

ЛИТЕРАТУРА

1. Рипан Р., Четяну Н. Неорганическая химия. Т.2. М.: Мир, 1972. - С. 722.
2. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. II, London – N.Y. – Toronto, 1946. -P. 490.
3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1973.

УДК 541.128.13:537.534.9

В. Г. Матыс, ассистент;
И. М. Жарский, профессор;
В. В. Поплавский, доцент

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ,
СФОРМИРОВАННЫХ НА ГРАФИТЕ И СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ В
РЕЖИМЕ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

Electrocatalytic properties of coatings deposited on graphite and glassy carbon surfaces have been studied. The coatings were formed with ion beam assisted deposition of platinum or platinum and one of the following metals: Ag, Ni, Co, Pb, Ir, Cu, Sn, Ti. Ion beam treatment results in considerable increase of electrocatalytic activity of carbon electrodes in the hydrogen evolution reaction. Deposition of another metal on the platinum coating results in some decrease in activity, though this reduction does not correlate with the activity of pure metals. Influence of another metal on the activity may be explained by interaction between the metal and the platinum. Effect of carbon substrate on the studied electrocatalytic properties also is observed.

Углеродные материалы широко используются в качестве электродных как в электрохимических производствах [1–3], так и в электрохимическом анализе [4, 5]. Для улучшения рабочих характеристик углеродных электродов и повышения их электрокаталитической активности поверхность электродов подвергают активации. Наиболее часто применяется электрохимическая активация, в результате которой имеет место развитие поверхности электрода, формирование на поверхности различных функциональных групп, а также осаждение дисперсных частиц оксидов металлов [6–12]. Перспективным представляется и модифицирование поверхности электродов ионно-

лучевой обработкой. В силу неравновесности процесса взаимодействия ускоренных ионов с веществом и других особенностей ионного легирования применение ионно-лучевых методов обработки для формирования электрокаталитически активных коррозионно-устойчивых покрытий на электродах обеспечивает в сравнении с традиционными способами защиты от коррозии и приготовления гетерогенных катализаторов ряд преимуществ, позволяющих получать при незначительных затратах легирующей примеси поверхностные слои, обладающие часто уникальными свойствами [13]. Исследования электрокаталитических свойств углеродных электродов, модифицированных методом ионной имплантации, выполнены, например, в работах [14–17].

Настоящая работа посвящена изучению электрокаталитических свойств покрытий, формируемых на поверхности углеродных материалов – графита и стеклоуглерода, ионно-ассистированным осаждением платины в сочетании с другими металлами.

Ионно-ассистированное осаждение сочетает в себе преимущества ионной имплантации и ионного перемешивания и, в отличие от ионной имплантации, позволяет формировать адгезионно прочные покрытия сравнительно большой толщины. Формирование покрытий проводилось с применением ускорительной установки ионного легирования с импульсным электродуговым ионным источником. Осаждение металла и легирование поверхности углеродной подложки ускоренными ионами того же металла осуществлялись из нейтральной фракции пара и плазмы дугового разряда. Испарение осаждаемого металла и ионизация его атомов происходили в низковольтном дуговом разряде между двумя металлическими электродами. Ускорение ионов осуществлялось напряжением 20 кВ. Интегральные потоки атомов и ионов осаждаемых металлов составляли $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Анализ состава формируемых покрытий проводился методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Исследования методом РОР проводились на ускорителе АН-2500. В качестве анализирующих частиц использованы ионы He^+ с начальной энергией 1,5 или 2,0 МэВ. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 17 кэВ. Анализ формируемых покрытий методом РФС проводился с использованием электронного спектрометра ЭС-2401. Эмиссия фотоэлектронов возбуждалась AlK_α -излучением с энергией рентгеновских фотонов 1486,6 эВ. Раз-

решающая способность спектрометра составляла 1,0 эВ; погрешность в измерении энергии связи – 0,2 эВ.

Исследование электрокаталитических свойств углеродных электродов проведено с использованием стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки ЯСЭ–2 и потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве электрода сравнения использован насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), в качестве вспомогательного противозэлектрода – платиновый электрод. Электрохимические измерения проводились в растворе 1 М H_2SO_4 , приготовленном на дистиллированной воде (кислота марки "х.ч."). Электродные пространства ячейки разделялись пористым стеклянным фильтром. Управление программатором и потенциостатом, а также регистрация токов и потенциалов осуществлялись с применением системы автоматизации вольтамперметрических измерений на основе компьютера IBM PC [18].

Проведено исследование электрокаталитической активности в реакции выделения водорода электродов на основе графита марки МГ–1 и стеклоуглерода СУ–20, на поверхности которых сформированы покрытия посредством ионно-ассистированного осаждения только платины и платины в сочетании с одним из металлов группы: Ag, Ni, Co, Pb, Ir, Cu, Sn, Ti. Формирование двухэлементных покрытий осуществлялось последовательным осаждением платины и второго из металлов указанной группы. Для сопоставления результатов были также проведены электрохимические измерения на соответствующих чистых металлах. Снятие квазистационарных катодных поляризационных кривых исследуемых электродов проводилось в потенциодинамических условиях при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Катодная поляризация электродов начиналась от потенциала –0,2 В (отн. ХСЭ) и заканчивалась по достижении плотности тока $j \approx 100$ мА/см². Видимая рабочая поверхность исследуемых электродов составляла ~0,5 см²; плотность тока поляризации рассчитывалась на единицу видимой поверхности. Циклические вольтамперограммы электродов снимались при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

Ионно-ассистированное осаждение платины на поверхность стеклоуглерода и графита приводит к значительному увеличению электрокаталитической активности поверхности электродов в реакции выделения водорода [19, 20]. На рис. 1 представлены поляризационные кривые выделения водорода на стеклоуглероде (СУ) и графите (МГ). Активность электродов, модифицированных платиной, значи-

тельно выше, чем исходных немодифицированных (ср. кривые 1' и 1, 2' и 2 соответственно) и практически совпадает с активностью чистой платины (см. кривую 3).

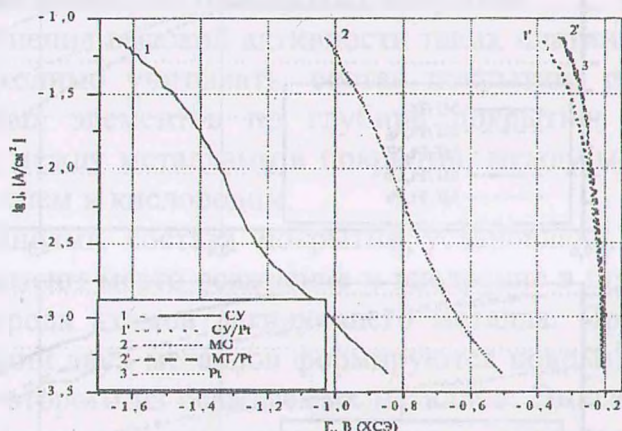


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на электродах из: 1 – стеклоуглерода (СУ); 1' – СУ/Pt; 2 – графита (МГ); 2' – МГ/Pt; 3 – платины

Для электродов с покрытием, сформированным последовательным осаждением платины и другого металла, электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода в целом остается достаточно высокой, значительно выше, чем для немодифицированных графита и стеклоуглерода. Поляризационные кривые выделения водорода на таких электродах представлены на рис. 2. В то же время осаждение второго металла на платиновое покрытие приводит к некоторому снижению активности.

Как следует из полученных данных (рис. 2), корреляции между активностью и типом осаждаемого металла не существует. Так, в случае графита активность убывает в ряду $\text{Co} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Ag}$, в случае стеклоуглерода – в ряду $\text{Ag} \approx \text{Co} > \text{Ni} \approx \text{Pb}$, а в случае чистых металлов – в ряду $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Ag} > \text{Pb}$ (рис. 3).

Можно отметить, что как для графита, так и для стеклоуглерода нанесение поверх платины никеля приводит к наибольшему снижению активности, в то время как чистый никель обладает достаточно высокой активностью. Нанесение кобальта практически не сказывается на снижении активности в случае обоих носителей. Нанесение серебра в случае графита приводит к значительному снижению активности, а в случае стеклоуглерода – активность практически не меняется. Добавка свинца действует наоборот: в случае графита незначительно снижает активность, а в случае стеклоуглерода – снижение активности существенно.

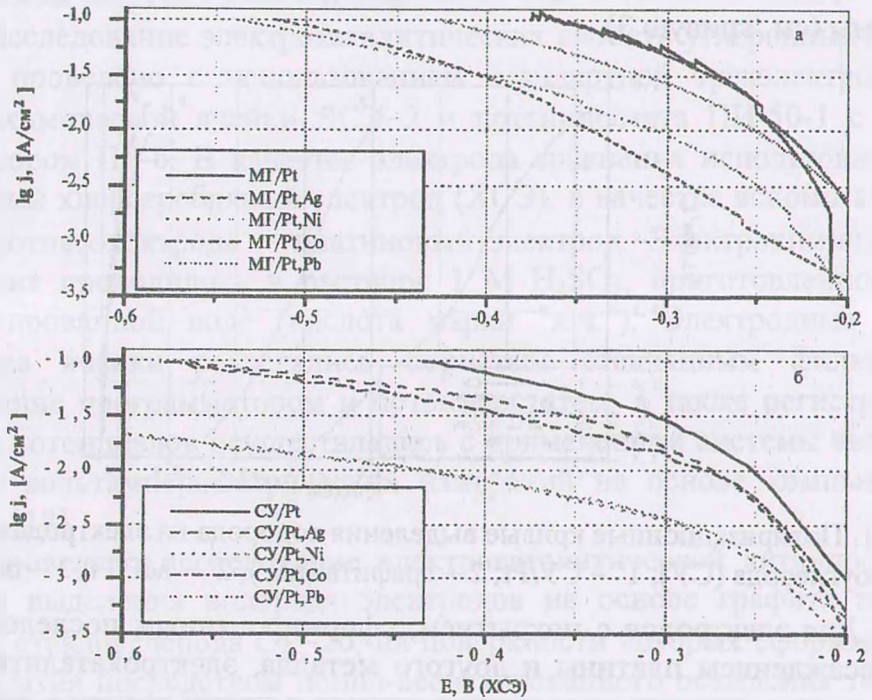


Рис. 2. Поляризационные кривые выделения водорода из 1 М H₂SO₄ : а) на стеклоуглероде (CY); б) на графите (MG) с платиносодержащими покрытиями

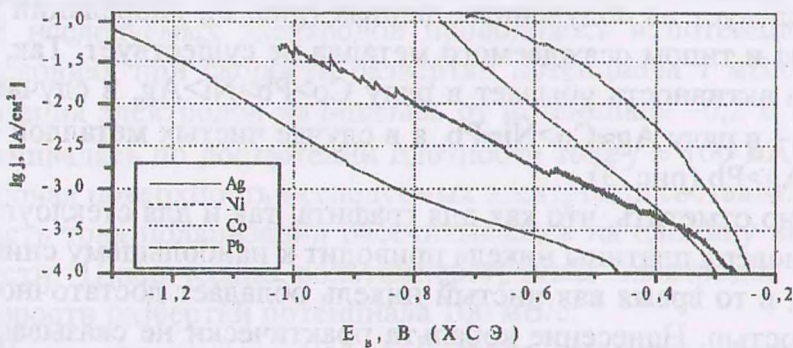


Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 1 М H₂SO₄ на металлах

Таким образом, в результате осаждения на поверхность стеклоуглерода и графита после платины второго металла активность полученных покрытий в реакции выделения водорода в сравнении с плати-

новым покрытием несколько снижается. Однако это снижение не связано напрямую с активностью самих осаждаемых после платины металлов. Активность электродов в этих случаях остается высокой и часто сравнимой с активностью платиновых покрытий.

Для объяснения высокой активности таких платиносодержащих покрытий необходимо учитывать: состав покрытий; распределение атомов различных элементов по глубине покрытия; возможность взаимодействия между металлами в покрытии, между металлами, углеродным носителем и кислородом.

Исследованиями состава покрытий установлено, что при их формировании имеют место осаждение и внедрение в приповерхностный слой электрода атомов легирующего металла. При последовательном осаждении двух металлов формируются покрытия с выходом на поверхность второго из осаждаемых металлов. Эмиссия фотоэлектронов из атомов металла, осаждаемого первым, обнаруживается чаще всего лишь после травления анализируемой поверхности пучком ионов Ag^+ . В то же время имеет место перемешивание осаждаемых последовательно слоев. Наряду с осаждаемыми металлами обнаруживается наличие значительных количеств кислорода. Содержится в формируемых покрытиях и углерод. Наличие кислорода обусловлено ионизацией и внедрением молекул остаточных газов и, в большей степени, сорбционными процессами. Толщина формируемых покрытий достигает 100–200 нм.

Несмотря на то, что на поверхности исследуемых электродов, сформированных двухэлементной ионной обработкой, концентрация атомов платины очень мала или равна нулю, на циклических вольтамперограммах (рис. 4) обнаруживаются участки, характерные для платинового электрода, а именно: водородный участок, соответствующий процессам адсорбции/десорбции водорода в области потенциалов -0.2 – $+0.15$ В; двойнослойный участок ($+0.2$ – $+0.5$ В); участки, соответствующие адсорбции ($+0.5$ – $+1.0$ В на анодной части кривых) и десорбции ($+0.3$ – $+0.8$ В на катодной части кривых) кислорода. По сравнению с чистой платиной эти участки выражены менее отчетливо. В частности на участке десорбции водорода присутствует только один пик, в то время как для чистой платины проявляются два пика.

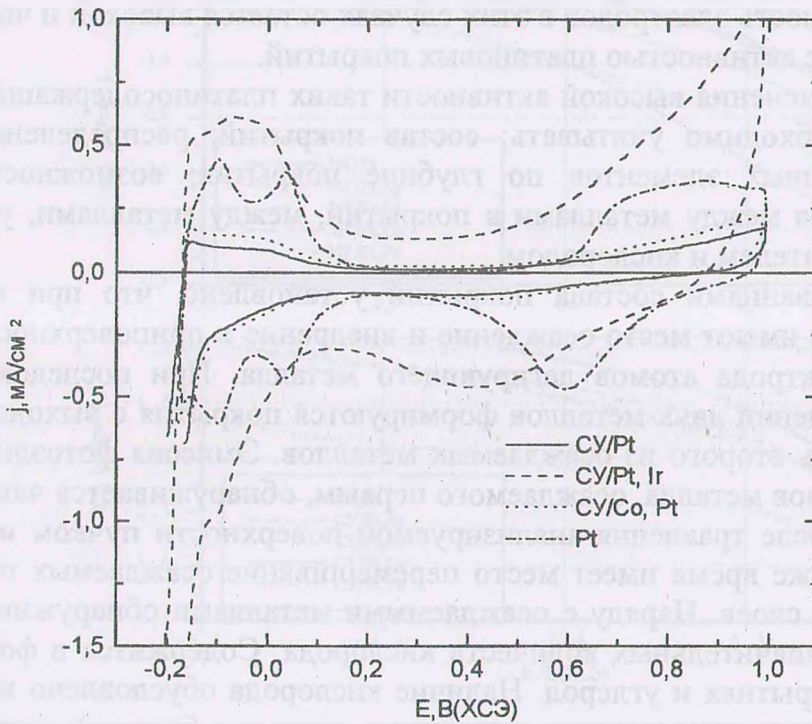


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов на основе стеклоуглерода (CY) с платиносодержащими покрытиями и платинового электрода

По циклическим вольтамперограммам проведена оценка площади центров адсорбции водорода на поверхности исследуемых электродов. При этом в соответствии с методикой [21] рассчитана площадь под максимумами тока, соответствующими десорбции водорода на анодной части поляризационных кривых в диапазоне потенциалов -0.2 — $+0.2$ В. По ее величине определен заряд Q_H , соответствующий количеству адсорбированного водорода, который в предположении монослойной адсорбции пропорционален площади платиновых центров на поверхности электрода. Для единицы поверхности гладкой платины одному монослою адсорбированного водорода соответствует заряд Q_H^0 равный 210 мкКл/см^2 . В табл. 1 представлены рассчитанные значения заряда Q_H и фактора шероховатости f , который вычисляли по формуле $f = Q_H/Q_H^0$.

Сопоставление полученных значений Q_H или f с плотностью тока электрохимической реакции на соответствующих электродах (рис. 2) позволяет отметить, что в целом существует корреляция между активностью и площадью платиновых центров.

Таблица 1

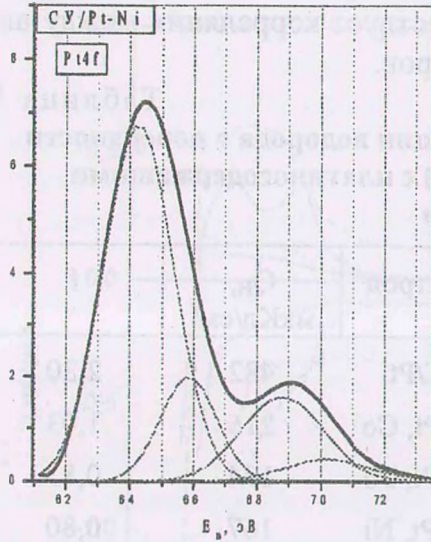
Значения параметров Q_H и f для десорбции водорода с поверхности стеклоуглерода (СУ) и графита (МГ) с платиносодержащими покрытиями

Электрод	Q_H , мкКл/см ²	f	Электрод	Q_H , мкКл/см ²	f
СУ/Pt, Ag	997	4,75	МГ/Pt	482	2,30
СУ/Pt, Ir	969	4,61	МГ/Pt, Co	216	1,03
СУ/Co, Pt	269	1,28	МГ/Pt, Pb	174	0,83
СУ/Pt	190	0,90	МГ/Pt, Ni	167	0,80
СУ/Pt, Sn	117	0,56	МГ/Pt, Cu	158	0,75
СУ/Pt, Ni	69	0,33	МГ/Pt, Ti	113	0,54
СУ/Pt, Pb	61	0,29	МГ/Pt, Ag	28	0,13

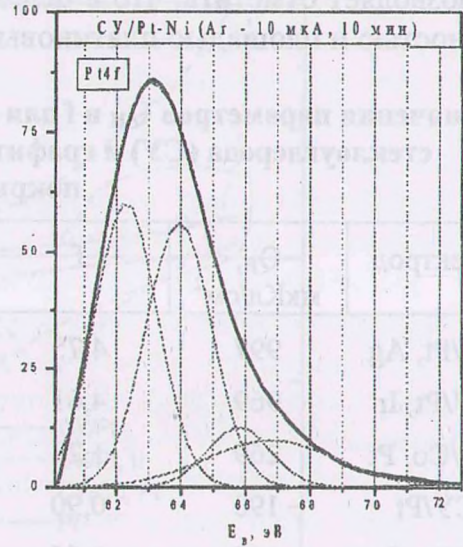
В то же время следует принимать во внимание, что в состав исследуемых покрытий входят атомы платины в нескольких различных валентных состояниях. Фотоэлектронные спектры 4f-уровня атомов Pt, представленные на рис. 5, иллюстрируют сказанное на примере электрода СУ/Pt-Ni.

По мере анализа методом РФС все более глубоких слоев покрытия (при распылении анализируемой поверхности ионами Ag^+) обнаруживаются различия как в количестве атомов платины в анализируемом слое, так и в электронной структуре атомов (рис. 5). Причем электронная структура атомов платины зависит от природы второго из осаждаемых металлов.

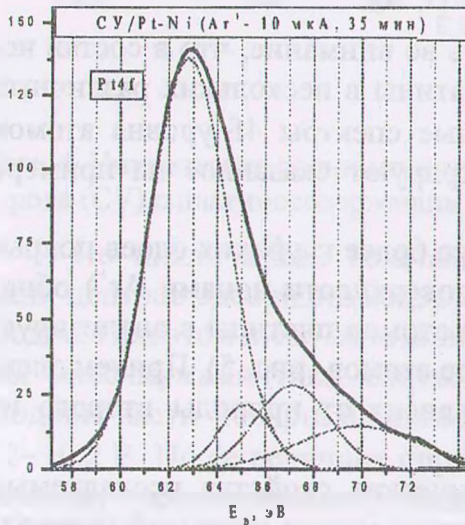
Таким образом, электрокаталитические свойства исследуемых покрытий на углеродных электродах определяются природой углеродной матрицы, составом покрытия, взаимодействием атомов элементов, входящих в состав покрытия.



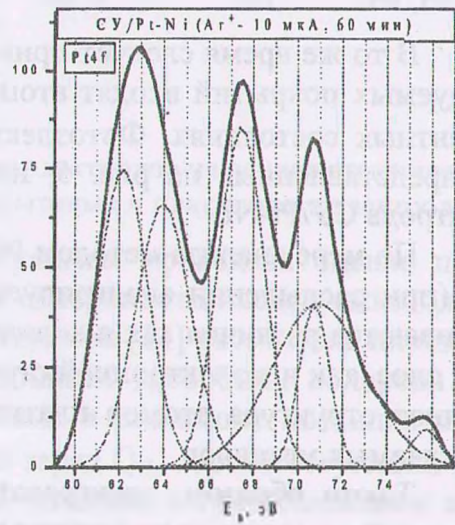
а



б



в



г

Рис. 5. Спектры фотоэлектронов, возбужденных с 4f-уровней атомов Pt, входящих в состав покрытия Pt-Ni на стеклоуглероде (СУ), снятые: а) до ионного травления; после травления ионами Ag^+ при плотности ионного тока 10 мкА/см^2 в течение времени: б) 10 мин; в) 35 мин; г) 60 мин

ЛИТЕРАТУРА

4. Якименко Л.И. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
5. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
6. Тарасевич М.Р. Электрокатализ углеродистыми материалами // Итоги науки и техники. Сер. электрохимия, т. 19. – М.: ВИНТИ, 1983. – С. 171–243.
7. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 264 с.
8. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
9. Sundberg K. M., Smyrl W.H., Atanasoska Lj., Atanasoski R. Surface Modification and Oxygen Reduction on Glassy Carbon in Chloride Media // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, No. 2. – P. 434-439.
10. Freund M.S., Brajter-Toth A., Cotton T.M., Henderson E.R. Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy in the Characterization of Graphite Electrodes // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, No. 10. – P. 1047-1049.
11. Kepley L.J., Bard A.J. Ellipsometric, Electrochemical, and Elemental Characterization of Surface Phase Produced on Glassy Carbon Electrodes by Electrochemical Activation // Anal. Chem. – 1988. – Vol. 60, No. 14. – P. 1459-1467.
12. Wang J., Martinez T., Yaniv D.R., McCormick L.D. In Situ Characterization of Electrochemically Activated Glassy Carbon Electrodes with Scanning Tunneling Microscopy // J. Electroanal. Chem., 1990. – Vol. 278. – P. 379-386.
13. Alliaata D., Haring P., Haas O., Kotz R., Siegenthaler H. In Situ Atomic Force Microscopy of Electrochemically Activated Glassy Carbon // Electrochemical and Solid-State Letters. – 1998. – Vol. 1, No. 2. – P. 33-35.
14. Dong S., Kuwana T. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Dispersed Metal Oxide Particles // J. Electrochem. Soc. – 1984. – Vol. 131, No. 4. – P. 813-819.
15. Barbero C., Kotz R. Electrochemical Activation of Glassy Carbon: Spectroscopic Ellipsometry of Surface Phase Formation // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, No. 1. – P. 1-6.

16. Komarov F.F., Poplavsky V.V. Review Article. Ion Beam Modification of Catalytic Properties of Solids // *Radiation Effects*. – 1988. – V. 106, Nos. 1+2. – P. 1–26.
17. Wolf G.K., Zucholl K., Folger H., O’Grady W.E. Ion Implanted Catalysts for Fuel Cell Reactions // *Nucl. Instrum. and Meth.* – 1983, Vol. 209/210. – P.835–840.
18. Wolf G.K., Zucholl K., Folger H. Catalytic Properties of Ion-Bombardment Non-Metals // *Nucl. Instrum. and Meth.* – 1984, Vol. B229. – P.240–245.
19. Takahashi K., Yoshida K., Iwaki M. Effect of Ion Implantation on Electrochemical and Surface Properties of Glassy Carbon // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* – 1985. – V. B7/8, – P. 526–529.
20. Poplavsky V.V. Influence of the Implantation of Transition Metal Ions on the Electrocatalytic Activity of Carbon Materials // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* – 1987. – V. B28, No. 3–4. – P. 534–539.
21. Матыс В.Г., Поплавский В.В. Компьютеризированная система автоматизации вольтамперометрических измерений // *Труды БГТУ. Сер. IV, вып. 6.* – Мн., 1998. – С. 86–93.
22. Poplavsky V.V., Zharsky I.M., Bely I.M., Matys V.G. Effect of Ion Beam Treatment on Electrochemical Properties of Glassy Carbon Electrodes // *International Symposium on Ion Implantation of Science and Technology (IIST’97). Conference Proceedings.* – Naleczow, Polska. – 1997. – P. 186–192.
23. Poplavsky V.V., Matys V.G., Zharsky I.M., Shnyp V.A. Electrocatalytic Properties of Graphite Modified by Ion Assisted Metals Deposition // *11th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM–98). Abstracts.* – Amsterdam, Holland. – 1998. – P. 135-136.
24. Bagotsky V.S., Skundin A.M. Electrocatalysts on supports – I. Electrochemical and adsorptive properties of platinum microdeposits on inert supports // *Electrochimica Acta.* – 1984. – Vol. 29, No. 6. – P. 757-765.