

# СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И СВИНЦА

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

Белорусский государственный технологический университет,  
220050 г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. +375-17-2271091, e-mail: [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)

Исследован элементный состав каталитических покрытий, сформированных на стеклоглереде и графите ионно-ассистируемым осаждением (IBAD) платины и свинца из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла. Электрокаталитические свойства покрытий исследованы в реакции выделения водорода.

## Введение

Целью данной работы является исследование состава и электрокаталитических свойств покрытий, сформированных на стеклоглереде и графите путем ионно-ассистируемого осаждения платины и свинца в режиме IBAD. Формирование покрытий с применением ионных пучков обеспечивает в сравнении с традиционными способами их нанесения возможность внедрения в приповерхностный слой материала подложки контролируемых количеств любой легирующей примеси в неравновесных условиях, что позволяет превышать предел равновесной растворимости легирующей примеси. Осаждаемые металлы в силу размерного несоответствия атомов абсолютно нерастворимы в углероде и не взаимодействуют как с углеродом, так и между собой в твердом состоянии. В то же время углеродные материалы широко используются в качестве основы электродов, на которую различными методами наносится каталитический металл с целью формирования активного слоя.

## Методика исследований

Формирование покрытий осуществлено методом ионно-ассистируемого осаждения платины, а также последовательно платины и свинца на подложки из графита марки МГ-1 и стеклоглереда СУ-2000. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла, в то время как в классическом варианте, осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц; ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 20 кВ; среднее значение плотности ионного тока составляло 4–5 мкА/см<sup>2</sup>; в рабочей камере поддерживался вакуум 10<sup>-2</sup> Па.

Экспериментальное исследование состава формируемых покрытий проведено методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и

рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА), резерфордского обратного рассеяния (РОР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Исследование состава и структуры покрытий методом РСМА совместно с микроскопическим анализом осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Исследование покрытий методом РОР проводилось с применением ускорителя АН-2400 (НИИ ПФБ БГУ), методом РФС – на электронном спектрометре ЭС-2401.

Электрокаталитическая активность электродов с формируемыми покрытиями исследовалась в реакции выделения водорода. Катодные поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с в растворе 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исследования осуществлялись в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1. В качестве рабочего электрода использован исследуемый образец; в качестве вспомогательного – платиновый электрод. Значения потенциала исследуемых электродов измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены электронномикроскопические снимки покрытия, полученного последовательным осаждением на стеклоглерод платины и свинца, а на рис. 2 – результаты исследования покрытия, сформированного осаждением платины. В состав покрытий входят осаждаемые металлы, а также углерод и кислород. Покрытия повторяют макроструктуру подложки. Атомы элементов, входящих в состав покрытий распределены по поверхности практически равномерно. Имеются включения осаждаемых металлов размером ~1 мкм, обусловленные осаждением капель из дугового разряда источника.

На рис. 3 представлен спектр РОР ионов <sup>4</sup>He с начальной энергией 1,5 МэВ от поверхности стеклоглереда (GC – glasslike carbon) с покрытием, сформированным осаждением платины. Слоевое содержание атомов платины в покрытии составляет 3,4·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>; концентрация в максимум распределения 8 ат.%; максимум распределения находится на глубине 60 нм.

При исследовании состава покрытий и особенностей электронной структуры атомов методом РФС, установлено, что между атомами эле-

ментов, входящих в состав покрытий, имеет место электронное, в т. ч. и химическое взаимодействие. Так, атомы каталитических металлов, а также углерода и кислорода в анализируемом методом РФС слое находятся в нескольких валентных состояниях.

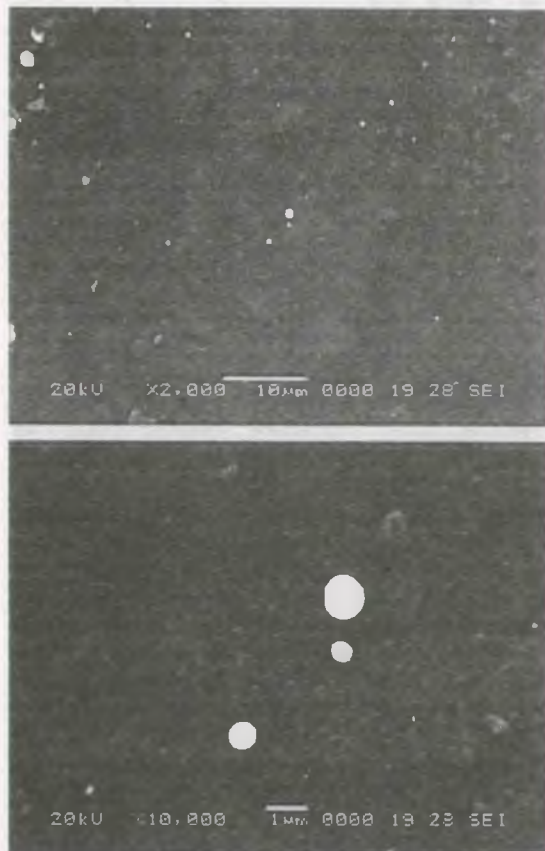


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки покрытия, сформированного последовательным осаждением платины и свинца на стеклогуглерод

На рис. 4 представлены фотоэлектронные спектры от поверхности покрытий, сформированных осаждением свинца, а также платины и свинца. Наряду с осажденными металлами в составе покрытий обнаруживаются кислород и углерод, что, как и данные, полученные другими аналитическими методами, подтверждает перемешивание компонентов в процессе ионно-ассистированного осаждения металлов в предложенном режиме. Интенсивность спектральных линий, отвечающих эмиссии электронов из атомов первого из осаждаемых металлов (платины), мала, что обусловлено меньшим его содержанием в анализируемом слое. Атомы свинца в покрытии находятся в двух валентных состояниях: в основном состоянии и в состоянии в гораздо более высокой степени окисления, что подтверждается наличием в спектрах двух спектральных дублетов в интервалах энергий связи 130–135 и 162–167 эВ, обусловленных эмиссией электронов из Pb4f-уровней.

Результаты исследований электрокаталитической активности электродов на основе графита и стеклогуглерода с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением платины,

а также последовательно платины и свинца, представлены на рис. 5, 6 в виде кривых катодной поляризации исследуемых электродов в растворе 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Характеристикой активности электродов являются значения плотности тока электрохимической реакции выделения водорода при определенном значении потенциала электрода.

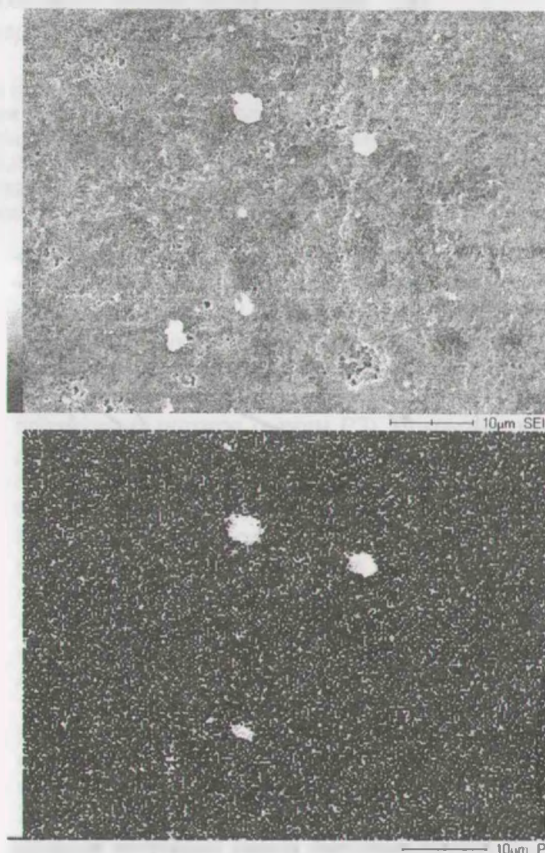


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок и распределение платины по поверхности покрытия, сформированного осаждением платины на стеклогуглерод

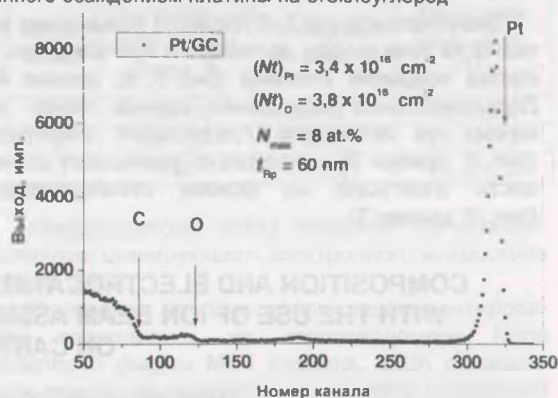


Рис. 3. Спектр POP ионов <sup>4</sup>He с начальной энергией 1,5 МэВ от поверхности стеклогуглерода (GC) с покрытием, сформированным осаждением платины

Покрытия, сформированные осаждением свинца, (рис. 5, 6, кривые 2) не приводят к увеличению активности углеродных электродов или даже уменьшают ее.

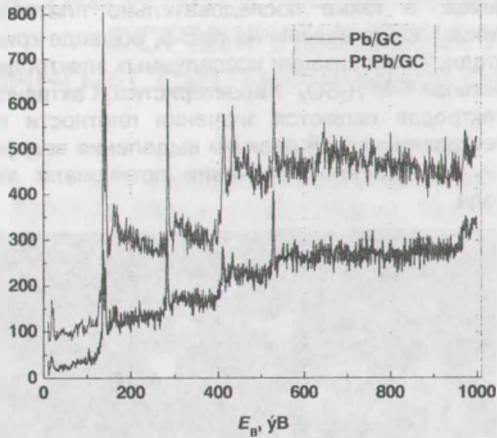


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры покрытий, сформированных ионно-ассистируемым осаждением свинца; платины и свинца на стеклоуглерод (GC)

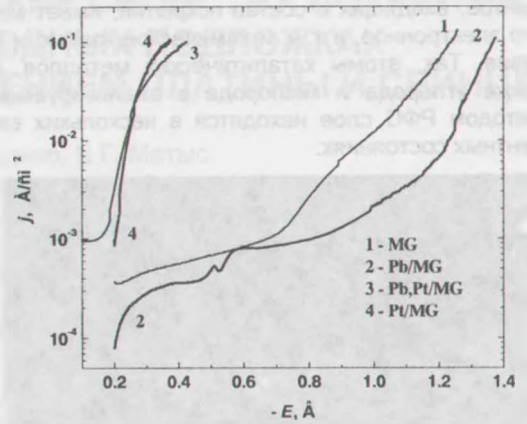


Рис. 6. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах из графита МГ-1 (MG) с покрытиями, сформированными осаждением платины и свинца

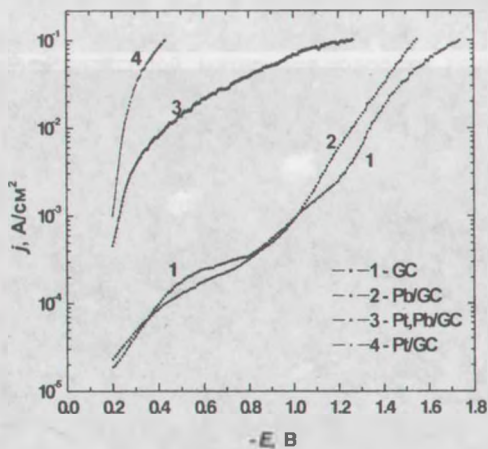


Рис. 5. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах из стеклоуглерода (GC) с покрытиями, сформированными осаждением платины и свинца

Значительное (на 2–3 порядка) повышение активности электродов достигается при введении в состав покрытий платины (рис. 5, 6, кривые 4). Дополнительное осаждение свинца почти не влияет на активность графитового электрода (рис. 6, кривая 3) и несколько уменьшает активность электрода на основе стеклоуглерода (рис. 5, кривая 3).

### Заключение

Исследованы покрытия, формируемые на стеклоуглероде и графите ионно-ассистируемым осаждением платины и свинца из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла. В состав покрытий входят осаждаемые металлы (платина, свинец), материал углеродной подложки, а также кислород. 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 платины в исследуемых покрытиях составляет  $\sim 3,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Между атомами элементов, входящих в состав покрытий, имеет место интенсивное перемешивание, а также электронное взаимодействие.

Электродокаталитическая активность покрытий существенно зависит от природы осаждаемых металлов. Высокая каталитическая активность в реакции выделения водорода достигается на углеродных электродах с покрытиями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины.

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

## COMPOSITION AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF COATINGS PREPARED WITH THE USE OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM AND LEAD ON CARBON SUBSTRATES

Vasily Poplavsky\*, Tatsiana Mishchenko, Vladimir Matys  
Belarusian State Technological University,

220050 Minsk, Sverdlov St. 13a, phone: +375-17-2271091, e-mail: [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)

Composition of the catalytic coatings prepared by ion-beam assisted deposition (IBAD) of platinum and lead on glasslike carbon and graphite substrates was investigated. The distinctive feature of this method is the use of depositing metal ions as assisted ions. Deposition of each metal was carried out in successively from neutral fraction of vapor and ionized plasma of vacuum electric arc between the working electrodes of the depositing metal. Electrocatalytic activity of the coatings was investigated in the reaction of hydrogen evolution.