ионов платины, иридия и церия. Такой выбор комбинации ионов обусловлен тем, что во многих исследованиях отмечается положительная роль церия. Полученные данные показывают, что дополнительная имплантация ионов церия приводит к снижению удельной активности катализаторов (рис. 6.9, зависимость 3).

Катализатор Pt, Ir/CAOП проявляет активность и в реакции (1.19) взаимодействия CO и NO (рис. 6.10, зависимость *1*). Дополнительная имплантация ионов церия приводит к некоторому снижению удельной активности катализаторов (рис. 6.10, зависимости 2, 3).



Рис. 6.10. Активность катализаторов, сформированных на стальной сетке, в реакции $CO + NO = CO_2 + \frac{1}{2}N_2$:

I – сетка алитированная, оксидированная в плазме с Pt,Ir-слоем;

2 – сетка алитированная, оксидированная в плазме с Pt,Ir,Ce-слоем;

3 - сетка цинкованная, оксидированная в плазме с Pt,Ir,Ce-слоем

На рис. 6.11 представлены экспериментальные зависимости степени α окисления водорода (реакция (1.20)) от линейной скорости парогазовой смеси, приведенной к температуре и давлению в реакторе, на катализаторах, также сформированных на стальной сетке С-120. Катализаторы приготовлены имплантацией платины при различных интегральных потоках.



Рис. 6.11. Зависимость степени окисления водорода от скорости парогазового потока на сетке из платины (*I* – Pt) и исследуемых катализаторах: 2 - C/Pt, $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 3 - CA/Pt, $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 - CA/Pt, $3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 5 - CA/Pt, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 6 - CAOT/Pt, $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Катализаторы на основе сетки C-120 устойчиво работают в условиях высоких давлений паров воды и скоростей парогазовых потоков. Их активность выше активности платиновой сетки (рис. 6.11, зависимость 1), возрастает с дозой ионов и зависит от предварительной химико-термической обработки сетки-носителя. Активность катализатора, полученного имплантацией ионов платины в носитель, не подвергавшийся алитированию (рис. 6.11, зависимость 2), незначительна. Наибольшей активностью характеризуются катализаторы, сформированные методом ионной имплантации на носителях с предварительно развитой поверхностью (рис. 6.11, зависимости 4, 5, 6).

Таким образом, применение ионно-лучевого легирования в сочетании с предварительной химико-термической обработкой носителя на основе нержавеющей стали обеспечивает формирование активных катализаторов как электрохимических реакций, так и реакций, протекающих в газовой фазе.

Глава 7 ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Никель является устойчивым к коррозии металлом, не растворяется в кислотах, за исключением концентрированной HNO₃, не реагирует со щелочами. Широко применяется в защитных металлических покрытиях и катализаторах. Кроме того, никель характеризуется хорошими механическими свойствами. Плотность металла при 298 К равна $8,902 \cdot 10^3$ кг/м³, удельное электрическое сопротивление $6,84 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

В качестве носителей электрокатализаторов использованы никелевая фольга и пористый ячеистый никель с размерами ячеек ~3 мм. Активные слои на поверхности носителей формировались легированием ионами платины и иридия методами ионной имплантации и ионно-ассистируемого осаждения.

В таблице приведена краткая характеристика исследуемых электрокатализаторов, сформированных на основе ячеистого никеля.

Обо- значе- ние	Легирующие металлы	Слоевое содержание легирующих металлов, атом/см ²	Метод ионно-лучевого легирования
Pt/Ni 1	Pt	$3,5 \cdot 10^{15}$ (Pt)	Ионно-ассистируемое осаждение
Pt/Ni 2	Pt	$1,0 \cdot 10^{15}$ (Pt)	Ионно-ассистируемое осаждение
Pt/Ni	Pt	$0,8 \cdot 10^{15}$ (Pt)	Ионная имплантация
Pt/Ni 3	Pt	$3,7 \cdot 10^{16}$ (Pt)	Ионно-ассистируемое осаждение
Pt,Ir/Ni	Pt, Ir	$3,5 \cdot 10^{15} (Pt), 1,1 \cdot 10^{15} (Ir)$	Ионно-ассистируемое осаждение (Pt), Ионная имплантация (Ir)

Xa	рактер	истика	элект	роката	лизато	ров на	основе	ячеистого	никеля

7.1. Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Структура и состав формируемых на основе никеля каталитических слоев исследованы методами СЭМ и РСМА. На рис. 7.1 представлены результаты исследований слоя, сформированного ионноассистируемым осаждением платины на никелевую фольгу.



Рис. 7.1. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*, *в*) участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на никель при среднем значении плотности ионного тока 0,5–1 мкА/см², и распределение никеля (*г*), платины (*д*) и кислорода (*е*) по поверхности

Так же как и при формировании каталитических слоев на подложках из других материалов, структура слоя практически повторяет структуру подложки (рис. 7.1). На поверхности также присутствуют капли осаждаемого металла. В составе слоя, полученного осаждением платины в режиме низких значений плотности тока ассистирующих ионов, содержится значительное количество кислорода (рис. 7.1, *e*). За исключением капельной фазы компоненты слоя распределены по поверхности равномерно.

Проведена также серия экспериментов по осаждению каталитических металлов на никелевую подложку, на которой предварительно сформирован слой углеродных нанотрубок. На рис. 7.2 представлен микроснимок с увеличением ×10 000 каталитического слоя, полученного ионно-ассистируемым осаждением платины.

Микроснимки участка этого же слоя при меньшем увеличении и карты распределения компонентов слоя приведены на рис. 7.3.



Рис. 7.2. Электронно-микроскопический снимок участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на никель с предварительно осажденными углеродными нанотрубками



Рис. 7.3. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *δ*) участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на никель с предварительно осажденными углеродными нанотрубками при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см², и распределение никеля (*в*), углерода (*г*), кислорода (*д*) и платины (*е*) по поверхности

Анализ экспериментальных данных (рис. 7.3) подтверждает информацию о структуре сформированного слоя, воспроизводящей структуру подложки, о равномерности распределения компонентов слоя по поверхности и наличии капельной фазы. При осаждении металла в интенсивном режиме ионного ассистирования существенно уменьшено содержание в слое кислорода (ср. рис. 7.1, *е* и рис. 7.3, *д*).

7.2. Электрокаталитические свойства в процессе окисления метанола

Результаты исследований каталитической активности слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением иридия и платины на никелевую фольгу с предварительно осажденными углеродными нанотрубками, представлены на рис. 7.4.



Рис. 7.4. Циклические вольтамперограммы электрода на основе никеля с осажденным слоем углеродных нанотрубок и каталитическим слоем, сформированным ионно-ассистируемым иридия и платины, полученные в растворах: *1* – 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄: *2* – 0.5M H₂SO₄

Циклические вольтамперограммы исследуемого электрода сняты в сернокислом растворе, в котором никель подвергается химическому растворению. В растворе серной кислоты проявляются только пики тока, обусловленные десорбцией водорода на осажденной платине вблизи потенциала -0,2 В и активным окислением никелевой подложки в области потенциалов $\sim 0,0 \div 0,4$ В на анодной катодной ветвях вольтамперограммы (рис. 7.4, кривая 2). В растворе, содержащем метанол (рис. 7.4, кривая 1), наряду с пиками тока, характерными для вольтамперограммы в растворе 0,5М H_2SO_4 , появляется пик тока анодного окисления метанола в интервале потенциалов $U \approx 0,5-0,8$ В.

Свойства электрокатализаторов, сформированных на основе ячеистого никеля, в процессе окисления метанола изучены в щелочном растворе 1М CH₃OH + 2M NaOH [222]. Обозначения и краткая характеристика исследуемых электрокатализаторов приведены в таблице (с. 211). При формировании электрокаталитических слоев на никеле принималось во внимание, что катализатор электрохимического окисления метанола наряду с каталитическим металлом (платиной) должен содержать компонент, активирующий воду, и роль промотора активации воды может играть никелевая подложка.

Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в щелочном растворе приведена на рис. 1.6. Диапазон потенциалов, в которых наблюдается максимум тока окисления метанола в щелочной среде, лежит в области значений $U \approx -0.5-(-0.1)$ В. На катодной ветви вольтамперограммы также проявляется максимум тока окисления метанола. Этот максимум менее интенсивный и смещен в катодном направлении $(U \approx -0.5-(-0.3)$ В) по сравнению с максимумом, наблюдающимся при анодном сканировании потенциала (см. рис. 1.6).

На рис. 7.5–7.8 представлены циклические вольтамперограммы электродов на основе ячеистого никеля с электрокаталитическими слоями, сформированными методами ионно-лучевого легирования.



 Рис. 7.5. Циклические вольтамперограммы платинового электрода (Pt) и электродов на основе ячеистого никеля с электрокаталитическими слоями, сформированными осаждением платины, платины и иридия, снятые в растворе
1M CH₃OH + 2M NaOH при скорости развертки потенциала 100 мB/с


 Рис. 7.6. Циклические вольтамперограммы платинового электрода (Pt) и электродов на основе ячеистого никеля с электрокаталитическими слоями, сформированными осаждением платины, платины и иридия, снятые в растворе
 1M CH₃OH + 2M NaOH при скорости развертки потенциала 20 мB/с



 Рис. 7.7. Циклические вольтамперограммы платинового электрода (Pt) и электродов на основе ячеистого никеля
 с электрокаталитическими слоями, сформированными осаждением платины, платины и иридия, снятые в растворе
 1M CH₃OH + 2M NaOH при скорости развертки потенциала 50 мB/с



Рис. 7.8. Циклические вольтамперограммы платинового электрода (Pt) и электродов на основе ячеистого никеля с электрокаталитическими слоями, сформированными осаждением платины, платины и иридия, снятые в растворе 1M CH₃OH + 2M NaOH при скорости развертки потенциала 200 мB/с

Первые измерения проводились при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (рис. 7.5); затем снимались вольтамперограммы при других скоростях развертки потенциала. На первых циклах для большинства электродов пик тока окисления метанола или отсутствовал, или был слабо выраженным; но после нескольких циклов вольтамперограммы становились воспроизводимыми. Циклические вольтамперограммы электродов Pt/Ni 1, Pt/Ni 2, Pt/Ni и Pt, Ir/Ni (см. таблицу на с. 211) имеют практически одинаковый вид и сходны с циклическими вольтамперограммами платинового электрода, что является свидетельством сходства механизмов электрохимических процессов на всех электродах. Электрокаталитическая активность этих электродов в процессе окисления метанола сравнима с активностью платины. В отличие от платины на циклических вольтамперограммах электродов на основе ячеистого никеля имеет место рост тока при потенциале $U \approx 0.3$ В. При скоростях развертки, меньших 20 мВ/с, пик тока окисления метанола на анодной ветви вольтамперограмм по мере циклирования уменьшается.

Циклические вольтамперограммы электрода Pt/Ni 3, содержание платины в составе активного слоя которого на порядок выше (см. таблицу на с. 211), существенно отличаются от вольтамперограмм платины и других электродов на основе ячеистого никеля [222].

На анодной ветви проявляются два максимума тока (рис. 7.5-7.8). Возможно, что первый, более катодный максимум соответствует окислению метанола, а второй, более анодный, - адсорбции кислорода. На катодной ветви вольтамперограммы проявляются также два максимума тока. Первый, более анодный максимум, при потенциалах U≈-0,4-(-0,2) В можно связать с восстановлением кислорода. Второй, более катодный максимум лежит в области потенциалов -1.0-(-0,7) В. По положению максимума его можно связать с адсорбцией водорода. Однако против этого предположения свидетельствуют большие значения токов, соответствующих этому максимуму, и отсутствие или незначительность максимумов десорбции водорода. Катодные максимумы наиболее четко проявляются при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. При более низких скоростях эти максимумы уменьшаются, а при более высоких сливаются с фоном. Фоновые токи возрастают с увеличением скорости развертки потенциала. Возможно, это связано с большой емкостью электродов на основе ячеистого никеля вследствие высокой развитости их поверхности. С увеличением скорости развертки второй максимум тока уменьшается и при 1000 мВ/с уже не проявляется. Кроме того, можно отметить, что с увеличением скорости развертки увеличивается интенсивность адсорбции водорода. Так, при скорости развертки 10 000 мВ/с на анодной ветви перед максимумом тока окисления метанола наблюдаются два четко выраженных максимума тока окисления адсорбированного водорода, при 1000 мВ/с один максимум, а при 100 мВ/с ток окисления адсорбированного водорода почти не проявляется. С увеличением скорости развертки усиливается также и адсорбция кислорода, что проявляется в увеличении максимума тока восстановления адсорбированного кислорода на катодных ветвях кривых. Так, при скоростях развертки 20 и 100 мВ/с максимум тока восстановления адсорбированного кислорода практически не проявляется, при 1000 мВ/с наблюдается четкий максимум, который при 10 000 мВ/с увеличивается.

Активность электрода Pt/Ni 3 примерно на порядок выше активности платины и других электродов, сформированных на основе ячеистого никеля.

Глава 8. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВИНЦА

Свинец относится к металлам с малой химической активностью. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой, но устойчив к действию кислорода и воды, а также многих химически агрессивных веществ. Свинец не взаимодействует непосредственно с водородом и азотом. Разбавленная соляная и 80%-ная серная кислоты взаимодействуют со свинцом только с поверхности с образованием защитных пленок из труднорастворимых в кислотах солей $PbCl_2$ и $PbSO_4$. Слабо взаимодействуют с металлом плавиковая и концентрированная азотная кислоты. Удельное электрическое сопротивление свинца при 293 К равно 20,648 \cdot 10⁻⁸ Ом⁻м.

Таким образом, свинец, или с учетом наличия на поверхности оксидной пленки оксид свинца, является инертным материалом и может рассматриваться как основа электрокатализатора. Нами проведены экспериментальные исследования по ионно-лучевому модифицированию электрокаталитических свойств свинца.

Перед формированием слоев поверхность свинцовых пластин толщиной ~0,5 мм подвергалась обезжириванию посредством промывки в этаноле. Осуществлялось ионно-ассистируемое осаждение на свинцовые подложки платины и никеля в режиме, характеризуемом средним значением плотности ионного тока 0,5–1 мкA/см².

8.1. Элементный состав и распределение элементов в каталитических слоях

Элементный состав и структура каталитических слоев, сформированных на свинце ионно-ассистируемым осаждением переходных металлов, исследованы методами СЭМ и РСМА.

Примеры полученных экспериментальных данных приведены на рис. 8.1, 8.2. Каталитические слои, сформированные на свинце ионноассистируемым осаждением платины, а также платины и никеля при среднем значении плотности ионного тока 0,5-1 мкА/см², не изменяют структуру поверхности подложки (рис. 8.1, *a*, *б*, рис. 8.2, *a*). В состав слоев входят осаждаемые металлы, свинец, а также углерод и кислород. Причем содержание кислорода и углерода значительно, что обусловлено как наличием оксидной пленки на исходной поверхности подложки, так и их вхождением в состав формируемых слоев при низкоинтенсивном режиме ионно-лучевой обработки. Как и при формировании слоев на других материалах, атомы элементов, входящих в состав слоев, сформированных на свинце, распределены равномерно по поверхности. Также на поверхности имеются включения осаждаемых металлов, образованные путем осаждения капель металла из дугового источника.





Рис. 8.1. Электронно-микроскопические снимки (*a*, *б*) участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на свинец, и распределение свинца (*в*), платины (*г*), углерода (*д*) и кислорода (*е*) по поверхности участка



Рис. 8.2. Электронно-микроскопический снимок участка каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и никеля на свинец (*a*), и распределение свинца (б), платины (в), никеля (г), углерода (d) и кислорода (e) по поверхности участка

8.2. Электрокаталитические свойства в процессе окисления метанола

Активность электрокатализаторов, сформированных на основе свинца, исследована методом ЦВА в реакции электрохимического окисления метанола.

Форма циклической вольтамперограммы электрода на основе свинца с каталитическим слоем, сформированным осаждением платины, сходна с вольтамперограммой платинового электрода (рис. 8.3).



Рис. 8.3. Циклические вольтамперограммы платинового электрода (Pt) и электрода на основе свинца с электрокаталитическим слоем, сформированным осаждением платины, снятые в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ при скорости развертки потенциала 50 мB/c

Максимумы тока, соответствующие окислению метанола, отчетливо проявляются как на анодном, так и на катодном участках вольтамперограмм. При катодной развертке потенциала поверхность электрокатализатора восстанавливается при потенциале $U \approx 0,6$ В, что несколько раньше, чем восстановление поверхности платинового электрода. Электрокаталитическая активность в процессе электрохимического окисления метанола электрода на основе свинца сравнима с активностью платинового электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы широко применяются в химической промышленности, в процессах нейтрализации вредных выбросов в окружающую среду, а также в качестве электродов в электролизерах и химических источниках тока.

Каталитические процессы, протекающие на поверхности гетерогенного катализатора или на границе раздела твердого тела и реагирующих веществ, находящихся в газообразном либо жидком состояниях, осуществляются через образование промежуточных поверхностных химических соединений нестехиометрического состава и являются сложными многостадийными. При этом важную роль играют структура и состав поверхности катализатора. Ионно-лучевая обработка, представляющая собой неравновесный метод введения атомов каталитического металла в тонкий приповерхностный слой материала, является одним из методов формирования нанесенных гетерогенных катализаторов, обладающим рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами их приготовления. В силу сложности каталитических процессов механизмы действия катализаторов до сих пор до конца не выяснены, и поэтому при разработке катализаторов, подборе их состава используются во многом эмпирические подходы. По словам автора работы [223], «в области гетерогенного катализа создание удачного промышленного катализатора остается скорее искусством, чем наукой, несмотря на многие успехи, достигнутые в исследовании поверхности катализаторов».

В настоящей монографии представлены результаты систематических исследований гетерогенных катализаторов, формируемых на основе углеродных и металлических носителей с применением пучков ускоренных ионов металлов.

Разработаны способы и оборудование легирования поверхности функциональных материалов ускоренными ионами металлов. Ионнолучевое формирование нанесенных катализаторов осуществлялось путем легирования поверхности материалов, используемых в качестве носителей, ионами металлов двумя методами: методом ионной имплантации с применением ускорительной установки ионного легирования с электроискровым ионным источником; методом ионноассистируемого осаждения (IBAD) металлов с применением установки ионно-лучевой обработки с электродуговым ионным источником. Отличительной особенностью предложенного метода ионноассистируемого осаждения металлов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Ионноассистируемое осаждение каталитических слоев проводилось в двух основных режимах, отличающихся скоростью процесса, косвенной характеристикой которой является среднее значение плотности ионного тока. При низкоскоростном режиме среднее значение плотности ионного тока составляло 0,5–1 мкА/см², и поэтому для достижения определенного потока осаждаемых частиц требуется более продолжительное время. При более высокоскоростном режиме осаждения среднее значение плотности ионного тока составляло 4–5 мкА/см².

В качестве носителей электрокатализаторов – электродов электрохимических устройств выбраны углеродные материалы: стеклоуглерод и графит; вентильные металлы – алюминий, титан, тантал, а также никель, свинец и нержавеющая сталь; электрокатализаторы мембранно-электродных блоков топливных элементов с твердополимерным мембранным электролитом формировались на основе углеродной бумаги AVCarbTM Carbon Fiber Paper P50. Нержавеющая сталь использована в качестве носителя катализаторов химических реакций, протекающих в газовой фазе, и электрокатализаторов также в виде металлической сетки.

При формировании катализаторов осуществлялось ионно-лучевое нанесение на подложки-носители металлов платиновой группы (платины, иридия, палладия), а также этих металлов в сочетании с другими *d*-и *f*-переходными металлами и некоторыми *p*-металлами.

Электронографическими и электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что формируемые ионно-лучевыми методами каталитические слои в подавляющем большинстве случаев имеют аморфную атомную структуру, что существенно затрудняет определение их фазового состава; микроструктура легированных слоев практически повторяет структуру поверхности подложки, т. е. ионно-лучевое легирование не приводит к существенному изменению структуры поверхности.

Методами РОР, РФС и РСМА установлено, что в состав исследуемых слоев входят легирующие металлы, материал подложки и технологические примеси, в основном кислород. Наличие кислорода обусловлено его вхождением в состав оксидного слоя на исходной поверхности металлических подложек, ионизацией и внедрением молекул из остаточной атмосферы рабочей камеры при ионно-лучевой обработке поверхности, а также сорбционными процессами. В составе каталитических слоев обнаруживаются также примеси углерода и водорода. При моделировании полученных экспериментально спектров РОР ионов ⁴Не от слоев, сформированных ионно-ассистируемом осаждением металлов в низкоскоростном режиме (при среднем значении плотности ионного тока 0,5-1 мкА/см²), обнаружено, что удовлетворительного совпадения модельного спектра с экспериментальным удается достичь только при учете наличия в составе исследуемого слоя водорода, который не идентифицируется методом РОР. Водород входит в состав формируемых слоев наряду с углеродом также из остаточной атмосферы рабочей камеры, в которой присутствует летучая углеводородная фракция рабочей жидкости паромасляного диффузионного насоса. Причем ионно-ассистируемое осаждение металлов в менее интенсивном режиме ионного ассистирования требует большей продолжительности процесса, что приводит к существенному распылению поверхности и к увеличению содержания технологических примесей: кислорода, углерода и водорода. При откачке рабочей камеры диффузионным насосом с кремнийорганической рабочей жидкостью в составе каталитического слоя обнаруживается некоторое количество кремния.

Спектрометрией РОР установлено, что слоевое содержание атомов каталитических металлов в формируемых поверхностных слоях составляет ~ 10^{16} см⁻², концентрация атомов металлов в максимуме распределения – от единиц до десятков атомных процентов, толщина металлсодержащих слоев составляет в зависимости от режима формирования ~30-300 нм.

За счет введения в состав легируемой поверхности значительных количеств кислорода, а также других технологических примесей при ионно-ассистируемом осаждении металлов на поверхности подложек формируются многокомпонентные слои. Причем имеет место интенсивное перемешивание компонентов формируемого слоя. При последовательном осаждении двух или более металлов слои, в состав которых входят осажденные металлы, чередуются с плавным переходом от слоя к слою.

Методом PCMA установлено, что атомы элементов, входящих в состав формируемых слоев, распределены по поверхности практически равномерно; кроме того, из дугового разряда источника осаждаются капли металла диаметром порядка нескольких микрометров, покрывающие менее 1% площади.

Особенности электронной структуры атомов элементов, входящих в состав формируемых слоев, исследованы методами ЦВА и РФС. Исследованиями электронной структуры атомов *d*-переходных металлов, внедренных в углеродную матрицу (стеклоуглерод) методом ионной имплантации, установлено, что имплантированные атомы металлов находятся в метастабильных состояниях, характеризующихся высокой степенью незаполненности валентных электронных уровней. Степень незаселенности электронных состояний имплантированных атомов выше, чем в кристаллах металлов, а также в карбидах и других известных системах, включающих переходный металл и углерод. Обнаружен диффузионный переход таких систем в равновесное состояние. Показано, что формирование метастабильных состояний атомов переходных металлов, отличающихся высокой степенью незаселенности валентных электронных уровней, связано с делокализацией *d*-электронов, обусловленной сильным взаимодействием атомных потенциалов нерастворимой примеси и матрицы.

Исследования методом РФС особенностей электронной структуры слоев, сформированных на углеродных подложках методом ионно-ассистируемого осаждения металлов, показали, что атомы элементов, входящих в состав анализируемого слоя (осажденных металлов, углерода и кислорода), находятся в нескольких валентных состояниях. Причем интенсивность компонентов разложения спектральных линий, а следовательно, и относительное содержание атомов в этих состояниях изменяются по мере ионного травления поверхности, т. е. с глубиной. Например, атомы платины в составе каталитического слоя, сформированного на стеклоуглероде ионноассистируемым осаждением металла, находятся в трех различных валентных состояниях, которые с использованием справочных данных [214] для спектральной линии Pt4f_{7/2} в каталитическом слое после ионного травления можно идентифицировать как металлическое состояние платины ($E_{\rm B} = 70,6$ эВ), платина с хемосорбированным кислородом ($E_{\rm B} = 71,5$ эВ), платина в составе оксида РtO ($E_{\rm B} = 72,6$ эВ). На поверхности исследуемого слоя, до травления, атомы платины находятся в трех валентных состояниях, однако наименьшей степенью окисления характеризуются атомы с адсорбированным кислородом ($E_{\rm B} = 71,2$ эВ); платина в металлическом состоянии не обнаруживается.

Установлено, что электронная структура поверхности зависит от природы легирующего металла, матрицы-носителя, от сочетания металлов при двухэлементной ионной обработке, а также от метода легирования и режима ионно-лучевой обработки. При модифицировании поверхности носителей ионами двух различных элементов отчетливо проявляется взаимовлияние имплантированных металлов. На основании экспериментальных данных можно заключить, что между атомами элементов, входящих в состав формируемых каталитических слоев, имеет место электронное взаимодействие, обусловленное как образованием химических связей между атомами, так и делокализацией валентных электронов атомов металлов в кристаллическом поле углеродной матрицы.

Полученные данные об элементном составе каталитических слоев, сформированных методами ионной имплантации и ионноассистируемого осаждения в предложенном режиме, и об особенностях электронной структуры атомов, входящих в состав слоев, свидетельствуют о многообразии и сложности электронных процессов, имеющих место при формировании катализаторов в неравновесных условиях ионного легирования.

Активность формируемых катализаторов исследована в следующих каталитических процессах: электрохимического выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов; электрохимического окисления органических топлив – метанола и этанола; нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания – оксида углерода СО и оксидов азота NO_x; окисления водорода гремучей смеси в ее потоке с водяным паром. Электрохимические процессы выделения водорода и кислорода представляют особый интерес в связи с проблемой получения путем электролиза водных растворов водорода – перспективного энергоносителя. Процессы электрохимического окисления органических топлив, к числу которых относятся метанол и этанол, лежат в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов – перспективных химических источников тока.

Активность катализаторов зависит от их состава. Высокая каталитическая активность достигается при введении в формируемые поверхностные слои платины и металлов платиновой группы (палладия, иридия) как индивидуально, так и в сочетании с другими металлами.

Так, активность электрокатализаторов, сформированных на основе углеродных носителей и титана в процессе выделения водорода и модифицированных титановых электродов в процессе выделения кислорода сравнима с активностью платины.

Электрокаталитическая активность, в несколько раз превышающая активность платины, достигнута в реакции электрохимического окисления спиртов на электродах, сформированных ионноассистируемым осаждением активных металлов на металлические носители. Установлено, что механизм электрохимического окисления органических спиртов на электродах с формируемыми активными слоями сходен с механизмом процесса, протекающего на платине.

Активность исследуемых электрокатализаторов существенно зависит от концентрации платины на поверхности, что, в свою очередь, определяется режимом ионно-ассистируемого осаждения. Так, активность электрокатализаторов на основе вентильных металлов – алюминия, титана, тантала, сформированных в высокоскоростном режиме осаждения (при среднем значении плотности ионного тока 4– 5 мкА/см²), в процессах окисления метанола и этанола в десятки раз выше активности платинового электрода. Причем такие электрокатализаторы отличаются высокой стабильностью свойств.

Для достижения активности в процессах окисления метанола и этанола электрокатализаторов мембранно-электродных блоков топливных элементов с твердополимерным мембранным электролитом на основе углеродной бумаги AVCarb™ Carbon Fiber Paper P50 потребовалась их термическая обработка в определенном температурном интервале в инертной атмосфере. Аналогичный прием необходим для достижения активности электродов на основе нержавеющей стали.

Содержание платины в формируемых активных слоях составляет около 0,01 мг/см², что примерно от 50 до 500 раз меньше, чем в аналогичных зарубежных электрокатализаторах.

На основе сетки C-120 из нержавеющей стали 12X18Н9Т методом ионной имплантации сформированы катализаторы химических реакций нейтрализации вредных компонентов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, а именно каталитического окисления CO и неселективного каталитического восстановления NO, а также реакции окисления водорода в потоке его смеси с кислородом и водяным паром. Сеточный носитель при этом подвергался предварительной химико-термической обработке с целью развития поверхности и формирования оксидно-шпинельных фаз, которые также характеризуются каталитической активностью.

Выполненные комплексные исследования свидетельствуют о высокой эффективности применения ионного легирования для формирования гетерогенных катализаторов, перспективных к применению в качестве анодов низкотемпературных топливных элементов с прямым окислением спиртов, электродов электролизеров разложения водных растворов на водород и кислород, а также в процессах нейтрализации вредных компонентов отходящих газов. Предложены ресурсосберегающие методы ионного легирования поверхности инертных носителей, обеспечивающие введение в приповерхностный слой подложки микроколичеств легирующей примеси на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях и формирование каталитических слоев толщиной порядка 100 нм с прочной адгезией и низким содержанием активирующих металлов; оптимизированы режимы их осуществления.

Разработаны научные и физико-технологические основы ионнолучевого формирования гетерогенных катализаторов. Процесс формирования активной поверхности может включать следующие технологические приемы: рациональный выбор системы «каталитический металл – носитель»; предварительная подготовка или, при необходимости, химико-термическая обработка поверхности носителя; ионнолучевое легирование поверхности носителя в соответствующем режиме; при необходимости последующая физико-химическая либо термическая обработка, соотношение между которыми может варьироваться в зависимости от типа и назначения катализатора.

литература

1. Lindhard, J. Range concepts and heavy ion ranges. Notes on Atomic Collisions, II / J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiøtt // Mat.-Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. – 1963. – Vol. 33, No. 14. – P. 1–42.

2. Brice, D. K. Ion implantation range and energy deposition distributions / D. K. Brice. – New York: Plenum Press, 1975. – Vol. 1: High Energies. – 352 p.

3. Winterbon, K. B. Ion implantation range and energy deposition distributions / K. B. Winterbon. – New York: Plenum Press, 1975. – Vol. 2: Low Energies. – 341 p.

4. Кумахов, М. А. Энергетические потери и пробеги ионов в твердых телах / М. А. Кумахов, Ф. Ф. Комаров. – Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1979. – 320 с.

5. Пранявичюс, Л. Модификация свойств твердых тел ионными пучками / Л. Пранявичюс, Ю. Дудонис. – Вильнюс: Мокслас, 1980. – 242 с.

6. Formation of metastable alloy films in the Ni-Mo binary system by ion-beam-assisted deposition / B. Zhao [et al.] // Appl. Phys. A: Materials Science and Processing. – 2003. – Vol. 77, No. 3–4. – P. 523–528.

7. Metastable phases formation in Cu–Nb films by ion-beam-assisted deposition / F. Zeng [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. -2001. - Vol. 183. - P. 311-317.

8. Irradiation induced alloying and formation of amorphous films in Co–Mo system during ion beam assisted deposition / B. Zhao [et al.] // Acta Materialia. -2003. - Vol. 51, No. 17. - P. 5093–5099.

9. Ion beam induced formation of metastable alloy in Cu–Mo system during ion beam assisted deposition / B. Zhao [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2003. - Vol. 207, No. 1. - P. 334-340.

10. Metastable phase formation in an immiscible Cu–Ta system studied by ion-beam mixing, ab initio calculation, and molecular dynamics simulation / H. R. Gong [et al.]// Acta Materialia. – 2003. - Vol. 51, No. 13. – P. 3885–3893.

11. Каминский, М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла / М. Каминский; пер. с англ.; под ред. Л. А. Арцимовича. – М.: Мир, 1967. – 506 с.

12. Тонкие пленки: взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Майера; пер. с англ.; под ред. В. Ф. Киселева и В. В. Поспелова. – М.: Мир, 1982. – 576 с.

13. Borders, J. A. Precipitation processes in implanted materials / J. A. Borders // Site Characterisation and Aggregation Implanted Atoms

Materials: Lect. NATO Adv. Study Inst., Aleria, 1978. – New York, London, 1980. – P. 295–306.

14. Хирвонен, Дж. Модификация материалов с помощью ионной имплантации / Дж. К. Хирвонен, С. Р. Клейтон // Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж. М. Поута [и др.]. – М., 1987. – Гл. 12. – С. 338–405.

15. Komarov, F. F. Review Article. Ion beam modification of catalytic properties of solids / F. F. Komarov, V. V. Poplavskij // Radiat. Eff. – 1988. – Vol. 106, No. 1/2. – P. 1–26.

16. Поплавский, В. В. Метастабильные фазы, полученные при имплантации ионов *d*-переходных элементов в углеродистые материалы / В. В. Поплавский, Г. И. Новиков, Э. В. Ратников // Весці АН БССР. Серыя хім. навук. – 1984. – № 3. – С. 50–53.

17. Поплавский, В. В. Влияние имплантации ионов на каталитические свойства поверхности / В. В. Поплавский, Г. И. Новиков, Э. В. Ратников // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59, № 5. – С. 995–1005.

18. Поплавский, В. В. Приготовление катализаторов с использованием ионно-лучевых технологий / В. В. Поплавский // Научные основы приготовления и технологии катализаторов / Сб. науч. тр. – Новосибирск: СО АН СССР. – 1990. – С. 156–172.

19. Poplavskij, V. V. Influence of the implantation of transition metal ions on the electrocatalytic activity of carbon materials / V. V. Poplavskij // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. – 1987. – Vol. B28, No. 4. – P. 534–539.

20. Wolf, G. K. Ionenbeschuß als Methode in der Korrosionsforschung und -verhütung / G. K. Wolf // Mater. Corros. – 1979. – Vol. 30, No. 12. – P. 853–857.

21. Wolf, G. K. Korrosionsuntersuchungen an mittels PVD mit Zn und Zn/Mn beschichteten Stählen / G. K. Wolf, R. Münz // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2006. – Vol. 37, No. 2. – P. 178–182.

22. Untersuchung von IBAD-Aluminium-Schichten mittels elektrochemischer Rauschanalyse / H. D.-I. A. Burkert [et al.] // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 1998. – Vol. 29, No. 9. – P. 496–505.

23. Поплавский, В. В. Установка для модификации электродных материалов ионными пучками / В. В. Поплавский, В. С. Леонов, Б. А. Бутылин // Химия и химическая технология. – Минск: Выш. школа, 1984. – № 19. – С. 52–54.

24. 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.

25. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford back-scattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. - 1986. - Vol. 15. - P. 227-231.

26. Методы измерения в электрохимии / Р. Г. Бейтс [и др.]; под ред. Э. Егера, А. Залкинда; пер. с англ. В. С. Маркина, В. С. Пастушенко; под ред. Ю. А. Чизмаджева. – М.: Мир, 1977. – 585 с.

27. Rudd, E. J. Experimental techniques for the study of solid films and interfaces in electrochemical systems / E. J. Rudd // Thin Solid Films. -1977. - Vol. 43, No 1-2. - P. 1-39.

28. David, K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms / K. David, Jr. Gosser. – New York: VCH Publishers, Inc., 1994. – 155 p.

29. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон; пер. с англ. Э. Э. Рачковского; под ред. Г. К. Борескова. – М.: Мир, 1978. – 488 с.

30. Слинкин, А. А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов / А. А. Слинкин // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 10. – С. 5–114.

31. Электродные процессы в растворах органических соединений: учеб. пособие / Б. Б. Дамаскин [и др.]; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 312 с.

32. Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation by graphite nanofibers with a high loading of PtRu alloy nanoparticles / I.-S. Park [et al.] // Carbon. -2007. - Vol. 45, No. 1. - P. 28–33.

33. Алдошин, С. М. Новые материалы для водородно-воздушных топливных элементов / С. М. Алдошин, Ю. А. Добровольский, Б. П. Тарасов // Конгресс «Альтернативная энергетика и экология» WCAEE-2006 [Электронный ресурс]. – 2006. – Режим доступа: http://www.Issi.ru/include/fuel%20cell% 20text.pdf. – Дата доступа: 18.09.2007.

34. Cherstiouk, O. V. Model approach to evaluate particle size effects in electrocatalysis: preparation and properties of Pt nanoparticles supported on GC and HOPG / O. V. Cherstiouk, P. A. Simonov, E. R. Savinova // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48, No. 25/26. – P. 3851–3860.

35. Morita, M. Anodic oxidation of methanol at a gold-modified platinum electrocatalyst prepared by RF sputtering method on a glassy carbon support / M. Morita, Y. Iwanaga, Y. Matsuda // Electrochim. Acta. – 1991. – Vol. 36, No. 5/6. – P. 947–951.

36. Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells / J. Guo [et al.] // Carbon. - 2006. - Vol. 44, No. 1. - P. 152-157.

37. Neburchilov, V. Low Pt content Pt–Ru–Ir–Sn quaternary catalysts for anodic methanol oxidation in DMFC // V. Neburchilov, H. Wang, J. Zhang // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9, No. 7. – P. 1788–1792.

38. Pt–WO₃ supported on carbon nanotubes as possible anodes for direct methanol fuel cells / B. Rajesh [et al.] // Fuel. – 2002. – Vol. 81, No. 17. – P. 2177–2190.

39. Carbon nanotubes with Pt-Ru catalyst for methanol fuel cell / E. Frackowiak [et al.] // Electrochem. Commun. – 2006. – Vol. 8, No. 1 – P. 129–132.

40. Two-step pyrolysis process to synthesize highly dispersed Pt-Ru/carbon nanotube catalysts for methanol electrooxidation / Y.-L. Yao [et al.] // Carbon. – 2006. – Vol. 44. – P. 61–66.

41. Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications. / C.-C. Chen [et al.] // Electrochem. Commun. – 2007. - Vol. 9, No. 1. – P. 159–163.

42. Huang, H. X. Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation / H. X. Huang, S. X. Chen, C. Yuan // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 175, No. 1. – P. 166–174.

43. Kinetics of ethanol electrooxidation at RuNi catalysts / M. R. Tarasevich [et al.] // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7, No. 2. – P. 141–146.

44. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell / J. Ribeiro [et al.] // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol. 52, No. 24. – P. 6997–7006.

45. Oxidation of methanol and other low-molecular-weight alcohols on the RuNi catalysts in an alkaline environment / M. R. Tarasevich [et al.] // Rus. J. Electrochem. – 2005. – Vol. 41, No. 7. – P. 829–839.

46. Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol / S. Tanaka [et al.] // J. Power Sources. – 2005. – Vol. 152. – P. 34–39.

47. Chetty, R. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes / R. Chetty, K. Scotta // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol. 52, No. 12. – P. 4073–4081.

48. Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti / J. Liu [et al.] // Electrochem. Commun. – 2007. - Vol. 9, No. 9 - P. 2334-2339.

49. Kim, J. W. Electrochemical oxidation of ethanol at thermally prepared RuO_2 -modified electrodes in alkaline media / J. W. Kim, S. M. Park // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol. 146, No. 3. – P. 1075–1080.

50. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 264 с.

51. Park, K.-W. Electrochemical and electrochromic properties of nanoworm-shaped Ta_2O_5 -Pt thin-films / K.-W. Park, M. F. Toney // Electrochem. Commun. – 2006. – Vol. 8, No. 1. – P. 184–188.

52. Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells / T. Ioroi [et al.] // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7, No. 2. – P. 183–188.

53. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO_2 nanoparticles and application in electrocatalysts / L. H. Jiang [et al.] // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109, No. 18. - P. 8774-8778.

54. High electrocatalytic activity of platinum nanoparticles on SnO_2 nanowire-based electrodes / M. S. Saha [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2007. – Vol. 10, No. 8. – P. B130–B133.

55. Chhina, H. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells / H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler // J. Power Sources. -2006. - Vol. 161, No. 2. - P. 893–900.

56. Macak, J. M. Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO2 nanotubes loaded with Au nanoparticles / J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, P. Schmuki // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9, No. 7. – P. 1783–1787.

57. Novel Pd/β -MnO₂ nanotubes composites as catalysts for methanol oxidation in alkaline solution / M.-W. Xu [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 175, No. 1. – P. 217–220.

58. Ganesan, R. Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation / R. Ganesan, D. J. Ham, J. S. Lee // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9, No. 1–2. – P. 2576–2579.

59. Ma, L. Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution / L. Ma, S. Sui, Y. Zhai // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 177, No. 2. – P. 470–477.

60. Platinum-modified polyaniline/polysulfone composite film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation / Z. A. Hu [et al.] // Electrochem. Commun. -2007. - Vol. 9, No. 1. - P. 97-102.

61. Liu, Z. Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells / Z. Liu, Z. Q. Tian, S. P. Jiang // Electrochim. Acta. - 2006. - Vol. 52, No. 3 - P. 1213-1220.

62. Shen, M. Preparation and characterization of Pt deposition on ion conducting membrane for direct methanol fuel cell electrodes / M. Shen, S. Roy, K. Scott // J. App. Electrochem. – 2005. – Vol. 35, No. 11. – P. 1103–1109.

63. Selvaraj, V. Pt and Pt-Ru nanoparticles decorated polypyrrole/ multiwalled carbon nanotubes and their catalytic activity towards methanol oxidation / V. Selvaraj, M. Alagar // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9, No. 5. – P. 1145–1153.

64. Ojani, R. Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly (1,5-diaminonaphthalene) film / R. Ojani, J.-B. Raoof, S. Reza, H. Zavvarmahalleh // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 53, No. 5. – P. 2402–2407.

65. Self-assembled membrane-electrode-assembly of polymer electrolyte fuel cells / M. Pan [et al.] // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7, No. 2. – P. 119–124.

66. Коровин, Н. В. Влияние обработки нитратом кадмия поверхностного скелетного никеля на катодное выделение водорода / Н. В. Коровин, Н. И. Козлова, О. Н. Савельева // Электрохимия. – 1978. – Т. 14(XIV), № 10. – С. 1575–1578.

67. Коровин, Н. В. Электрокатализаторы электрохимических устройств / Н. В. Коровин, Э. В. Касаткин // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 448–460.

68. Фатеев, В. Н. Электролиз воды в системах с твердым полимерным электролитом / В. Н. Фатеев [и др.] // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 551–556.

69. Grigoriev, S. A. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysers / S. A. Grigoriev, P. Millet, V. N. Fateev // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 177, No. 2. – P. 281–285.

70. Коровин, Н. В. Электрохимическая энергетика / Н. В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.

71. A novel hybrid based on carbon nanotubes and heteropolyanions as effective catalyst for hydrogen evolution / W. Xu [et al.] // Electrochem. Commun. -2007. - Vol. 9, No. 1. - P. 180–184.

72. Baruffaldi, C. Deposition of non-stoichiometric tungsten oxides + MO_2 composites (M = Ru or Ir) and study of their catalytic properties in hydrogen or oxygen evolution reactions / C. Baruffaldi, S. Cattarin, M. Musiani // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48, No. 25–26. – P. 3921–3927.

73. Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers / S. Song [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -Vol. 33, No. 19. - P. 4955–4961.

74. Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis / E. Slavcheva [et al.] // Electrochim. Acta. -2007. - Vol. 52, No. 12. - P. 3889–3894.

75. Electrolysis of water on oxide surfaces / J. Rossmeisl [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2007. – Vol. 607, No. 1–2. – P. 83–89.

76. Trasatti, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine / S. Trasatti // Electrochim. Acta. – 1984. – Vol. 29, No. 11. – P. 1503–1512.

77. Rasten, E. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte / E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold // Electrochim. Acta. - 2003. - Vol. 48, No. 25-26. - P. 3945-3952.

78. Study of $Ir_xRu_{1-x}O_2$ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis / J. Cheng [et al.] // Electrochim. Acta. – 2009. – Vol. 54, No. 26. – P. 6250–6256.

79. Kötz, R. Stabilization of RuO_2 by IrO_2 for anodic oxygen evolution in acid media / R. Kötz, S. Stucki // Electrochim. Acta. – 1986. – Vol. 31, No. 10. – P. 1311–1316.

80. Preparation and characterisation of nanocrystalline $Ir_xSn_{1-x}O_2$ electrocatalytic powders / A. Marshall [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 94, No. 2–3. – P. 226–232.

81. Performance of a PEM water electrolysis cell using $Ir_xRu_yTa_zO_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode / A.T. Marshall [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, No. 13. – P. 2320–2324.

82. Santana, M. H. P. Oxygen and chlorine evolution on $RuO_2 + TiO_2 + CeO_2 + Nb_2O_5$ mixed oxide electrodes / M. H. P. Santana, L. A. De Faria // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51, No. 17. – P. 3578–3585.

83. Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite oxides of Pb and Ru on Ti / R. Bertoncello [et al.] // J. Electroanal. Chemistry. -2000. - Vol. 492, No. 2. - P. 145–149.

84. Takasu, Y. Oxygen reduction behavior of RuO_2/Ti , IrO_2/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V)O_x/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution / Y. Takasu, N. Yoshinaga, W. Sugimoto // Electrochem. Commun. – 2008. – Vol. 10, No. 4. – P. 668–672.

85. Li, B. Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO_2 - Ta_2O_5 anodes for oxygen evolution./ B. Li, A. Lin, F. Gan // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2006. – Vol. 16, No. 5. – P. 1193–1199.

86. Hrussanova, A. Thermally prepared Ti/RhO_x electrodes IV: O_2 evolution in acid solution / A. Hrussanova, E. Guerrini, S. Trasatti // J. Electroanal. Chem. – 2004. – Vol. 564. – P. 151–157.

87. On the oxygen reduction reaction catalyzed by Ti–Cu binary films in 0.5 M sulfuric acid solution / J.-C. Lin [et. al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, No.17. – P. 4728–4730.

88. Chen, X. Stable Ti/RuO₂–Sb₂O₅–SnO₂ electrodes for O₂ evolution / X. Chen, G. Chen // Electrochim. Acta. – 2005. – Vol. 50, No. 20. – P. 4155–4159.

89. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells / W. Zhou [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental. – 2003. – Vol. 46, No. 2. – P. 273–285.

90. Antolini, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part I. Preparation methods and structural characteristics / E. Antolini // Appl. Catal. B: Environmental. – 2007. – Vol. 74, No. 3–4. – P. 324–336.

91. Mukerjee, S. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy / S. Mukerjee, R.C. Urian // Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 47, No. 19. – P. 3219–3231.

92. Pereira, L. G. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell / L. G. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol. 54, No. 7. – P. 1992–1998.

93. Sriramulu, S. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111) / S. Sriramulu, T. D. Jarvi, E. M. Stuve // J. Electroanal. Chem. – 1999. – Vol. 467, No. 1. – P. 132–142.

94. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media / A. V. Tripkovič [et al.] // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 44, No. 6–7. – P. 1135–1145.

95. Investigation of unsupported Pt–Ru catalysts for high temperature methanol electro-oxidation / A. S. Aricò [et al.] // Electrochem. Commun. – 2000. – Vol. 2, No. 7. – P. 466–470.

96. Investigation of direct methanol fuel cells based on unsupported Pt– Ru anode catalysts with different chemical properties / A. S. Aricò [et al.] // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol. 45, No. 25–26. – P. 4319–4328.

97. Коровин, Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н. В. Коровин. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 280 с.

98. Проблемы развития метанольных топливных элементов / В. Гогель [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2, № 1. – С. 18–26.

99. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts // J.-H. Choi [et al.] // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 50, No. 2–3. – P. 787–790.

100. Xiong, L. Catalytic activity of Pt–Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells / L. Xiong, A. Manthiram // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176, No. 3–4. – P. 385–392.

101. Gojković, S. Lj. Kinetic study of methanol oxidation on carbonsupported PtRu electrocatalyst / S. Lj. Gojković, T. R. Vidaković, D. R. Durović // Electrochim. Acta. – 2003. – Vol. 48, No. 24. – P. 3607–3614.

102. Kinetics of CH_3OH oxidation on PtRu/C studied by impedance and CO stripping voltammetry / W. Sugimoto [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2005. – Vol. 576, No. 2. – P. 215–221.

103. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell / Z.-B. Wang [et al.] // J. Power Sources. -2006. - Vol. 160, No. 1. - P. 37-43.

104. Physical and morphological characteristics and electrochemical behaviour in PEM fuel cells of PtRu/C catalysts / E. Antolini [et al.] // J. Solid State Electrochem. – 2001. – Vol. 5, No. 2. – P. 131–140.

105. Methanol oxidation on carbon-supported Pt–Ru–Ni ternary nanoparticle electrocatalysts / J. Liu [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 175, No. 1. – P. 159–165.

106. Yougui, C. Non-Pt anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells / C. Yougui, Z. Lin, L. Juntao // Chin. J. Catal. – 2007. – Vol. 28, No. 10. – P. 870–874.

107. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells / W. J. Zhou [et al.] // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 131, No. 1–2. – P. 217–223.

108. Wei, Z. Methanol electro-oxidation on platinum and platinum-tin alloy catalysts dispersed on active carbon / Z. Wei, H. Guo, Z. Tang // J. Power Sources. – 1996. – Vol. 58, No. 2. – P. 239–242.

109. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts / W.J. Zhou [et al.] // J. Power Sources. -2004. - Vol. 126, No. 12. - P. 16-22.

110. Lizcano-Valbuena, W. H. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts / W. H. Lizcano-Valbuena, V. A. Paganin, E. R. Gonzalez // Electrochim. Acta. – Vol. 47, No. 22–23. – P. 3715–3722.

111. Co-catalytic effect of Ni in the methanol electro-oxidation on Pt– Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell / Z. B. Wang [et al.] // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51, No. 26. – P. 5691–5697.

112. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation / L. C. Ordóñez [et al.] // Catal. Today. – 2005. – Vol. 107–108. – P. 46–52.

113. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt–Ru/C and Pt–Ru– Mo/C electrocatalysts prepared by Bönnemann's method / A. Oliveira Neto [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 23, No. 15. – P. 2987–2992.

114. Application of $Pt + RuO_2$ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC / L. P. R. Profeti [et al.] // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 158, No. 2. – P. 1195–1201.

115. Cai, Y. Preparation, characterization and electrocatalytic properties of promoted PtMoSi/C catalysts / Y. Cai, J. Liu, S. Liao // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2007. – Vol. 23, No. 1. – P. 92–97.

116. Abdel Rahim, M. A. The role of a bimetallic catalyst in enhancing the electro-catalytic activity towards methanol oxidation / M. . Abdel Rahim, R. Abdel Hameed, M. Khalil // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 135, No. 1–2. – P. 42–51.

117. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion electrocatalysts for fuel cell applications / S. Rojas [et al.] // Appl. Catal. A: General. – 2005. – Vol. 285, No. 1–2. – P. 24–35.

118. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts / W. Zhou [et al.] // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 126, No. 1–2. – P. 16–22.

119. Liu, Z. Preparation and characterization of carbon-supported Pt, $PtSnO_2$ and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells / Z. Liu, L. Hong, S. Tay // Mater. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 105, No. 2–3. – P. 222–228.

120. High activity Pt/C catalyst for methanol and adsorbed CO electro-oxidation / Z.-H. Teng [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 164, No. 1. – P. 105–110.

121. Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation / Z. Liu [et al.] // J. Power Sources. -2007. - Vol. 167, No. 2. - P. 272-280.

122. Electrocatalytic oxidation of methanol: carbon-supported goldplatinum nanoparticle catalysts prepared by two-phase protocol / J. Luo [et al.] // Catal. Today. – 2005. – Vol. 99, No. 3–4. – P. 291–297.

123. Zeng, J. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions / J. Zeng, J. Y. Lee // J. Power Sources. -2005. - Vol. 140, No. 2. - P. 268–273.

124. Спицын, М. А. Электроокисление НСООН, СН₂О и СН₃ОН на платине, модифицированной продуктами адсорбции ароматических веществ / М. А. Спицын, В. Н. Андреев // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 472–475.

125. Lasch, K. The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum–ruthenium / K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche // J. Power Sources. – 1999. – Vol. 84, No. 2. – P. 225–230.

126. Activity of PtRuMeO_x (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization // Z. Jusys [et al.] // J. Power Sources. -2002. - Vol. 105, No. 2. - P. 297-304.

127. Pt–WO₃ supported on carbon nanotubes as possible anodes for direct methanol fuel cells / B. Rajesh [et al.] // Fuel. – 2002. – Vol. 81, No. 17. – P. 2177–2190.

128. Pt/C doped by MoO_x as the electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation / N. R. Elezović [et al.] // J. Power Sources. – 2008. – Vol. 175, No. 1. – P. 250–255.

129. Electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution / H. Zhang [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 1999. – Vol. 2, No. 9. – P. 437–439.

130. Tang, Z. Synthesis and characterization of high performance Pt- $(Pr_xCe_yO_z)/C$ catalysts for methanol electrooxidation / Z. Tang, G. Lu // Appl. Catal. B: Environmental. – 2008. – Vol. 79, No. 1. – P. 1–7.

131. Ordered mesoporous carbon decorated with rare earth oxide as electrocatalyst support for Pt nanoparticles / J. Zhou [et al.] // Electrochem. Commun. -2008. - Vol. 10, No. 1. - P. 76-79.

132. Z. Tang. High performance rare earth oxides LnOx (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) modified Pt/C electrocatalysts for methanol electrooxidation / Z. Tang, G. Lu // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 162, No. 2. – P. 1067–1072.

133. Agunaou, M. Effect of the Gd substitution by Bi in the $Bi_xGd_{1-x}VO_4$ catalysts on the catalytic behaviour of methanol oxidation / M. Agunaou, B. Mernari, J. M. Tatibouët // App. Catal. A: General. – 2000. – Vol. 196, No. 1. – P. 87–92.

134. Levasseur, B. Effect of the rare earth in the perovskite-type mixed oxides $AMnO_3$ (A=Y, La, Pr, Sm, Dy) as catalysts in methanol oxidation / B. Levasseur, S. Kaliaguine // J. Solid State Chem. – 2008. – Vol. 181, No. 11. – P. 2953–2963.

135. Song, C. Mo oxide modified catalysts for direct methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells / C. Song, M. Khanfar, P. G. Pickup // J. Appl. Electrochem. – 2006. – Vol. 36, No. 3. – P. 339–345.

136. Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications / M. V. Martínez-Huerta [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental. – 2006. – Vol. 69, No. 1–2. – P. 75–84.

137. $PtRu/C-Au/TiO_2$ electrocatalyst for a direct methanol fuel cell / H.-J. Kim [et al.] // J. Power Sources. - 2006. - Vol. 159, No. 1. - P. 484-490.

138. Combinatorial investigation of Pt–Ru–M as anode electrocatalyst for direct methanol fuel cell / Y.-H. Chu [et al.] // Catal. Today. – 2006. – Vol. 111, No. 3–4. – P. 176–181.

139. Highly active PtRuFe/C catalyst for methanol electro-oxidation / M.K. Jeon [et al.] // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9, No. 9. – P. 2163–2166.

140. Подловченко, Б. И. Металлические и модифицированные металлами электрокатализаторы / Б. И. Подловченко, А. Г. Пшеничников, А. М. Скундин // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 422–432.

141. Cao, D. Pt–Ru_{adatom} nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells / D. Cao, S. H. Bergens // J. Power Sources. -2004. - Vol. 134, No. 2. - P. 170–180.

142. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes / M. Carmo [et al.] // J. Power Sources. -2005. - Vol. 142, No. 1–2. - P. 169–176.

143. Carbon nanotubes supported Pt–Ru–Ni as methanol electrooxidation catalyst for direct methanol fuel cells / F. Ye [et al.] // J. Natur. Gas Chem. -2007. - Vol. 16, No.2. - P. 162–166.

144. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance / W. J. Zhou [et al.] // J. Power Sources. -2005. - Vol. 140, No. 1. - P. 50–58.

145. Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells / W. J. Zhou [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 175, No. 1–4. – P. 797–803.

146. Gupta, S. S. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits / S. S. Gupta, J. Datta // J. Electroanal. Chem. - 2006 – Vol. 594, No. 1. – P. 65–72.

147. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt–Mo bimetallic electrodes in acid medium / D. M. dos Anjos [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 2006. – Vol. 36, No. 12. – P. 1391–1397.

148. Antolini, E. Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts / E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez // Electrochem. Commun. – 2007. – Vol. 9, No. 3. – P. 398–404.

149. Colmati, F. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt–Sn–Rh catalysts // F. Colmati, E. Antolini, E. R. Gonzalez / J. Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 456, No. 1–2. – P. 264–270.

150. Colmati, F. Ethanol oxidation on a carbon-supported $Pt_{75}Sn_{25}$ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment / F. Colmati, E. Antolini, E. R. Gonzalez // Appl. Catal. B: Environmental. – 2007. – Vol. 73, No. 1–2. – P. 106–115.

151. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes / S. Rousseau [et al.] // J. Power Sources. -2006. - Vol. 158, No. 1. -P. 18–24.

152. Spinacé, E.V. Co-catalytic effect of nickel in the electrooxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts / E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7, No. 4. – P. 365–369.

153. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method / M. L. Calegaro [et al.] // J. Power Sources. -2006. - Vol. 156, No. 2. - P. 300–305.

154. Xu, C. Electrochamical oxidation of ethanol on Pt-CeO2/C catalysts / C. Xu, P. K. Shen / J. Power Sources. – 2005. – Vol. 142, No. 1–2. – P. 27–29.

155. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation / F. C. Simões [et al.] // J. Power Sources. -2007. - Vol. 167, No. 1. - P. 1–10.

156. Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd–NiO/C electrocatalyst / F. Hu [et al.] // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 52, No. 3. – P. 1087–1091.

157. Hu, F. P. Ethanol oxidation on hexagonal tungsten carbide single nanocrystal-supported Pd electrocatalyst / F. P. Hu, P. K. Shen // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 173, No. 2. – P. 877–881.

158. Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation / H. Li [et al.] // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol. 52, No. 24. – P. 6622–6629.

159. Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation / H. T. Zheng [et al.] // J. Power Sources. -2006. - Vol. 163, No. 1 - P. 371-375.

160. Tsiakaras, P. E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance / P. E. Tsiakaras // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 171, No. 1. – P. 107–112.

161. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts / C. Lamy [et al.] // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 49, No. 22–23. – P. 3901–3908.

162. Preparation and electrocatalytic properties of $Pt-SiO_2$ nanocatalysts for ethanol electrooxidation / B. Liu [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 307, No. 1. – P. 139–144.

163. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported $Pt/SnO_x/C$ catalysts with varied Pt:Sn ratio / L. Jiang [et al.] // Electrochim. Acta. – 2007 – Vol. 53, No. 2. – P. 377–389.

164. Jin, G.-P. Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation / G.-P. Jin, Y.-F. Ding, P.-P. Zheng // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 166, No. 1. – P. 80–86.

165. Li, G. The promoting effect of Pb on carbon supported Pt and Pt/Ru catalysts for electro-oxidation of ethanol / G. Li, P. G. Pickup // Electrochim. Acta. -2006. - Vol. 52, No. 3. - P. 1033-1037.

166. Shen, P. K. Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts / P. K. Shen, C. Xu // Electrochem. Commun. – 2006. – Vol. 8, No. 1. – P. 184–188.

167. Xu, C. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide / C. Xu, P. K. Shen, Y. Liu // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 164, No. 2. – P. 527–531.

168. Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media / C. Xu [et al.] // Electrochim. Acta. -2008. - Vol. 53, No. 5. - P. 2610-2618.

169. Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol electro-oxidation / Y. Bai [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental. -2007. - Vol. 73, No. 1-2. - P. 144–149.

170. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt–ZrO₂/C catalyst / Y. Bai [et al.] // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7, No. 11. – P. 1087–1090.

171. Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt-MgO/C catalysts / C. Xu [et al.] // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7, No. 12. – P. 1305–1308.

172. TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electrooxidation in acidic media / H. Song [et al.] // J. Power Sources. -2007. -Vol. 170, No. 1. -P. 50–54.

173. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by polymeric precursor method / R.G. Freitas [et al.] // J. Power Sources. -2006. - Vol. 158, No. 1. - P. 164-168.

174. Methanol oxidation reaction on $Ti/RuO_{2(x)}Pt_{(1-x)}$ electrodes prepared by the polymeric precursor method / R.G. Freitas [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 171, No. 2. – P. 373–380.

175. A study of PtRuO₂ catalysts thermally formed on titanium mesh for methanol oxidation / L. X. Yang [et al.] // Electrochim. Acta. -2005. - Vol. 50, No. 5. - P. 1217–1223.

176. Yang, L. X. A comparative study of PtRu and PtRuSn thermally formed on titanium mesh for methanol electro-oxidation / L. X. Yang,

R. G. Allen, K. Scott, P. Christenson, S. Roy // J. Power Sources. – 2004. – Vol. 137, No. 2. – P. 257–263.

177. Fabrication of novel titanium-supported Ni-Sn catalysts for methanol electro-oxidation / Q.-F. Yi [et al.] // Chin. J. Chem. – 2008. – Vol. 26, No. 8. – P. 1367–1372.

178. Pournaghi-Azar, M. H. Preparation of a platinum layer-modified aluminum electrode by electrochemical and electroless cementations and its use for the electrooxidation of methanol / M. H. Pournaghi-Azar, B. Habibi // J. Electroanal. Chem. – 2005. – Vol. 580, No. 1. – P. 23–34.

179. Forti, J. C. Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a $Ti/Ru_{0,3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$ electrode / J. C. Forti, P. Olivi, A. R. de Andrade // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol. 150, No. 4. – P. E222–E226.

180. Dual ion-beam-assisted deposition as a method to obtain low loading-high performance electrodes for PEMFCs / A. F. Gulla [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. -2005. - Vol. 8, No. 10. - P. A504-A508.

181. High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition / M. S. Saha [et al.] // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 51, No. 22. – P. 4680–4692.

182. Toward improving the performance of PEM fuel cell by using mix metal electrodes prepared by dual IBAD / A. F. Gulla [et al.] // J. Electrochem. Soc. -2006. - Vol. 153, No. 2. - P. A366–A371.

183. Surface modified Nafion® membrane by ion beam bombardment for fuel cell applications / S. A. Cho [et al.] // J. Power Sources. -2006. - Vol. 155, No. 2. -P. 286–290.

184. Технология катализаторов / И. П. Мухленов [и др.]; под ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1979. – 272 с.

185. Engler, B. Aspects generaux des concepts catalyques pour la diminution des constituants nocifs dans les gaz d'éccappement des automobiles / B. Engler, E. Koberstein, E. Lox // Congr. Int. Moteur Allumage Commandé Prochaine Décennie. – Strasbourg; Paris, 1988. – P. 311–317.

186. Антропов, Л. А. Теоретическая электрохимия / Л. А. Антропов. – М.: Высш. Школа, 1969. – 510 с.

187. Делахей, П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей; пер. с англ.; под ред. А. Н. Фрумкина. – М.: Мир, 1967. – 351 с.

188. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер; пер. с нем.; под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

189. Gennero de Chialvo, M. R. The resolution of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a normal distribution of the standard Gibbs energy of adsorption / M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo // J. Braz. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 5, No. 3. – P. 137–143.

190. Коровин, Н. В. О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 1629–1634.

191. Iwasita, T. Electrocatalysis of methanol oxidation / T. Iwasita // Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 47, № 22–23. – P. 3663–3674.

192. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions / A. V. Tripkovič [et al.] // Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 47, № 22–23. – P. 3707–3714.

193. Investigations of bifunctional mechanism in methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt-Ru catalysts / Y. Guo [et al.] // J. New. Mat. Electrochem. Systems. -2006. -Vol. 9. -P. 33–39.

194. Фильштих, В. Топливные элементы / В. Фильштих; пер. с нем. С. К. Бычковского [и др.]; под ред. В. С. Багоцкого. – М.: Мир, 1968. – 420 с.

195. Tapan, N. A. A mechanistic approach to elucidate ethanol electrooxidation / N. A. Tapan // Turk J Chem. – 2007. – Vol. 31. – P. 427–443.

196. Electro-oxidation of ethanol on $Pt-WO_3/C$ electrocatalyst / D.-Y. Zhang [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – Vol. 9, No. 9. – P. A423–A426.

197. Highly ordered Pd nanowire arrays as effective electrocatalysts for ethanol oxidation in direct alcohol fuel cells / Changwei Xu [et al.] // Adv. Mater. -2007, No. 19. -P. 4256–4259.

198. Тарасевич, М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М. Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1984. – 253 с.

199. Федеральное государственное унитарное предприятие НИИграфит [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.advtech.ru /niigrafit.htm.

200. Мелешко, А. И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А. И. Мелешко, С. П. Половников. – М.: Сайн-Пресс, 2007. – 194 с.

201. Harris, P. J. F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons / P. J. F. Harris // Philosophical Magazine. – 2004. – Vol. 84, No. 29. – P. 3159–3167.

202. Topological change of vapor grown carbon fibers during heat treatment / Y. A. Kim [et al.] // Carbon. – 2001. – Vol. 39, No.11. – P. 1747–1752.

203. Surface modification and oxygen reduction on glassy carbon in chloride media / K. M. Sundberg [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, No. 2. – P. 434–439.

204. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy in the characterization of graphite electrodes / M. S. Freund [et al.] // Anal. Chem. -1991. - Vol. 63, No. 10. - P. 1047-1049.

205. Kepley, L. J. Ellipsometric, electrochemical, and elemental characterization of surface phase produced on glassy carbon electrodes by electrochemical activation / L. J. Kepley, A. J. Bard // Anal. Chem. – 1988. – Vol. 60, No. 14. – P. 1459–1467.

206. In situ characterization of electrochemically activated glassy carbon electrodes with scanning tunneling microscopy / J. Wang [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1990. – Vol. 278, No. 1–2. – P. 379–386.

207. In situ atomic force microscopy of electrochemically activated glassy carbon / D. Alliata [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 1998. – Vol. 1, No. 2. – P. 33–35.

208. Dong, S. Activation of glassy carbon electrodes by dispersed metal oxide particles / S. Dong, T. Kuwana // J. Electrochem. Soc. – 1984. – Vol. 131, No. 4. – P. 813–819.

209. Barbero, C. Electrochemical activation of glassy carbon: spectroscopic ellipsometry of surface phase formation / C. Barbero, R. Kotz // J. Electrochem. Soc. -1993. -Vol. 140, No. 1. -P. 1-6.

210. Металлохимические свойства элементов периодической системы: монография-справочник / Н. И. Корнилов [и др.]. – М.: Наука. – 1966. – 351 с.

211. Барабаш, О. М. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов: справочник / О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль. – Киев: Наукова думка, 1986. – 598 с.

212. King, H. W. Atomic sice parameters for the elements / H. W. King // Bull. Alloy Phase Diagram. – 1982. – Vol. 2, No. 4. – P. 528.

213. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

214. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 3.5. (National Institute of Standards and Technology, Gaitersburg. – 2003): [Элек-тронный ресурс]. – Режим доступа: http://stdata.nist.gov/xps/

215. Nicholson, R. S. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems / R. S. Nicholson, I. Shain // Analytical Chemistry. – 1964. – Vol. 36, No. 4. – P. 706–723.

216. Поплавский, В. В. Формирование каталитически активной поверхности титановых электродов с применением ионных пучков /

В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 7. – С. 33–39.

217. Поплавский, В. В. Электрокаталитические покрытия, формируемые ионно-ассистируемым осаждением редкоземельных металлов и платины на титан / В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс // Перспективные материалы. – 2009. – № 6. – С. 12–20.

218. Поплавский, В. В. Принципы формирования коррозионноустойчивых электрокаталитически активных покрытий на электродах с использованием ионно-лучевых технологий / В. В. Поплавский, Д. И. Мычко, Е. А. Стрельцов // Оптимизация процесса обработки конструкционных материалов: сб. науч. тр. – Уфа, 1995. – С. 36–41.

219. Поплавский, В. В. Состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия из плазмы импульсного дугового разряда на алюминий / В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс // Плазменная эмиссионная электроника: труды III междунар. Крейнделевского семинара, Улан-Удэ, Россия, 23–30 июня 2009 г. / Бурятский научный центр СО РАН. – Улан-Удэ, 2009. – С. 224–230.

220. Поплавский, В. В. Состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины из плазмы импульсного дугового разряда на алюминий / В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, № 2. – С. 138–145.

221. Тульев, В. В. Изучение состава покрытий, полученных ионно-ассистируемым осаждением хрома на подложки из алюминия, стали и кремния, ядерно-физическими методами и компьютерным моделированием / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков // Физика и химия обраб. материалов. – 2005. – № 3. – С. 54–57.

222. Матыс, В. Г. Электрохимическое окисление метанола на платине и никеле, легированном ускоренными ионами платины и иридия / В. Г. Матыс, И. М. Жарский, В. В. Поплавский // Весці НАН Беларусі. Серыя хім. навук. – 2004. – № 4. – С. 58–63.

223. Мак-Никол, Б. Исследование катализаторов с помощью программирования температуры и разности потенциалов / Б. Мак-Никол // Методы исследования катализаторов / ред. Дж. Томас, Р. Лемберт; пер. с англ. Н. В. Ореховой; под ред. В. М. Грязнова. – М.: Мир, 1983. – С. 148–179.

оглавление

Предисловие	3
Введение	5
Глава 1. Физические основы ионно-лучевого легирования	
поверхности функциональных материалов	9
1.1. Взаимодействие ускоренных ионов с поверхностью	
твердых тел	9
1.2. Методы ионно-лучевого легирования	11
 1.3. Особенности структурно-фазовых превращений 	
при ионно-лучевом легировании	16
 1.4. Воздействие ионно-лучевой обработки 	
на физико-химические свойства поверхности	18
1.5. Методы и оборудование ионно-лучевого	
формирования нанесенных катализаторов	20
1.6. Методы исследования катализаторов	25
1.7. Требования, предъявляемые к составу	
гетерогенных катализаторов	28
1.8. Исследуемые каталитические процессы	37
1.9. Общая характеристика исследуемых систем	
«каталитический металл – носитель»	42
Глава 2. Электрокатализаторы на основе углеродных	
материалов	44
2.1. Режимы формирования катализаторов	46
2.2. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	51
Особенности структуры и фазового состава	
формируемых каталитических слоев	73
2.4. Особенности электронной структуры атомов	
элементов, входящих в состав каталитических слоев	79
2.5. Электрокаталитическая активность в процессе	
выделения водорода	104
2.6. Электрохимические свойства в процессе	
анодной поляризации	113
2.7. Электрокатализаторы для мембранно-электродных	
блоков топливных элементов с прямым окислением	
метанола и этанола	115
Глава 3. Электрокатализаторы на основе тантала	127
3.1. Подготовка подложек и режимы формирования	
катализаторов	127
3.2. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	127

3.3. Электрокаталитические свойства	
в процессах окисления метанола и этанола	139
Глава 4. Электрокатализаторы на основе титана	157
4.1. Подготовка подложек и режимы формирования	
катализаторов	157
4.2. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	158
4.3. Электрокаталитические свойства	
в процессах катодной и анодной поляризации	169
4.4. Электрокаталитические свойства	
в процессах окисления метанола и этанола	172
4.5. Каталитические свойства в реакциях,	
протекающих в газовой фазе	175
Глава 5. Электрокатализаторы на основе алюминия	178
5.1. Режимы формирования катализаторов	178
5.2. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	178
5.3. Электрокаталитические свойства	
в процессах окисления метанола и этанола	187
Глава 6. Катализаторы на основе нержавеющей стали	197
6.1. Подготовка подложек и режимы формирования	
катализаторов	197
6.2. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	200
6.3. Электрокаталитические свойства в процессах	
выделения водорода и окисления метанола	204
6.4. Каталитические свойства в реакциях,	
протекающих в газовой фазе	208
Глава 7. Электрокатализаторы на основе никеля	211
7.1. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	211
7.2. Электрокаталитические свойства	
в процессе окисления метанола	215
Глава 8. Электрокатализаторы на основе свинца	220
8.1. Элементный состав и распределение элементов	
в каталитических слоях	220
8.2. Электрокаталитические свойства	
в процессе окисления метанола	223
Заключение	224
Литература	231

Научное издание

Поплавский Василий Владимирович

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Монография

Редактор Р. М. Рябая Компьютерная верстка Д. В. Чернушевич

Подписано в печать 13.12.2010. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,6. Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических и информационных технологий учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». 220006. Минск, Свердлова, 13а. ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009. ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.