

УДК 539.23:537.534.9

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ПУЧКОВ

© 2010 г. В. В. Поплавский, Т. С. Мищенко, В. Г. Матыс

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Ионно-ассистируемое осаждение платины и одного из редкоземельных металлов проводилось на титановые подложки из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ассистирующими ионами служили ионы осаждаемого металла. Осажденные покрытия исследованы методами резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He , растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Электрокаталитическая активность титановых электродов с покрытиями изучена в электрохимических реакциях выделения водорода и кислорода, окисления метанола и этанола. Установлено, что электроды с покрытиями, содержащими платину, проявляют высокую электрокаталитическую активность во всех изученных реакциях.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование поверхности конструкционных и функциональных материалов с применением ионных пучков обеспечивает возможность введения в приповерхностный слой материала контролируемых количеств любой легирующей примеси на атомном уровне в неравновесных условиях. Поскольку при ионно-лучевой обработке методами ионной имплантации, ионного перемешивания и ионно-ассистируемого осаждения металлов 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, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств (электролизеров и химических источников тока).

Электрокатализаторы должны обладать высокой каталитической активностью и селективностью в соответствующей электрохимической реакции, высокой коррозионной стойкостью в исключительно жестких условиях эксплуатации (в частности, при анодной поляризации), достаточной электропроводностью, а также невысокой стоимостью [1]. При разработке катализаторов перспективным представляется подход, предусматривающий использование в качестве основы сравнительно недорогих инертных, коррозионно-стойких в обычных условиях материалов и создание на их поверхности прочно связанных с основой активных слоев, содержащих микроколичества каталитических металлов.

Обеспечение требуемых свойств может быть достигнуто путем оптимального сочетания материалов основы разрабатываемых электрокатализаторов, со-

става формируемых рабочих покрытий, способов и режимов их формирования. 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, формировать адгезионно-прочные каталитические покрытия при незначительных затратах активирующих металлов, что особенно важно при использовании металлов платиновой группы [2, 3].

Основным каталитическим металлом, ускоряющим химические процессы, является платина. В то же время при предсказании каталитического действия и выборе состава катализаторов до сих пор используются эмпирические подходы, что обусловлено сложностью процесса катализа. Во-первых, сама каталитическая реакция является сложным многостадийным процессом, и для обеспечения достаточной скорости протекания каждой из стадий используются многокомпонентные катализаторы [4]. Во-вторых, при приготовлении нанесенных катализаторов в силу дисперсности наносимого каталитического металла проявляются эффекты сильного электронного взаимодействия металл–носитель, в результате чего каталитический металл приобретает свойства, отличные от свойств массивного металла [5]. При ионно-лучевом введении каталитического металла на наноразмерном атомном уровне эти эффекты могут проявляться по-особому [6].

Цель настоящей работы – формирование (с применением ионно-ассистируемого осаждения металлов) каталитических покрытий на титановых электродах, перспективных для использования в

электролизерах разложения воды и топливных элементов с прямым окислением органических спиртов — метанола и этанола; исследование состава и электрокаталитических свойств формируемых покрытий.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор титана в качестве основы электрода обусловлен, прежде всего, его высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, в том числе в условиях электрохимической анодной поляризации [7]. Подложки из титана ВТ-1-0 размером $2.5 \times 0.7 \times 0.1$ см подвергались перед формированием покрытий предварительному травлению в смеси фтористоводородной кислоты с массовой долей HF 40% (ГОСТ 10484-78) и азотной кислоты с концентрацией 56% (ТУ 2612-046-05761643-95) при объемном соотношении указанных растворов HF : HNO₃ = 3 : 1.

Электрокаталитические покрытия получали путем последовательного ионно-ассистируемого осаждения (режим IBAD) платины, а также никеля или одного из редкоземельных металлов в качестве активирующей добавки. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения 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 [8–10]. Осаждение металла и перемешивание атомов осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляется соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. К числу преимуществ метода следует отнести возможность формирования прочно связанного с подложкой каталитического слоя достаточной толщины и отсутствие в составе слоя инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров. Для ускорения ассистирующих ионов использовалось напряжение 20 кВ, в рабочей камере поддерживался вакуум 10^{-2} Па.

Экспериментальное исследование структуры и элементного состава слоев было проведено методами резерфордского обратного рассеяния (РОР), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА). Анализ методом РОР проводился на ускорителе AN-2500. Применялось рассеяние ионов ⁴He с начальной энергией 1.0 или 2.0 МэВ. Спектры РОР снимались при нормальном падении пучка анализи-

рующих частиц на поверхность образца, угол рассеяния ионов ⁴He составлял 170°. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ. Осуществлялась стандартная обработка спектров РОР в сочетании с моделированием по программе RUMP [11]. Исследование состава и структуры покрытий методом РСМА совместно с микроскопическим анализом проведено на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Энергия электронов 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 покрытий.

Электрокаталитическая активность модифицированных электродов на основе титана исследована в важных в практическом отношении электрохимических процессах выделения водорода и кислорода, а также в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов — перспективных источников тока. Исследования проводились при 20°C с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8, АЦП и персонального компьютера. В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного — платиновый электрод, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Активность электродов в процессах выделения водорода и кислорода из раствора 1 М H₂SO₄ изучена с помощью потенциодинамических измерений катодной и анодной поляризации электродов при скорости изменения потенциала 0.1 мВ/с. Активность в реакциях окисления спиртов исследована методом циклической вольтамперометрии [12]. Измерения проводились в растворах 1 М CH₃OH + 0.5 М H₂SO₄ и 1 М C₂H₅OH + 0.5 М H₂SO₄ при скорости изменения потенциала 50 и 100 мВ/с. Растворы готовились на дистиллированной воде из реактивов марки “чда”. Для сравнения вольтамперометрические измерения проводились при аналогичных условиях на платиновом электроде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные результаты, полученные при исследовании формируемых покрытий методом РОР, представлены на рис. 1–3. На рис. 1 приведен спектр РОР ионов ⁴He с начальной энергией $E_0 = 2.0$ МэВ покрытия, сформированного на титане последовательным осаждением никеля и платины при среднем значении плотности ионного тока 4–5 мкА/см² (Ni, Pt/Ti). В таких условиях металлами легируется

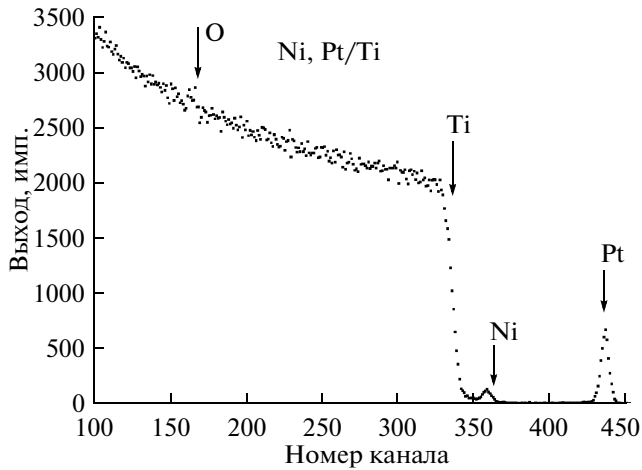


Рис. 1. Спектр РОР ионов ^4He с начальной энергией 2.0 МэВ покрытия, сформированного на титане последовательным ионно-ассистируемым осаждением никеля и платины (Ni, Pt/Ti) при среднем значении плотности тока ассистирующих ионов $j = 4\text{--}5 \text{ мкА/см}^2$.

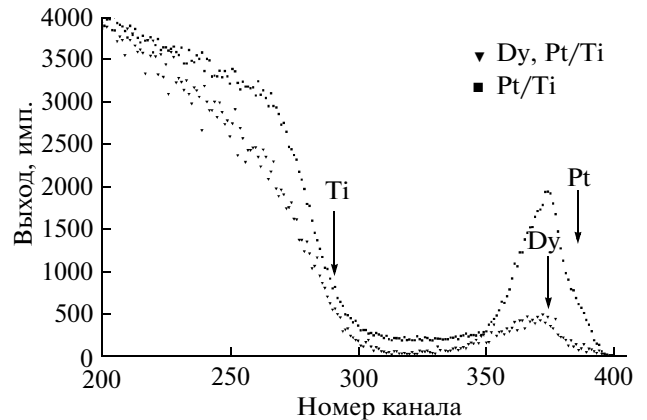


Рис. 2. Спектры РОР ионов ^4He с начальной энергией 1.0 МэВ покрытий, сформированных на титане ионно-ассистируемым осаждением: диспрозия и платины (Dy, Pt/Ti); платины (Pt/Ti) при среднем значении плотности ионного тока $j = 0.5\text{--}0.8 \text{ мкА/см}^2$.

тонкий приповерхностный слой титановой подложки. Ионно-ассистируемое осаждение металлов в менее интенсивном режиме (при среднем значении плотности ионного тока $0.5\text{--}0.8 \text{ мкА/см}^2$) 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 с начальной энергией $E_0 = 1.0 \text{ МэВ}$ покрытий, сформированных на титане осаждением платины (Pt/Ti), а также диспрозия и платины (Dy, Pt/Ti). Наличие кислорода в составе покрытия обусловлено его входением в состав оксидной пленки на исходной поверхности титана, а также осаждением из остаточной атмосферы рабочей камеры; источником углерода также является остаточная атмосфера. При моделировании экспериментальных 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 [13].

металлов в исследуемых покрытиях. Концентрация атомов металлов в максимуме распределения составляет несколько атомных процентов, толщина формируемых покрытий – около 50 нм. Слоевое содержание атомов платины в покрытии Pt/Ti составля-

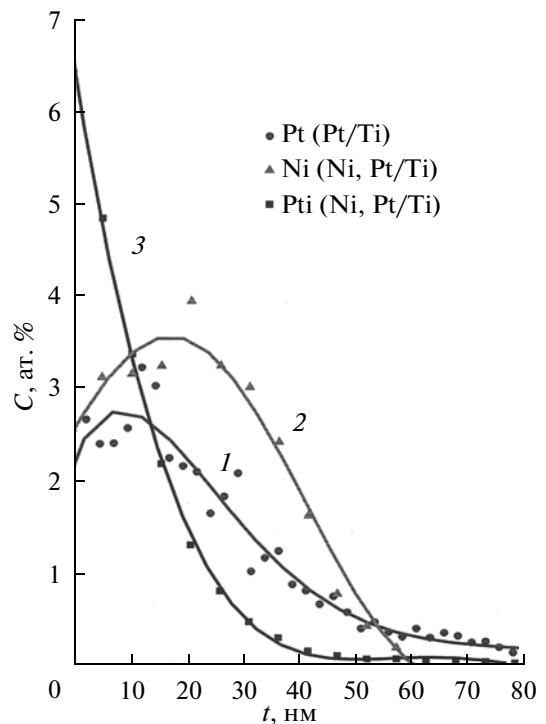


Рис. 3. Профили распределения по глубине атомов: 1 – платины в покрытии Pt/Ti; 2 – никеля в покрытии Ni, Pt/Ti; 3 – платины в покрытии Ni, Pt/Ti.

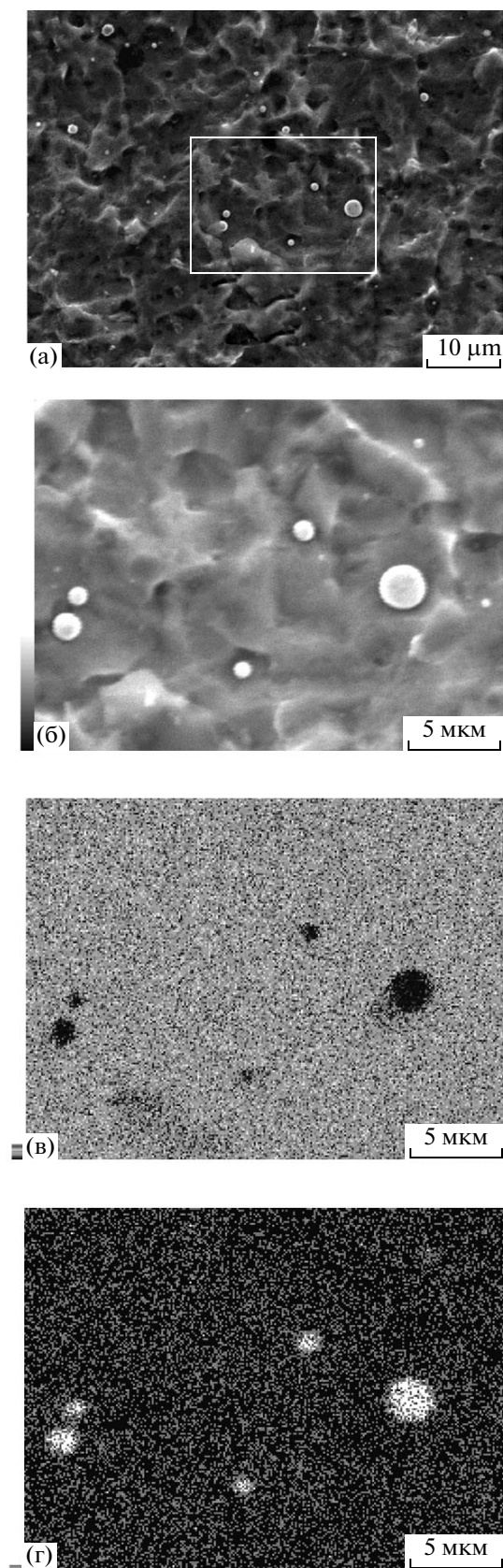


Рис. 4. Микрофотографии (а, б) поверхности покрытия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины на титан (покрытие Pt/Ti); карты распределения по поверхности участка покрытия титана (в); платины (г).

ет $- 1.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в покрытии Ni, Pt/Ti $- 0.6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; содержание никеля в покрытии Ni, Pt/Ti $- 5.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Электронно-микроскопические изображения (рис. 4а, б) показывают, что структура поверхности покрытия практически повторяет структуру поверхности титановой подложки. Методом РСМА было обнаружено, что в состав покрытия входят осаждаемые металлы, материал подложки, а также кислород и углерод. Атомы элементов, входящих в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно (рис. 4в, г). На поверхности встречаются включения осаждаемого металла размером порядка нескольких микрометров, что обусловлено попаданием капель металла из дугового разряда источника.

Каталитическая активность покрытий исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, имеющих важное практическое значение в связи с разработкой и применением электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления органических топлив, а также в процессах выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов. Наряду с практической значимостью эти электрохимические реакции являются модельными и используются в качестве тестов на электрокаталитические свойства электродов.

Результаты исследований электрокаталитической активности покрытий, сформированных последовательным осаждением на титан диспрозия и платины, а также гадолиния и платины, в реакции окисления метанола представлены на рис. 5а. Окисление метанола 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 $U \sim 0.4-0.9 \text{ В}$, а на катодной — в интервале потенциалов $\sim 0.5-0.2 \text{ В}$ относительно электрода сравнения. Сопоставление циклических вольтамперограмм, полученных при исследовании свойств платинового электрода (Pt) и электродов на основе титана с покрытиями, сформированными осаждением редкоземельных металлов и платины (Dy, Pt/Ti и Gd, Pt/Ti) (рис. 5) позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления метанола на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления метанола на титановых

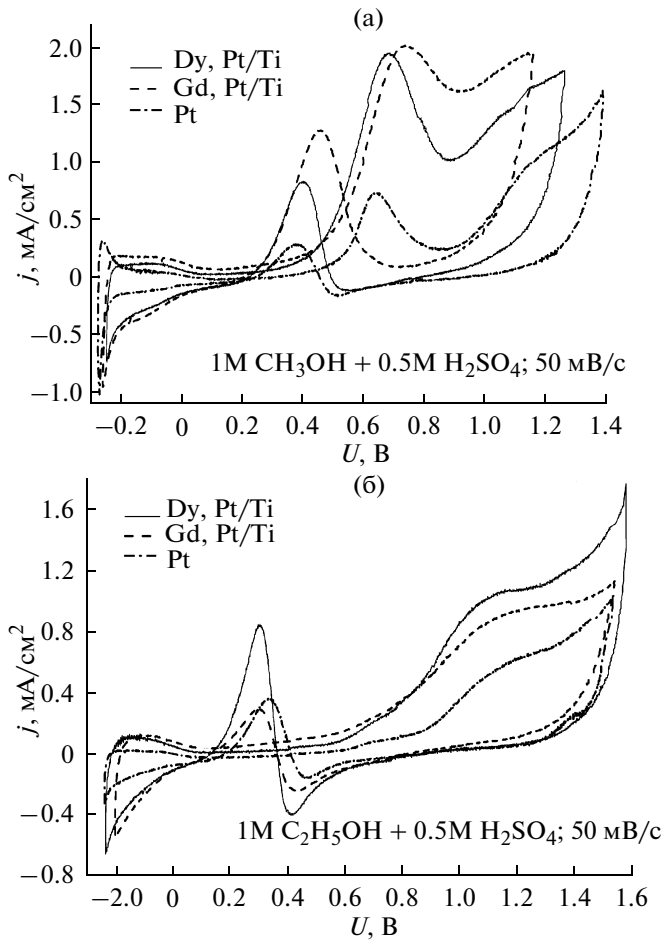


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные при электрохимическом окислении на платине (Pt) и на электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением на титан диспрозия и платины (Dy, Pt/Ti), гадолиния и платины (Gd, Pt/Ti), метанола (а), этанола (б).

электродах с покрытиями в 3–4 раза выше, чем на платине, что свидетельствует об их более высокой активности. Аналогичные результаты были получены при исследовании электрокаталитической активности электродов в реакции окисления этанола (рис. 5б).

Обнаружено, однако, что электрокаталитическая активность электродов в реакции окисления спиртов существенно зависит от содержания платины на поверхности покрытия. Так, активность электрода с покрытием Ni, Pt/Ti, концентрация атомов платины в котором максимальна на поверхности и достигает 6.4 ат. % (рис. 3, кривая 3), многократно превышает активность электродов с покрытиями, сформированными при малых плотностях ионного тока как в процессе окисления метанола (рис. 6), так и в реакции окисления этанола (рис. 7).

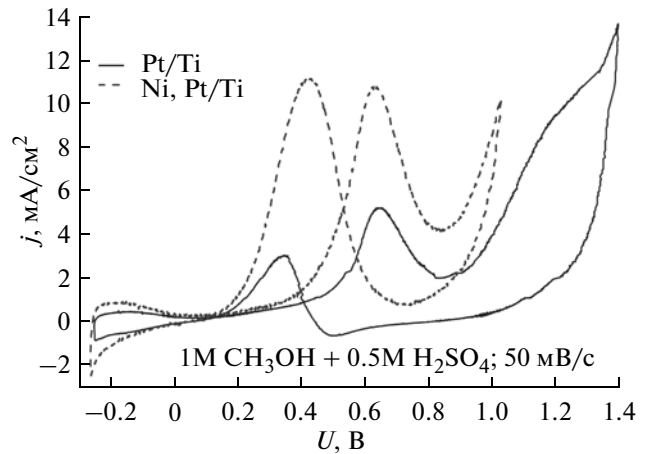


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы, полученные при электрохимическом окислении метанола на электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением на титан платины (Pt/Ti) при $j = 0.5-0.8$ мкА/см², никеля и платины (Ni, Pt/Ti) при $j = 4-5$ мкА/см².

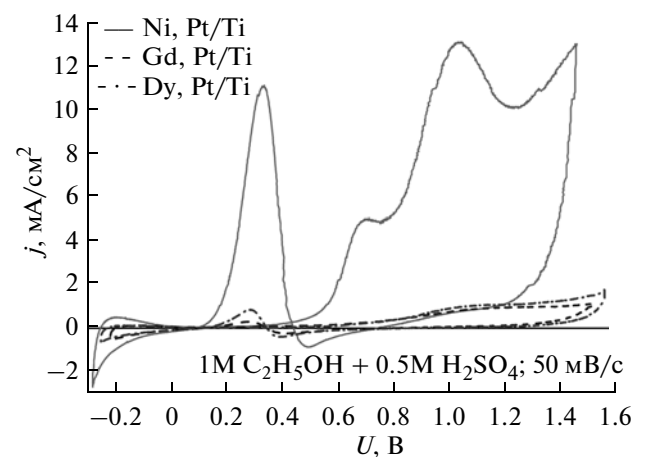


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы, полученные при электрохимическом окислении этанола на электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением на титан никеля и платины (Ni, Pt/Ti) при $j = 4-5$ мкА/см², гадолиния и платины (Gd, Pt/Ti), диспрозия и платины (Dy, Pt/Ti) при $j = 0.5-0.8$ мкА/см².

На рис. 8 приведены кривые катодной поляризации в растворе 1 M H₂SO₄ электродов с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением металлов на титан, при которой на электродах идет многостадийный процесс выделения водорода. Мерой электрокаталитической активности электрода являются либо значение плотности тока при определенном потенциале электрода, либо значение водородного перенапряжения η при определенной плотности тока [14]. Титан не проявляет активности в реакции выделения водорода [7]. Анализ полученных данных показывает, что покрытия,

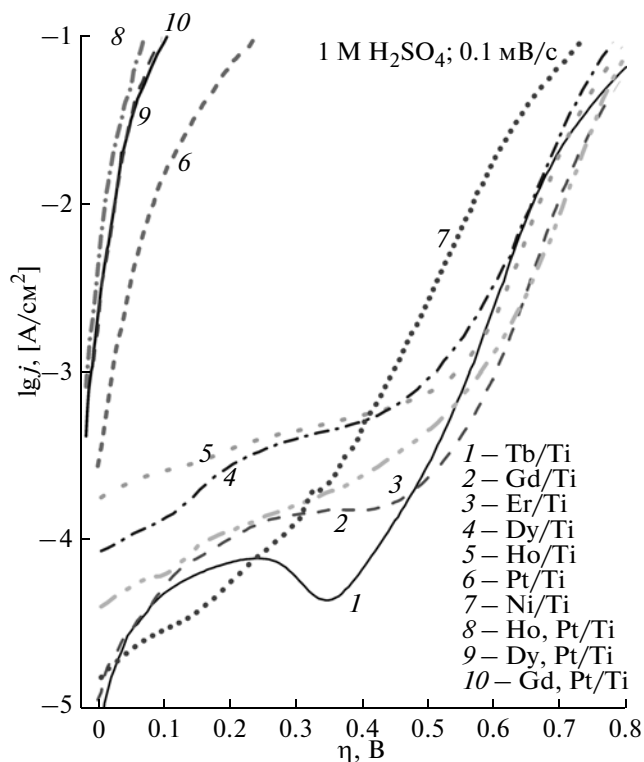


Рис. 8. Кривые катодной поляризации электродов с покрытиями, сформированными осаждением переходных металлов на титан: 1 – Tb/Ti; 2 – Gd/Ti; 3 – Er/Ti; 4 – Dy/Ti; 5 – Ho/Ti; 6 – Pt/Ti; 7 – Ni/Ti; 8 – Ho, Pt/Ti; 9 – Dy, Pt/Ti; 10 – Gd, Pt/Ti.

в состав которых не включена платина, не проявляют достаточной активности в исследуемом процессе (рис. 8, кривые 1–5, 7). Осаждение на поверхность титана платины приводит к значительному (на несколько порядков величины) увеличению активности (рис. 8, кривая 6). Введение в состав покрытий, наряду с платиной, одного из редкоземельных металлов и платины позволяет повысить электрокаталитическую активность электродов еще на порядок (рис. 8, кривые 8–10).

На рис. 9 представлены кривые анодной поляризации исследуемых электродов. Титан в растворе серной кислоты в процессе анодной поляризации подвергается пассивации (кривая 5) вследствие образования оксидного покрытия. Пассивация характерна и для покрытия из нитрида титана, сформированного на титане ионно-плазменным осаждением (кривая 6). Электроды с покрытиями, полученными ионно-ассистируемым осаждением на титан никеля или одного из редкоземельных металлов (кривые 1, 2, 4) пассивируются при плотностях тока, превышающих значения плотности тока пассивации титана на два порядка. Не подвергаются пассивации и обладают высокой электрокаталитической активностью в процессе выделения кислорода электроды с

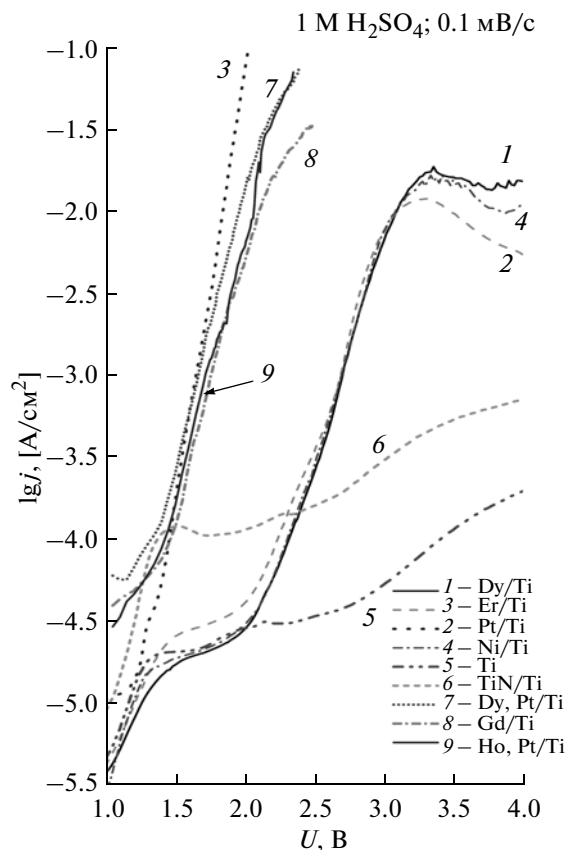


Рис. 9. Кривые анодной поляризации титана (5), титана с покрытием TiN (6) и электродов с покрытиями, сформированными осаждением переходных металлов на титан: 1 – Dy/Ti; 2 – Er/Ti; 3 – Pt/Ti; 4 – Ni/Ti; 7 – Dy, Pt/Ti; 8 – Gd, Pt/Ti; 9 – Ho, Pt/Ti.

покрытиями, сформированными осаждением платины (рис. 9, кривая 3), а также одного из редкоземельных металлов и платины (рис. 9, кривые 7–9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы покрытия, полученные ионно-ассистируемым осаждением на титан одного или последовательно двух переходных металлов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих ионов используются ионы осаждаемого металла. Структура поверхности покрытий практически повторяет структуру поверхности подложки. Их толщина достигает ~50 нм. В состав покрытий входят осаждаемые металлы, титан, а также кислород, углерод и водород. Атомы элементов, входящих в состав покрытий, распределены по поверхности практически равномерно. Кроме того, из дугового разряда источника осаждаются капли металла диаметром порядка нескольких микрометров, покрывающие менее 1% площади. Слоевое содержание

атомов металлов в исследуемых покрытиях составляет $\sim 10^{16}$ см⁻².

Титановые электроды с покрытиями, в состав которых включена платина, обнаруживают высокую каталитическую активность в важных в практическом отношении электрохимических процессах окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия топливных элементов, а также в реакциях выделения водорода и кислорода из водных растворов электролитов. Активность электродов зависит от состава покрытий и концентрации платины на поверхности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности применения ионно-ассистированного осаждения переходных металлов в предложенном режиме для формирования каталитической поверхности титановых электродов, перспективных для применения в качестве анодов топливных элементов с прямым окислением спиртов, а также электродов электролизеров разложения водных растворов на водород и кислород.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н.В., Касаткин Э.В.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 448.
2. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Ред. Поут Дж.М. и др. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
3. *Komarov F.F., Poplavsky V.V.* // Rad. Eff. 1988. V. 106. № 1/2. P. 1.
4. Электродные процессы в растворах органических соединений / Ред. Дамаскин Б.Б. М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с.
5. *Слинкин А.А.* // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 5.
6. *Poplavsky V.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 28. № 4. P. 534.
7. *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. 264 с.
8. *Gulla A.F., Saha M.S., Allen R.J., Mukerjee S.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. V. 8. № 10. P. A504.
9. *Saha M.S., Gulla A.F., Allen R.J., Mukerjee S.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 22. P. 4680.
10. *Hirvonen J.K.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. V. 792. P. R12.5.1.
11. *Doolittle L.R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 15. P. 227.
12. *Gosser Jr. David K.* Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. New York: VCH Publ. Inc., 1994. 155 p.
13. *Тульев В.В., Ташлыков И.С.* // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 3. С. 54.
14. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1984. 519 с.

Formation of Catalytic Coating on Titanium Electrodes with the Use of Ion Beams

V. V. Poplavsky, T. S. Mishchenko, and V. G. Matys

Ion beam assisted deposition (IBAD) of platinum with rare earth metal onto titanium substrate was carried out from neutral fraction of vapor and ionized plasma of pulsed electric arc. The ions of deposited metal had an effect of ions assisting to the process. The coatings was investigated using the RBS, SEM and EMA methods. Electrocatalytic activity of the electrodes with coatings was studied in the electrochemical reactions of hydrogen and oxygen evolution as well as methanol and ethanol oxidation. Electrodes with coatings containing platinum showed a high level of electrocatalytic activity in all tested reactions.