

Электрокаталитические покрытия, формируемые ионно-ассистируемым осаждением редкоземельных металлов и платины на титан

В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс

Формирование электрокаталитических покрытий осуществлено методом ионно-ассистируемого осаждения (режим IBAD) металлов, отличительной особенностью которого является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих. Исследованы состав покрытий и электрокаталитическая активность титановых электродов с покрытиями, сформированными последовательным осаждением одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy) и платины, в реакциях окисления метанола и этанола. Установлено, что каталитическая активность полученных электродов в несколько раз превышает активность платины при относительном содержании модифицирующих металлов в покрытии порядка нескольких атомных процентов. Значительное повышение активности электродов с исследуемыми покрытиями достигается при увеличении относительной концентрации атомов платины в приповерхностном слое. Показана перспективность применения предложенного метода формирования покрытий в области разработки и создания новых электродных материалов для устройств водородной энергетики, в частности топливных элементов с прямым окислением органических спиртов — метанола и этанола.

Ключевые слова: титан, ионно-ассистируемое осаждение, электрокаталитические покрытия, платина, редкоземельные металлы, электроокисление метанола, электроокисление этанола.

The formation of electrocatalytic coatings was carried out by ion-beam assisted deposition (IBAD) with the use of ions of deposited metal as assisting ones. The composition of the coatings and electrocatalytic activity of the titanium electrodes with the coatings, formed by successive deposition of one in rare earth metals (Gd, Dy) and platinum, in the reactions of electrochemical methanol and ethanol oxidation have been investigated. It was determined that catalytic activity of the formed coatings exceeds activity of platinum in several times at relative content of modifying metals approximately about several atomic percents in the coatings. Considerable increase of activity of electrodes with investigated coatings is achieved in the case of increasing of relative content of platinum atoms in near-surface layer. Suggested method is perspective for coatings formation in the field of development and creation of new electrode materials for devices of hydrogen power, particularly for direct methanol and ethanol fuel cells.

Key words: titanium, ion beam assisted deposition, electrocatalytic coatings, platinum, rare earth metals, methanol electrooxidation, ethanol electrooxidation.

Введение

Модифицирование поверхности конструкционных и функциональных материалов с применением ионных пучков методами ионной имплантации, ионного перемешивания и ионно-ассистируемого осаждения (режим IBAD) металлов обеспечивает возможность введения в приповерхностный слой материала контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравно-

весных условиях. Вследствие возможности превышения предела растворимости примесей предполагается образование метастабильных фаз, недостижимых в равновесных условиях и обладающих новыми полезными свойствами.

Поскольку при ионно-лучевой обработке легируется очень тонкий приповерхностный слой, представляется перспективным ее применение для получения материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких

материалов относят катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы — электроды электрохимических устройств: электролизеров и химических источников тока.

При модифицировании поверхности таких функциональных материалов требуется достижение следующего сочетания эксплуатационных свойств: высокой каталитической активности и селективности в соответствующей электрохимической реакции, высокой коррозионной стойкости в исключительно жестких условиях эксплуатации (в частности, при анодной поляризации), достаточной электропроводности, невысокой стоимости [1]. Обеспечение требуемых свойств электрокатализаторов может быть достигнуто путем оптимального сочетания материалов основы разрабатываемых функциональных элементов, состава формируемых рабочих покрытий, способов и режимов их формирования.

Каталитическая реакция имеет в своей основе электронный механизм; обмен электронами между реагирующими молекулами осуществляется через катализатор с участием электронов катализатора. Свойства нанесенных гетерогенных катализаторов определяются 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 наносимым каталитическим металлом. По этой причине чрезвычайно важна природа наносимого каталитического металла [2, 3]. Изменение каталитических свойств под воздействием ионно-лучевой обработки может быть вызвано как радиационно-стимулированным изменением структуры поверхности, так и специфическими эффектами ионного легирования, обусловленными природой имплантируемой примеси и мишени-матрицы [4].

При предсказании каталитического действия и приготовления электрокатализаторов до сих пор используют эмпирические подходы, что в первую очередь обусловлено сложностью проблемы катализа. Во-первых, сама каталитическая реакция — сложный многостадийный процесс. Во-вторых, при приготовлении нанесенных катализаторов в силу тонкодисперсности наносимого каталитического металла проявляются эффекты сильного электронного взаимодействия металл — носитель, в результате чего каталитический металл приобретает свойства, отличные от свойств массивного металла [2 — 5]. Материал подложки вследствие влияния на форму частиц и электронную структуру наносимого катализатора также может в значительной степени влиять на активность электрокатализатора. При

ионно-лучевом введении каталитического металла на наноразмерном атомном уровне эти эффекты могут проявляться по-особому [6]. В ряде случаев активность электрокатализаторов, состоящих из нескольких компонентов, оказывается выше активности отдельных составляющих. Формирование многокомпонентных каталитических покрытий позволяет достичь ускорения реакций на несколько порядков [7 — 9].

Цель работы — формирование с применением ионно-ассистируемого осаждения металлов наноразмерных каталитических покрытий электрокатализаторов на основе титана, перспективных для использования в качестве электродов топливных элементов с прямым окислением органических топлив: метанола и этанола; исследование состава и электрокаталитических свойств формируемых покрытий.

Методика эксперимента

Выбор титана в качестве основы электрода обусловлен такими его свойствами как широкие возможности механической обработки, высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных средах, в том числе в условиях анодной поляризации [10].

Основным каталитическим металлом, ускоряющим процесс электрохимического окисления органических веществ, является платина. Наряду с высокой стоимостью к недостаткам платины как катализатора относится ее склонность к отравлению каталитическими ядами, образующимися во время реакции окисления, особенно при невысоких температурах, например, такими как адсорбированный СО. Оксид углерода адсорбируется на поверхности платины, блокируя активные центры, и вызывает тем самым значительное снижение эффективности работы электрода [11, 12]. Решение проблемы отравления электрода возможно путем введения в состав катализатора второго металла, способного образовывать окисленные формы при более низких потенциалах, чем платина, а также при использовании нанесенных композиций [13, 14].

В этой связи формирование электрокаталитических слоев осуществлено ионно-ассистируемым осаждением на подложки из титана платины, или платины и одного из редкоземельных металлов — диспрозия или гадолиния; причем предполагается, что редкоземельные элементы выступают в роли активационных добавок [15, 16].

Предложен метод формирования покрытий путем ионно-ассистируемого осаждения металлов, отличительной особенностью которого является использование в качестве ассистирующих ионов

осаждаемого металла, в то время как в обычном, «классическом» варианте осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников, и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа [17 – 19]. К числу преимуществ предложенного метода следует отнести: возможность формирования прочно связанного с подложкой каталитического слоя достаточной толщины при незначительном расходе вводимой легирующей примеси, что особенно важно при осаждении металлов платиновой группы; отсутствие в составе покрытия инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ускорение ассистирующих ионов осуществляется напряжением 20 кВ. В рабочей камере ускорительной установки поддерживается вакуум 10^{-2} Па.

Многокомпонентные покрытия формируются последовательным ионно-ассистируемым осаждением двух и более различных металлов с включением в их состав материала подложки, а также из остаточной атмосферы кислорода. Интегральные потоки атомов и ионов каждого из осаждаемых металлов составляют $\sim 10^{16}$ см⁻².

Исследуемые электрокаталитические покрытия формировали путем ионно-ассистируемого осаждения на подложки из титана ВТ-1-0 платины, а также последовательным осаждением диспрозия и платины, а также гадолиния и платины. Подложки размером $2,5 \times 0,7 \times 0,1$ см подвергали предварительному травлению в смеси концентрированных растворов HF и HNO₃ при объемном соотношении растворов HF и HNO₃ 3 : 1.

Экспериментальное исследование структуры и элементного состава формируемых слоев проведено методами резерфордского обратного рассеяния (РОР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Анализ методом РОР проводили на ускорителе AN-2500. Применяли рассеяние ионов ⁴He с начальной энергией E_0 , равной 1,0 или 2,0 МэВ. Спектры РОР снимали при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца; угол рассеяния ионов ⁴He составлял 170°. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором

составляет 18 кэВ. Состав и структура формируемых покрытий исследовали также методом РСМА совместно с микроскопическим 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.

Электрокаталитическую активность модифицированных электродов на основе титана исследовали в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов — перспективных источников тока. Исследования проведены методом циклической вольтамперометрии [20, 21]. Измерения проводили в растворах $1\text{M CH}_3\text{OH} + 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ и $1\text{M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ при 20°C с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец, в качестве вспомогательного — платиновый электрод, электродом сравнения являлся насыщенный хлор-серебряный электрод. Растворы готовили из реактивов марки “чда” на дистиллированной воде. Скорость развертки потенциала составляла 50 и 100 мВ/с. Регистрацию вольтамперограмм, управление программатором и потенциостатом, а также последующую обработку результатов измерений проводили с применением разработанной системы автоматизации вольтамперометрических измерений [22] и соответствующего программного обеспечения. Значения потенциалов E исследуемых рабочих электродов на всех полученных зависимостях приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Измерения проводили в диапазоне потенциалов $-0,4 - 1,6$ В. Площадь исследуемой поверхности электродов составляла $\sim 0,4 \times 0,4$ см². Для сравнения вольтамперометрические измерения проводили при аналогичных условиях на платиновом электроде.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные при исследовании покрытий, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины на титан, методами СЭМ и РСМА. Электронно-микроскопические исследования (рис. 1а) показывают, что структура покрытия практически повторяет структуру титановой подложки. В состав покрытия входят осаждаемый металл

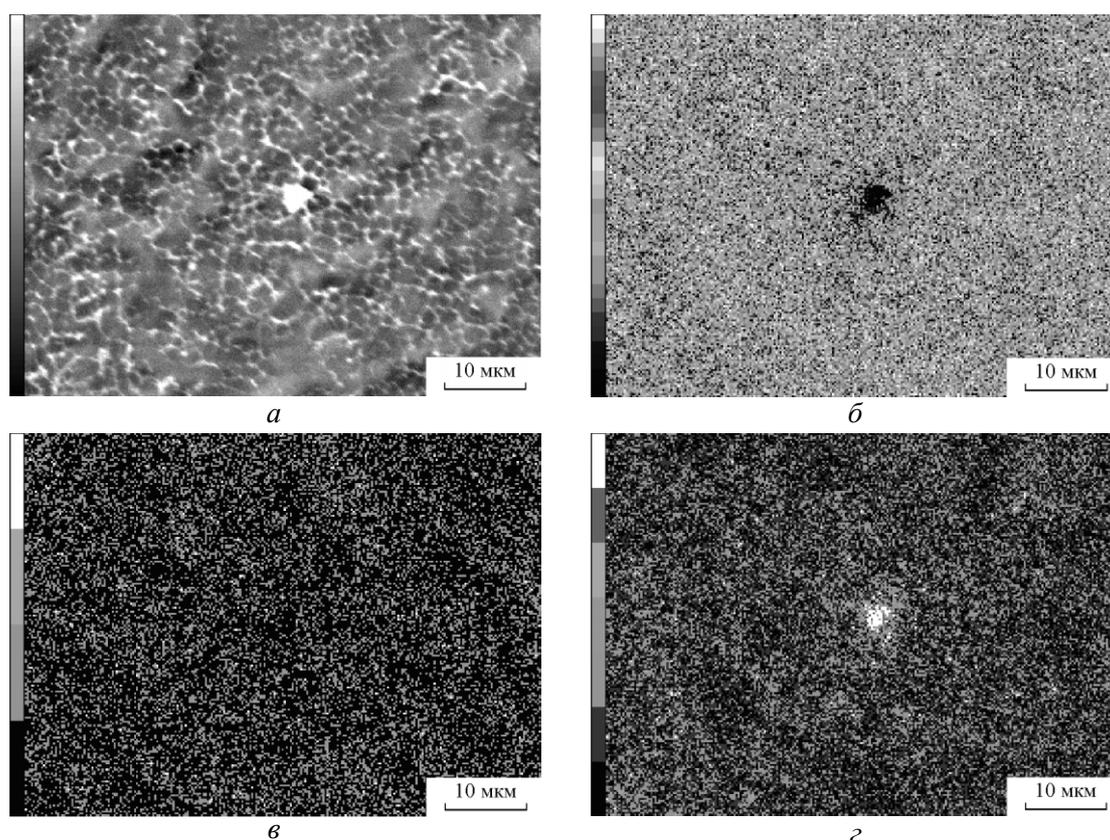


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок участка покрытия, сформированного ионно-ассистированным осаждением платины на титан (а) и распределение титана (б), кислорода (в) и платины (г) по поверхности участка.

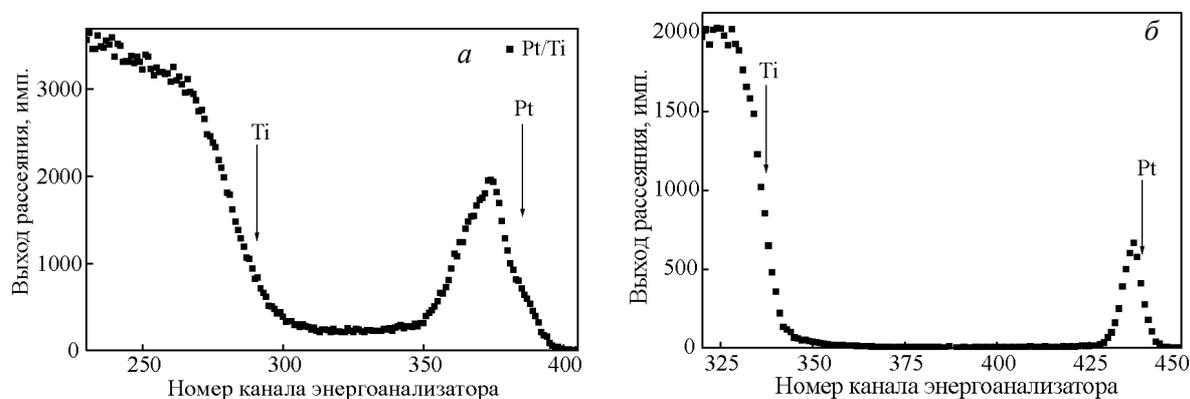


Рис. 2. Спектры РОР ионов ^4He : а – от покрытия, сформированного ионно-ассистированным осаждением платины на титан ($E_0 = 1,0$ МэВ); б – от поверхности титана, легированного платиной в режиме ионной имплантации ($E_0 = 2,0$ МэВ).

(платина), материал подложки (титан), а также кислород. Анализ распределения титана (рис. 1б), кислорода (рис. 1в) и платины (рис. 1г) по поверхности участка покрытия показывает, что атомы элементов, входящих в состав покрытий, 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 исследований покрытий методом РОР подтверждают данные РСМА об элементном составе покрытий и равномерности распределения атомов компонентов по поверхности покрытия. Так, спектры РОР, снятые для различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными. Сигнал РОР

ионов ^4He с начальной энергией $E_0 = 1,0$ МэВ на ядрах атомов платины в покрытии, сформированном осаждением платины, расположен в основном правее 350-го канала спектрометра-энергоанализатора (рис. 2а). Имеется также сигнал, соответствующий рассеянию ионов ^4He на ядрах атомов кислорода (138-й канал энергоанализатора; на рис. 2а 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. На рис. 2б приведен для сравнения аналогичный участок спектра РОР ионов ^4He с начальной энергией $E_0 = 2,0$ МэВ от поверхности титана, легированного платиной в режиме ионной имплантации с применением электроискрового ионного источника и ускоряющего напряжения 8 кВ. Сопоставление спектров показывает, что при ионно-ассистированном осаждении платины в предложенном режиме имеет место более интенсивное перемешивание атомов осаждаемого металла с подложкой. На рис. 3 представлены рассчитанные по спектрам РОР, приведенным на рис. 2, профили распределения по глубине атомов платины в покрытии, сформированном ионно-ассистированным осаждением платины на титан, и в приповерхностном слое титана, легированного платиной в режиме ионной имплантации. Концентрация атомов платины в максимуме распределения составляет в этих материалах примерно 13 и 23 ат. %, соответственно; причем максимумы распределения расположены вблизи поверхности. Форма профилей в обоих случаях свидетельствует о существенном вкладе распыления поверхности ионным пучком в процессе ионно-лучевой обработки. Слойное содержание атомов каталитического металла в покрытии составляет по данным спектроскопии РОР $5,2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, а в слое, модифицированном в режиме ионной имплантации, — $1,5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. В то время как толщина слоя, легированного платиной в режиме ионной имплантации, не превышает 40 нм, ионно-ассистированное осаждение обеспечивает возможность создания каталитических слоев толщиной ~100 нм. На рис. 4 приведены спектры РОР ионов ^4He от покрытий, сформированных ионно-ассистированным осаждением на титан платины, диспрозия и платины. Уменьшение интенсивности сигнала РОР, соответствующего рассеянию анализирующих частиц на ядрах атомов осаждаемых металлов, при двухэлементной ионно-лучевой обработке, и, следовательно, количества этих атомов в составе покрытия, обусловлено, вероятнее всего, радиационным распылением поверхности.

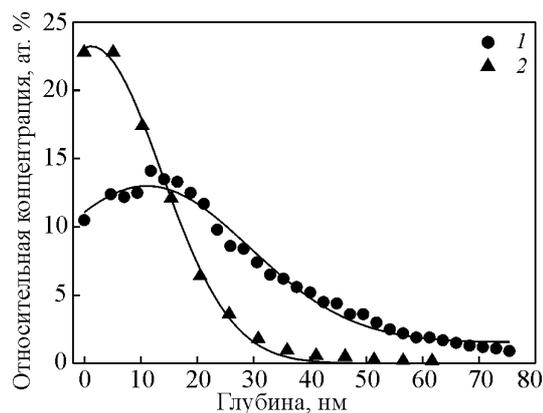


Рис. 3. Профили распределения по глубине атомов платины: 1 — в покрытии, сформированном ионно-ассистированным осаждением платины на титан; 2 — в приповерхностном слое титана, легированного платиной в режиме ионной имплантации.

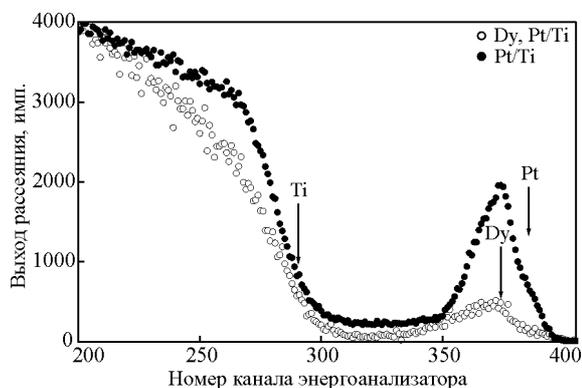


Рис. 4. Спектры РОР ионов ^4He от покрытий, сформированных ионно-ассистированным осаждением на титан платины, диспрозия и платины. $E_0 = 1,0$ МэВ.

Каталитическая активность покрытий, формируемых на титане с применением ионно-ассистированного осаждения металлов, исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола. Изучение активности в этих реакциях имеет важное практическое значение в связи с разработкой электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления органических топлив. Кроме того, электрохимическое окисление метанола и других органических веществ, состоящих из небольших молекул, является модельной реакцией и может служить в качестве тестовой на электрокаталитические свойства электродов.

Результаты исследований электрокаталитических свойств покрытий, сформированных последовательным осаждением на титан диспрозия и платины, а также гадолиния и платины, представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 5. Окисление

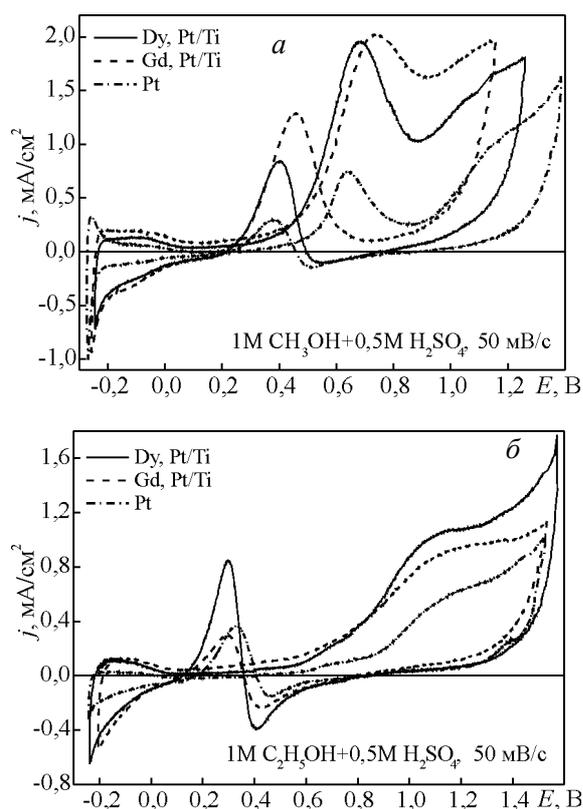
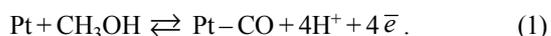


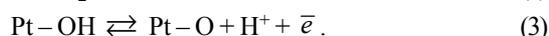
Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные при электрохимическом окислении метанола (а) и этанола (б) на платине и электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением на титан: диспрозия и платины, гадолиния и платины.

метанола (рис. 5а) 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 ~0,4–0,9 В, а на катодной — в интервале потенциалов ~0,5–0,2 В.

Появление максимумов тока объясняется протеканием конкурирующих процессов электрохимической адсорбции метанола и воды на поверхности платины. Электрохимическая адсорбция метанола происходит с образованием связей Pt–С. Это сложный многостадийный процесс, конечный результат которого — образование прочно связанного с поверхностью платины монооксида углерода Pt–СО. Суммарное уравнение электрохимической адсорбции метанола на платине можно представить в следующем виде [23]:



Электрохимическая адсорбция воды выражается соответственно следующими уравнениями [23, 24]:



Удаление прочно связанного с поверхностью платины монооксида углерода происходит с участием адсорбированных молекул воды или радикалов ОН [23]:



Лимитирующими стадиями процесса электрохимического окисления метанола на платине считаются стадия хемосорбции кислорода (2) и/или стадии удаления хемосорбированного СО (4) и (5) [23].

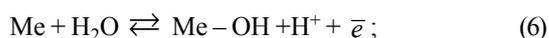
При изменении потенциала электрода в анодном направлении на анодной ветви вольтамперограммы проявляется пик тока в области потенциалов $E \approx 0,4-0,6$ В (рис. 5а), обусловленный протеканием процессов (1)–(5). Уменьшение тока при потенциалах $E \approx 0,6-0,8$ В можно объяснить снижением скорости процесса электрохимической адсорбции метанола (1) вследствие блокирования поверхности платины продуктами процессов электрохимической адсорбции воды (2) и (3) [25].

При последующей развертке потенциала в катодном направлении на катодной ветви вольтамперограммы наблюдается пик тока при $E \approx 0,5-0,2$ В, который обусловлен возобновлением окисления метанола. Реакция окисления становится возможной лишь при восстановлении части кислорода (протекание реакции (2) в обратном направлении). При этом образуются свободные от адсорбата атомы платины, которые могут участвовать в процессе электрохимической адсорбции метанола (1).

Представленный выше механизм электроокисления метанола (через образование прочно хемосорбированного промежуточного вещества) реализуется в области потенциалов, соответствующих пикам тока на потенциодинамических кривых ($E \approx 0,2-0,9$ В) [7]. При более высоких анодных потенциалах окисление метанола идет по параллельной реакции с участием слабо связанных с поверхностью активных частиц [7, 26].

Сопоставление циклических вольтамперограмм, полученных при исследовании свойств платинового электрода и электродов на основе титана с покрытиями, сформированными осаждением редкоземельных металлов и платины (Dy,Pt/Ti и Gd,Pt/Ti) (рис. 5а), позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления метанола на всех электродах. Однако значения плотности тока

окисления метанола на титановых электродах с покрытиями в 3 – 4 раза выше, чем на платине, в то время как в покрытиях концентрация атомов платины в максимуме распределения составляет примерно 3 ат.% (рис. 4). Высокая активность электродов с покрытиями, по-видимому, может быть объяснена бифункциональным механизмом окисления метанола [13] с учетом того, что электрохимическая адсорбция воды более эффективно протекает не на платине (реакции (2), (3)), а на атомах редкоземельного металла или титана, находящихся на поверхности исследуемых электродов:



Исследуемые электроды проявляют также высокую активность в реакции электрохимического окисления этанола (рис. 5б). Максимумы тока электроокисления этанола на анодных ветвях вольтамперограмм выражены достаточно слабо как для платины, так и для электродов на основе титана с покрытиями, сформированными осаждением диспрозия и платины, гадолиния и платины. Вероятно в этом случае реакция окисления через образование прочно хемосорбированного промежуточного продукта практически не идет. Заметный рост тока наблюдается при значениях потенциала, превышающих 0,9 В. В этих условиях окисление этанола идет преимущественно по параллельной реакции с участием слабо связанных с поверхностью активных частиц [7, 26]. В то же время отчетливо проявляются пики окисления этанола на катодных ветвях вольтамперограмм, что обусловлено протеканием реакции на восстановленной поверхности электродов. Электрокаталитическая активность исследуемых покрытий в реакции окисления этанола сопоставима с активностью гладкой платины или несколько превышает ее.

Титановые электроды с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением платины, проявляют в реакции окисления спиртов (особенно при окислении этанола) электрокаталитическую активность, существенно превышающую активность как платины, так и электродов с покрытиями, содержащими редкоземельный металл и платину (рис. 6). Причем, достигается такая активность при незначительном (< 0,02 мг/см²) содержании платины в каталитическом слое. Высокая активность обусловлена, скорее всего, более высокой концентрацией атомов платины в приповерхностном слое таких покрытий (рис. 3, 4). Следует также отметить, что при окислении этанола на электроде с покрытием,

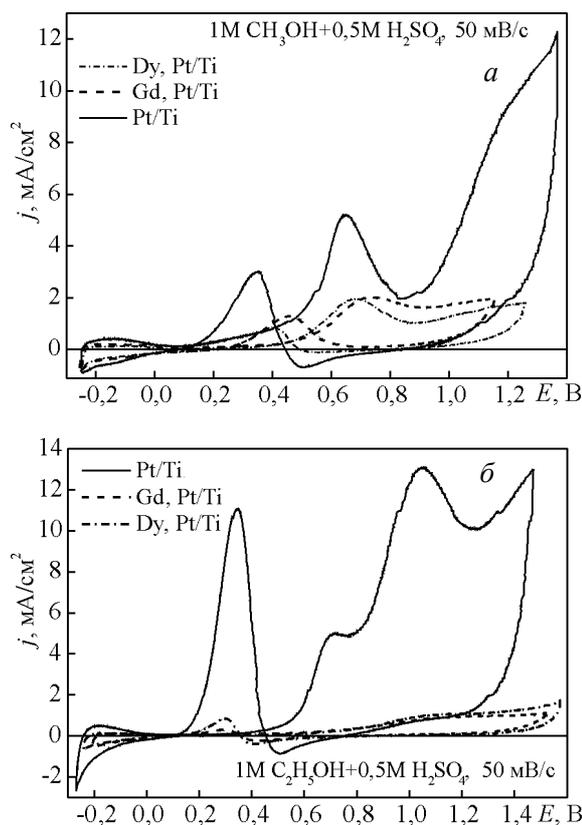


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы, полученные при электрохимическом окислении метанола (а) и этанола (б) на электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением на титан: платины, диспрозия и платины, гадолиния и платины.

содержащим только платину (рис. 6б), наблюдается максимум тока при невысоких анодных потенциалах (0,6 – 0,8 В), который соответствует механизму процесса, идущего через образование прочно связанного хемосорбированного промежуточного вещества.

На рис. 7 представлены циклические вольтамперограммы, полученные при исследовании процесса электрохимического окисления метанола на электродах из титана с покрытием, сформированным ионно-ассистированным осаждением платины, и титана, легированного платиной в режиме ионной имплантации. Высокая активность электрода с катализатором, введенным методом ионной имплантации, также может быть объяснена более высокой концентрацией атомов платины на его поверхности (рис. 3). Однако поскольку толщина покрытия, сформированного методом ионно-ассистированного осаждения, существенно превышает толщину слоя, полученного ионной имплантацией,

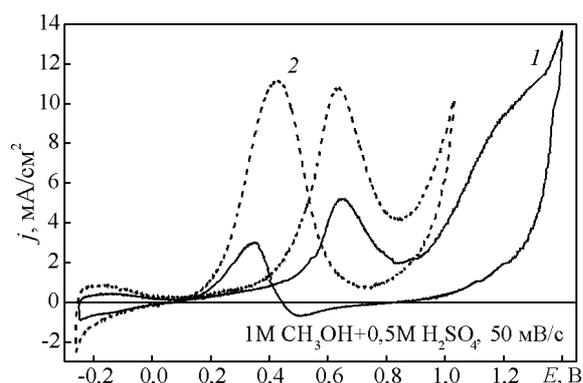


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы, полученные при электрохимическом окислении метанола на титановых электродах: 1 — с покрытием, сформированным ионно-ассистируемым осаждением платины; 2 — легированном платиной в режиме ионной имплантации.

то следует ожидать большей устойчивости первого покрытия при эксплуатации таких электродов.

Заключение

Предложен метод формирования каталитических покрытий посредством ионно-ассистируемого осаждения металлов, отличительной особенностью, которого является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла.

Исследованы структура, состав и электрокаталитические свойства покрытий, сформированных на титане ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельных металлов: гадолиния и диспрозия.

Установлено, что структура сформированных покрытий практически повторяет структуру титановой подложки, а толщина покрытий достигает ~100 нм. В состав покрытий входят осаждаемые металлы, материал подложки, а также кислород. Относительная концентрация атомов вводимых примесей составляет ~1–10 ат. %. Атомы элементов, входящих в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно; в некоторых случаях осаждаются из дугового разряда капли металла размером ~1 мкм, покрывающие менее 1% площади.

Исследованиями электрокаталитической активности покрытий в процессах электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия топливных элементов, установлено, что механизм электрохимического окисления органических спиртов на электродах с исследуемыми покрытиями сходен с механизмом процесса, протекающего на платине.

Каталитическая активность титановых электродов с покрытиями, сформированными последовательным ионно-ассистируемым осаждением одного из редкоземельных металлов и платины, в несколько раз превышает активность гладкой платины как в реакции окисления метанола, так и реакции окисления этанола при относительном содержании модифицирующих металлов порядка нескольких атомных процентов. Значительное повышение активности электродов с исследуемыми покрытиями достигается при увеличении относительной концентрации атомов платины в приповерхностном слое, что реализовано в покрытиях, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины и путем легирования платиной в режиме ионной имплантации.

Показано, что предложенный метод формирования наноразмерных многокомпонентных покрытий обеспечивает возможность получения при незначительных затратах каталитических металлов высокоэффективных электрокатализаторов, перспективных к применению в низкотемпературных топливных элементах с прямым окислением метанола и этанола.

Работа выполнена в рамках Государственной программы прикладных научных исследований Республики Беларусь "Водород".

Литература

1. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. Электрокатализаторы электрохимических устройств. *Электрохимия*, 1993, т. 29, № 4, с. 448–460.
2. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978, 488 с.
3. Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. *Итоги науки и техники. Кинетика и катализ*, 1982, т. 10, с. 5–114.
4. Komarov F.F., Poplavsky V.V. Review article. Ion beam modification of catalytic properties of solids. *Radiation Effects*, 1988, v. 106, no. 1/2, p. 1–26.
5. Подловченко Б.И., Пшеничников А.Г., Скундин А.М. Металлические и модифицированные металлами электрокатализаторы. *Электрохимия*, 1993, т. 29, № 4, с. 422–432.
6. Poplavsky V.V. Influence of the implantation of transition metal ions on the electrocatalytic activity of carbon materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1987, v. B28, no. 4, p. 534–539.
7. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Стенина Е.В., Федорович Н.В. Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985, 312 с.
8. Park I.-S., Park K.-W., Choi J.-H., Park C. R., Sung Y.-E. Electrocatalytic enhancement of methanol oxidation by

- graphite nanofibers with a high loading of PtRu alloy nanoparticles. Carbon, 2007, v. 45, no. 1, p. 28 – 33.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006, 672 с.
 10. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977, 264 с.
 11. Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part I. Preparation methods and structural characteristics. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, v. 74, no. 3 – 4, p. 324 – 336.
 12. Zhou W., Zhou Zh., Song Sh., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, v. 46, no. 2, p. 273 – 285.
 13. Mukerjee S., Uran R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. Electrochimica Acta, 2002, v. 47, no. 19, p. 3219 – 3231.
 14. Pereira L.G., Paganin V.A., Ticianelli E.A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. Electrochimica Acta, 2009, v. 54, no. 7, p. 1992 – 1998.
 15. Levasseur B., Kaliaguine S. Effect of the rare earth in the perovskite-type mixed oxides $AlMnO_3$ ($A = Y, La, Pr, Sm, Dy$) as catalysts in methanol oxidation. Journal of Solid State Chemistry, 2008, v. 181, no. 11, p. 2953 – 2963.
 16. Agunaou M., Mernari B., Tatiboult J. M. Effect of the Gd substitution by Bi in the $BixGd_{1-x}VO_4$ catalysts on the catalytic behaviour of methanol oxidation. Applied Catalysis A: General, 2000, v. 196, no. 1, p. 87 – 92.
 17. Gulla A.F., Saha M.S., Allen R.J., Mukerjee S. Dual ion-beam-assisted deposition as a method to obtain low loading-high performance electrodes for PEMFCs. Electrochem. Solid-State Lett., 2005, v. 8, no. 10, p. A504 – A508.
 18. Saha M.S., Gulla A.F., Allen R.J., Mukerjee S. High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition. Electrochimica Acta, 2006, v. 51, no. 22, p. 4680 – 4692.
 19. Hirvonen J.K. Ion beam assisted deposition. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2004, v. 792, p. R12.5.1 – R.12.5.11.
 20. Бейтс Р.Г., Пейн Р., Кута Я., Егер Э., Залкинд А.Дж., Конвей Б.Е. Методы измерения в электрохимии. М.: Мир, 1977, 585 с.
 21. David K., Gosser Jr. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: VCH Publishers, Inc., 1994, p. 155.
 22. Матыс В.Г., Поплавский В.В. Компьютеризированная система автоматизации вольтамперометрических измерений. Труды БГТУ, 1999, Сер.IV, вып. VI, с. 86 – 93.
 23. Neburchilov V., Wang H., Zhang J. Low Pt content Pt – Ru – Ir – Sn quaternary catalysts for anodic methanol oxidation in DMFC. Electrochemistry Communications, 2007, v. 9, no. 7, p. 1788 – 1792.
 24. Tripkovic A.V., Popovic K.D., Grgur B.N., Bliznac B., Ross P.N., Markovic N.M. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. Electrochimica Acta, 2002, v. 47, no. 22 – 23, p. 3707 – 3714.
 25. Фильштих В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968, 420 с.
 26. Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). J. of Electroanalytical Chemistry, 1999, v. 467, no. 1, p. 132 – 142.

Поплавский Василий Владимирович — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), доцент, кандидат физико-математических наук. Специалист в области физики конденсированного состояния и материаловедения. E-mail: vasily.poplav@tut.by.

Мищенко Татьяна Сергеевна — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), аспирант. Специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: Mishchenkots@tut.by.

Матыс Владимир Генрихович — Белорусский государственный технологический университет (г. Минск), кандидат химических наук, ассистент. Специалист в области электрохимии. E-mail: VMatys@bstu.unibel.by.