

544  
М34

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 544.65:544.4

**Матыс Владимир Генрихович**

**ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, СТЕКЛОУГЛЕРОДА И ГРАФИТА,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДАМИ ДИФФУЗИОННОГО И ИОННО-  
ЛУЧЕВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Минск – 2005

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

Научный руководитель —

кандидат химических наук, профессор,  
**Жарский Иван Михайлович**,  
Белорусский государственный технологический  
университет, кафедра химии, технологии электро-  
химических производств и материалов электронной  
техники

Официальные оппоненты —

доктор технических наук, профессор,  
**Хмыль Александр Александрович**,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники

доктор химических наук, профессор,  
**Кулак Анатолий Иосифович**,  
Институт общей и неорганической химии Нацио-  
нальной академии наук Беларуси

Опонирующая организация —

Институт Химии Новых Материалов Нацио-  
нальной академии наук Беларуси

Защита состоится 11 октября 2005г. в 10<sup>00</sup> на заседании совета по защите дис-  
сертаций Д 02.01.09 при БГУ по адресу: 220050, г. Минск, пр-т Незалежнасці, 4,  
ауд. 334, гл. корпус.

Телефон ученого секретаря 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного  
университета

Автореферат разослан "9" сентября 2005 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор химических наук, доцент



Е.А. Стрельцов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* Разработка электродных материалов является одной из важнейших задач прикладной электрохимии. Традиционно, новые электродные материалы разрабатывались для целей промышленного электролиза. Однако в последнее время все более важное место занимают такие области применения электродных материалов как химические источники тока (первичные источники, топливные элементы), электрохимический анализ, электросинтез органических соединений и др. Важную роль в этих применениях играют электроды на основе углеродных материалов. В качестве электродных материалов также широко используются коррозионно-стойкие металлы, образующие поверхностную оксидную пленку в атмосферных условиях и пассивирующиеся в растворах электролитов при анодной поляризации. Из таких металлов наиболее широко применяемым является титан. Он чаще всего используется в качестве основы так называемых малоизнашиваемых анодов. Для изменения свойств этих электродов в соответствии с областью применения используют различные методы модифицирования их поверхности. Формирование каталитически активных оксидных покрытий традиционно осуществляется методами терморазложения. Химико-термическое диффузионное насыщение методически сходно с терморазложением и диффузионным легированием, применяемым в технологии полупроводников. Этот метод использовался для насыщения поверхности титана углеродом, кремнием и рядом переходных металлов с целью повышения коррозионной устойчивости. Ионно-лучевые методы модифицирования поверхности электродов дают возможность внедрения в приповерхностный слой электрода контролируемых количеств любой легирующей примеси в неравновесных условиях и получения адгезионно-прочных слоев. Наиболее перспективными областями применения ионно-лучевых методов для формирования электродных материалов представляются электрохимический анализ и источники тока. Однако работ, посвященных изучению электрохимических свойств электродных материалов сформированных с помощью ионно-лучевых методов, встречается мало. Поэтому изучение электрохимических свойств вышеуказанных материалов представляется актуальной задачей.

Реакция выделения водорода является исторически первой электрохимической реакцией, на которой проверялись и устанавливались основные закономерности электродной кинетики и по этой причине является наиболее изученной реакцией. Тем не менее, применение этой реакции для изучения электрокаталитических свойств электродов остается недостаточным. Отчасти это связано с тем, что при интерпретации результатов эксперимента используются те или иные предположения о лимитирующей стадии реакции и о возможных путях протекания реакции, что требует перебора большого числа крайних случаев и не всегда есть уверенность в правильном выборе механизма. Поэтому исследование возможности применения реакции выделения во-

4320p

дорода для изучения электрокаталитических свойств электродов также является актуальной задачей.

*Связь работы с крупными научными программами, темами.* Значительная часть работы выполнена в рамках следующих научных программ:

- Республиканской межвузовской программы фундаментальных исследований «Разработать фундаментальные основы и физико-технологические принципы наукоемких технологий с использованием высокоэнергетических корпускулярных излучений» (шифр «Корпускулярные излучения»), задание «Разработать физико-технологические основы ионно-лучевого формирования катализаторов» (№ гос. регистрации 19961274), 1996-2000 гг;

- Государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Физико-технологические основы создания опто- микро- и наноэлектронных материалов, приборов и систем обработки информации» (шифр «Электроника») в составе которой программа «Разработать фундаментальные основы и физические принципы новых технологий с использованием высокоэнергетических корпускулярных лучков и электромагнитного излучения» (шифр «Электроника-09»), задание «Разработка физико-технологических основ ионно-лучевого формирования многокомпонентных коррозионно-устойчивых каталитических покрытий на металлах и углеродных материалах» (№ гос. регистрации 2001828), 2001-2005 гг.

*Цель и задачи исследования.* Цель работы – установление взаимосвязи между электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода, составом и условиями получения покрытий методами диффузионного и ионно-лучевого легирования на поверхности титана, стеклоглерода и графита. Основные задачи исследования:

- исследование электрокаталитических свойств композиционных электродов на основе титана, содержащих на поверхности переходный слой, сформированный методом диффузионного легирования, и активный слой, представляющий собой пленочную структуру  $TiO_2$ -Pt, сформированную методом терморазложения, в реакции выделения водорода в зависимости от состава раствора, температуры и условий термообработки;

- исследование электрокаталитических свойств покрытий, сформированных на стеклоглероде и графите, методом ионно-ассистированного осаждения металлов, в реакции выделения водорода из раствора 1 М  $H_2SO_4$ ;

- исследование коррозионных свойств покрытий, сформированных на стеклоглероде методом ионно-ассистированного осаждения металлов, в процессе анодной поляризации в растворе 1 М  $H_2SO_4$ ;

- изучение возможности использования полной кинетической модели реакции выделения водорода для описания поляризационных кривых и определения кинетических параметров реакции.

*Объект и предмет исследования.* Объект исследования – электроды на основе

титана, стеклоуглерода и графита с покрытиями, сформированными методами диффузионного насыщения и ионно-лучевой обработки. Предмет исследования - электрокаталитическая активность электродных материалов в реакции выделения водорода.

**Методология и методы проведенного исследования.** Методами исследования служили традиционные электрохимические методы: метод квазистационарных поляризационных кривых и метод циклической вольтамперометрии с использованием разработанной автором автоматизированной системы электрохимических измерений. Состав покрытий на стеклоуглероде полученных ионно-ассистированным осаждением металлов исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** В данной работе впервые систематически изучены электрокаталитические свойства композиционных покрытий на титане содержащих пленочные структуры  $TiO_2$ -Pt и покрытий на стеклоуглероде и графите сформированных ионно-ассистированным осаждением металлов с использованием модельной реакции выделения водорода.

Для обработки поляризационных кривых реакции выделения водорода использована полная кинетическая модель реакции. Рассмотрены возможности использования данной модели для установления механизма реакции и определения кинетических параметров элементарных стадий процесса. Показана универсальность данной модели, заключающаяся в возможности рассмотрения как полного механизма реакции, включающего все три элементарные стадии, так и крайних случаев: двухстадийные механизмы и механизмы с лимитирующей стадией.

Предложен к использованию эффективный метод решения задач аппроксимации результатов эксперимента на основе уравнений сложного вида с большим числом искомых параметров.

**Практическая значимость полученных результатов.** Разработанная в процессе выполнения работы автоматизированная система электрохимических измерений на базе потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 и компьютера IBM PC может быть использована для автоматизации электрохимических измерений как в научных исследованиях, так и в учебном процессе.

При формировании диффузионных слоев ( $Si(C) + Fe(Co, Ni)$ ) на титане с целью получения электродных материалов необходимо контролировать их электросопротивление, высокое значение которого может снижать общую активность электродов.

Ионно-ассистированное осаждение некоторых металлов на поверхность стеклоуглерода приводит к снижению фоновых токов, что повышает чувствительность электроаналитических определений и позволяет использовать такие электроды в электрохимическом анализе.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. зависимость электрокаталитической активности в реакции выделения водо-

рода композиционных покрытий на титане от состава покрытий, условий их формирования и механизма реакции;

2. зависимость электрокаталитической активности платиносодержащих покрытий на стеклоуглероде и графите, сформированных методом ионно-ассистированного осаждения металлов, от площади поверхности платины в покрытии;

3. метод аппроксимации поляризационных кривых реакции выделения водорода на основе полной кинетической модели для определения кинетических параметров элементарных стадий процесса и установления механизма реакции.

*Личный вклад соискателя.* Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении эксперимента, проведении расчетов, обсуждении и анализе полученных результатов и формулировании итогов работы. Участие соавторов заключалось в совместной постановке задач исследований и обсуждении полученных результатов (И.М. Жарский, В.В. Поплавский, Н.П. Матвейко). Большая часть объектов исследований были получены и предоставлены для исследований соавторами. Диффузионные покрытия на титане получены Н.П. Матвейко. Пленочные структуры  $TiO_2$ -Pt на титане сформированы Д.И. Мычко. Покрытия на стеклоуглероде и графите сформированы ионно-ассистированным осаждением металлов В.В. Поплавским.

*Апробация результатов диссертации.* Результаты диссертационной работы представлялись на II Республиканской научно-технической конференции “Современные материалы, оборудование и технологии управления и восстановления деталей машин” (Новополок, 1995), IV Всероссийской конференции по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц (Томск, 1996), 10th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM-96) (Albuquerque, NM, USA, 1996), Sympozjum Miedzynarodowy “Implantacja jonowa w nauce i technice” (Naleczow, Poland, 1997), 10th International Conference on Surface Metal Modification by Ion Beams (SMMIB-97) (Gatlinburg, TN, USA, 1997), XIII Международной конференции “Взаимодействие ионов с поверхностью” (ВИП-97) (Москва, 1997), 11th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM-98) (Amsterdam, Holland, 1998), 14th International Vacuum Congress (IVC-14) (Birmingham, Great Britain, 1998), Международной конференции “Компьютерные методы и обратные задачи в неразрушающем контроле и диагностике” (СМ NDT-98) (Минск, 1998), 10th International Conference Radiation Effects in Insulators (REI-10) (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany, 1999), XIV Международной конференции “Взаимодействие ионов с поверхностью” (ВИП-99) (Москва, 1999), Materials Research Society Symposium (2000 MRS Fall Meeting) (Boston, USA, November 27–December 1, 2000), II Международной конференции “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (Томск, 14–19 августа 2000), European Materials Research Society Symposium (E-MRS 2001 Spring Meeting) (Strasbourg, France, June 5-8, 2001), 12th

International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB 2001) (Marburg, Germany, September 9–14, 2001), III Международной научной конференции “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (Томск, Россия, 29 июля–3 августа 2002), 55th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (Thessaloniki, Greece, 19–24 September 2004), Международной научной конференции «Свиридовские чтения 2005» (Минск, 12-14 апреля 2005 г.), а также на ежегодных научно-технических конференциях БГТУ (1995-2005 гг.).

**Опубликованность результатов.** По результатам диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в научных журналах, 3 статьи в сборниках научных трудов, 2 статьи в сборниках материалов конференций, 2 тезиса докладов. Общее количество страниц опубликованных материалов составило 51.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных литературных источников и приложения. Общий объем диссертации составляет 130 страниц, в том числе 24 рисунка (10 стр.), 17 таблиц (7 стр.) и приложение (7 стр.). Список использованных источников включает 183 наименования (13 стр.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Проведен анализ литературных данных по следующим разделам: 1) получение, электро- и физико-химические свойства пленочных оксидных структур и структур металл-оксид; 2) ионно-лучевая обработка и ее применение для формирования электродных материалов; 3) свойства и применение электродов на основе стеклоуглерода и графита; 4) механизм электрохимической реакции выделения водорода.

На основе литературного обзора сделаны следующие заключения: 1) отсутствие в литературе данных об использовании *реакции выделения водорода (РВВ)* для изучения электрокаталитической активности электродов, содержащих пленочные структуры  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ , несмотря на то, что РВВ на платине является одной из наиболее изученных электрохимических реакций; 2) ионно-лучевая обработка применяется в основном для повышения механической и коррозионной стойкости материалов и мало внимания уделяется применению ионно-лучевых методов для формирования *электродных материалов*; 3) недостаточное внимание уделяется изучению *электрокаталитической активности* материалов, сформированных ионно-лучевыми методами, с точки зрения механизмов электрохимических реакций; 4) несмотря на широкое применение электродов на основе *стеклоуглерода и графита* в электроанализе и на интенсивное изучение способов и механизмов активации и модифицирования поверхности стеклоуглеродных электродов, в литературе отсутствуют данные по применению ионно-лучевых методов для модифицирования поверхности этих электродов; 5) применение закономерностей *кинетики РВВ* для обработки поляризационных кривых ос-

тается недостаточным и неполным, несмотря на высокую информативность результатов, которые можно при этом получить в сочетании с простотой аппаратурного оформления и легкостью интерпретации результатов, присущих методу поляризационных кривых; б) при изучении механизмов и кинетики электрохимических реакций, часто требуется *аппроксимировать* результаты на основе некоторой модели, включающей уравнения сложного вида, когда задача аппроксимации становится нетривиальной для решения стандартными методами и с использованием стандартного программного обеспечения.

**Глава 2.** Охарактеризованы объекты исследований: стеклотитан, графит и титан, содержащий на поверхности пленочные структуры  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ . Основными методами исследования являлись классические электрохимические методы: квазистационарный потенциостатический и потенциодинамический (метод циклической вольтамперометрии). Для анализа состава и электронной структуры поверхности ряда электродов на основе стеклотитана и графита использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для записи результатов измерений и управления измерительными приборами использовались разработанные автором системы автоматизации электрохимических измерений на основе компьютера IBM PC [4].

**Глава 3.** Представлены результаты исследования электрокаталитической активности в РВВ композиционных электродов на основе титана. Композиционные электроды получены последовательным нанесением на поверхность титана переходного слоя (ПС), служащего для защиты титана от коррозии и активного слоя (АС). ПС был получен химико-термическим диффузионным насыщением поверхности титана углеродом, кремнием, железом, кобальтом и никелем в различных соотношениях. АС был получен терморазложением смеси труднокристаллизующегося резината титана и платинохлористоводородной кислоты и представлял собой пленочную структуру  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$  с содержанием Pt  $10^{-4}$  г/см<sup>2</sup>, в которой частицы платины характеризуются высокой дисперсностью и термической устойчивостью к агрегации.

Композиционные электроды могут проявлять низкую активность в РВВ вследствие высокого сопротивления ПС. Сопротивление ПС определялось в результате аппроксимации поляризационных кривых с помощью уравнения

$$\eta = j \cdot r + \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 + \frac{j}{j_0} \right), \quad (1)$$

где  $j_0$  - плотность тока обмена, А/см<sup>2</sup>;  $\eta$  - перенапряжение, В;  $R$  - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $r$  - сопротивление промежуточного подслоя, Ом·см<sup>2</sup>;  $T$  - температура, К;  $F$  - постоянная Фарадея, 96484 Кл·моль<sup>-1</sup>. Согласно этому уравнению, перенапряжение складывается из двух составляющих: омической (1-ый член уравнения (1)) и электрохимической (2-ой член). Электрохимическая составляющая перенапряжения записана в предположении, что лимитирующей стадией РВВ является реакция Тафеля (рекомбинации). Использование уравнения (1) позволяет



достаточно хорошо аппроксимировать поляризационные кривые и определить наряду с сопротивлением ( $r$ ), плотность тока обмена ( $j_0$ ). Полученные значения ( $r$ ) были сопоставлены с общей активностью электродов, которая определялась по значению перенапряжения при плотности тока  $100 \text{ мА/см}^2$  ( $\eta_{100}$ ). Чем больше  $\eta_{100}$ , тем меньше активность электрода. Зависимость  $\eta_{100} - r$  практически линейная, причем  $\eta_{100}$  растет с ростом  $r$ . В то же время  $\eta_{100}$  уменьшается с ростом плотности тока обмена ( $j_0$ ), однако эта зависимость не так четко выражена, как  $\eta_{100} - r$ . Таким образом, общая активность электродов в РВВ определяется как сопротивлением переходного слоя ( $r$ ), так и каталитическими свойствами поверхности ( $j_0$ ), причем влияние сопротивления прослеживается более четко.

Исследована зависимость активности композиционных электродов в РВВ от состава покрытия, способа формирования ПС, состоящего из Si и Fe, и от термообработки. ПС формировали двумя способами: 1) из растворов соединений Fe и Si (ПС-1); 2) из суспензии порошков Si и Fe (ПС-2). Термообработка заключалась в прогреве композиционных электродов, содержащих ПС, и АС в атмосфере  $\text{Ag} + \text{NH}_3$  при  $500^\circ\text{C}$ , 1 ч. Обозначения исследованных электродов с указанием варьируемых параметров формирования композиционных электродов представлены в табл. 1. На рис. 1

Таблица 1  
Обозначения и состав исследованных электродов.

Обозначения электродов	Наличие ПС-1	Наличие ПС-2	Наличие АС	Прогрев в $\text{Ag} + \text{NH}_3$
Ti1ACt	+	-	+	+
Ti2ACt	-	+	+	+
Ti1AC	+	-	+	-
Ti2AC	-	+	+	-
Ti1	+	-	-	-
Ti2	-	+	-	-
TiACt	-	-	+	+
TiAC	-	-	+	-

представлены поляризационные кривые РВВ для этих электродов. Электроды, не содержащие АС в покрытии, обладают низкой активностью в РВВ (кривые Ti1 и Ti2). Финишная термообработка приводит к увеличению активности (ср. кривые Ti1AC и Ti1ACt, Ti2AC и Ti2ACt, TiAC и TiACt). Наличие ПС приводит к снижению активности, особенно при высоких плотностях тока. Влияние наличия ПС на активность электродов трудно объяснить, поскольку, очевидно, активность должна определяться в первую очередь активным слоем, который во всех случаях был одинаков (TiAC, Ti1AC и Ti2AC). Видимо наличие ПС оказывает влияние на формирование АС. Активность электродов с ПС полученным из растворов (ПС-1) несколько ниже, чем из порошков (ПС-2).

Зависимость скорости РВВ от концентрации ионов водорода в растворе исследована для электродов с разным типом переходного слоя: Ti1ACt и Ti2ACt (табл. 1). Постоянная ионная сила раствора поддерживалась добавлением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . На поляри-

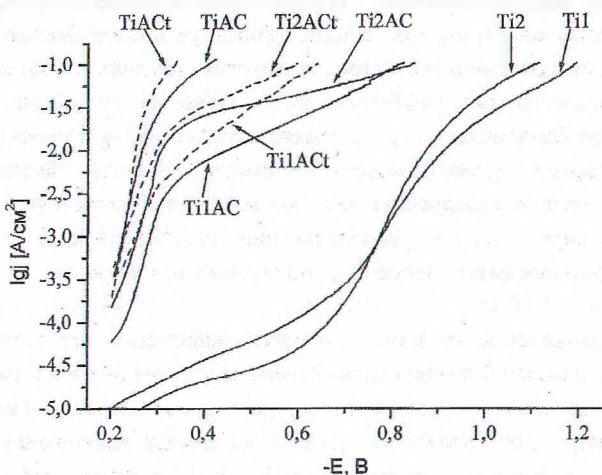


Рис. 1. Квазистационарные поляризационные кривые композиционных электродов в реакции выделения водорода; 1 М  $H_2SO_4$ ; обозначения электродов см. в табл. 1.

зационных кривых (рис. 2) проявляются участки с предельным током, величина которого уменьшается с уменьшением концентрации  $H_2SO_4$ . После участка с предельным током наблюдается участок дальнейшего роста тока. Последние участки в координатах  $lg j-E$  (х.с.э.) при концентрациях  $H_2SO_4$  меньших 0,1 М практически совпадают.

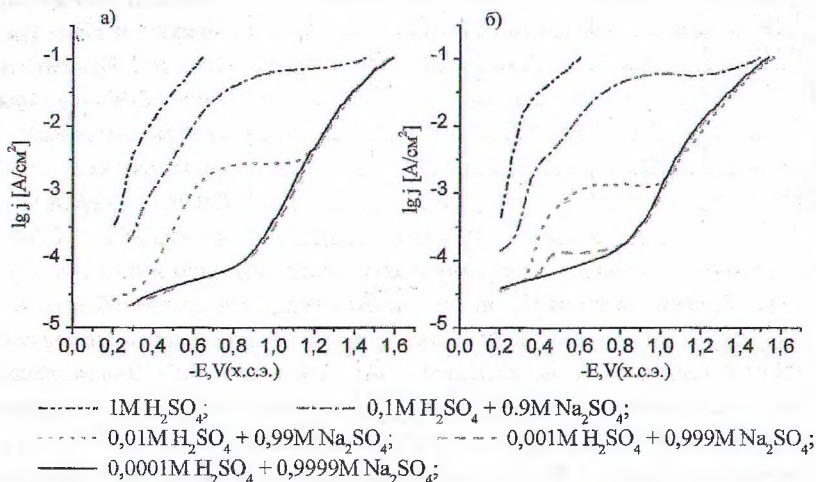


Рис. 2. Квазистационарные поляризационные кривые электродов в реакции выделения водорода при разных составах раствора: а)  $Ti1ACt$ ; б)  $Ti2ACt$  (табл. 1).

Наблюдаемый характер изменения формы поляризационных кривых с концентрацией ионов водорода можно объяснить, предположив, что до предельного тока разряду подвергаются ионы водорода, а после – молекулы воды. Наличие предельного тока указывает на диффузионный режим протекания РВВ в области потенциалов предельного тока и на смешанный механизм при более низких токах.

На поляризационных кривых РВВ полученных при разных температурах (рис. 3) четко проявляются два линейных участка, переход между которыми происходит при одном и том же перенапряжении ( $\eta \approx 0,15$  В) для разных электродов и разных температур. В области нижнего участка поляризационной кривой тафелевский наклон увеличивался с ростом температуры, что указывает на кинетический режим протекания реакции. В области верхнего участка – тафелевский наклон уменьшался с температурой, что может указывать на диффузионный режим протекания реакции. Кажущиеся энергии активации  $A$  для РВВ при разных перенапряжениях были рассчитаны на основе уравнения Аррениуса:

$$j_{\eta} = B_{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{A_{\eta}}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $j_{\eta}$ ,  $A_{\eta}$ ,  $B_{\eta}$  – соответственно плотность тока, энергия активации и предэкспоненциальный множитель при определенном перенапряжении.

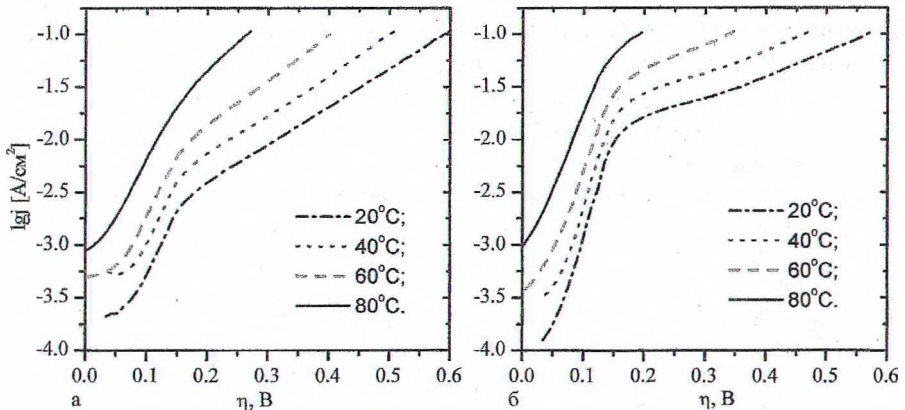


Рис. 3. Квазистационарные поляризационные кривые электродов в реакции выделения водорода при разных температурах раствора: а) Ti1Ac; б) Ti2Ac (табл. 1)

Наименьшие значения кажущейся энергии активации наблюдались при том же значении перенапряжения ( $\eta \approx 0,15$  В), что и переход между линейными участками поляризационных кривых. Наличие двух линейных участков на поляризационных кривых РВВ можно объяснить эффектом перезарядки поверхности электродов, если предположить, что  $\eta \approx 0,15$  В соответствует потенциалу нулевого заряда поверхности.

Зависимость  $A_7$  от перенапряжения на нижнем участке поляризационной кривой для электродов Ti1AcT и Ti2AcT различна. Для электрода с меньшей активностью в РВВ (Ti1AcT)  $A_0 = 35$  кДж/моль и  $A_7$  слабо зависит от перенапряжения, что указывает на диффузионный режим протекания реакции, а для более активного электрода (Ti2AcT)  $A_0 = 51$  кДж/моль и  $A_7$  уменьшается с перенапряжением, что указывает на кинетический режим протекания реакции с лимитирующей стадией разряда. Можно сделать вывод, что с переходом от диффузионного к кинетическому режиму протекания реакции общая активность электродов возрастает.

**Глава 4.** Представлены результаты исследования электрокаталитической активности в РВВ электродов на основе стеклоглерида и графита с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением металлов. Покрытия состояли из одного, либо двух металлов. Толщина покрытий составляла 100–200 нм (по данным резерфордского обратного рассеяния и РФС). В обозначениях электродов металлы указаны в порядке их нанесения. Например,  $Cu/Co,Pt$  означает, что вначале осаждали  $Co$ , а затем  $Pt$ . При анализе катодных поляризационных кривых в 1 М  $H_2SO_4$  (рис. 4) можно отметить значительный каталитический эффект в том случае, если в состав покрытия входила  $Pt$ . Для электродов, не содержащих  $Pt$ , активность была на уровне стеклоглерида (кривая  $Cu$ , рис. 4). Электроды, содержащие  $Pt$ , можно разделить на две группы: активные –  $Cu/Pt$ ;  $Cu/Co,Pt$ ;  $Cu/Pt,Sn$ ;  $Cu/Pt,Ag$ ;  $Cu/Pt,Ir$  (кривые 1-5, рис. 4) и малоактивные –  $Cu/Pt,Ni$ ;  $Cu/Pt,Pb$  (кривые 6,7, рис. 4). Низкую активность последних можно объяснить либо меньшим содержанием  $Pt$  в покрытии, либо экранированием  $Pt$  от поверхности, осаждаемыми  $Ni$  и  $Pb$ .

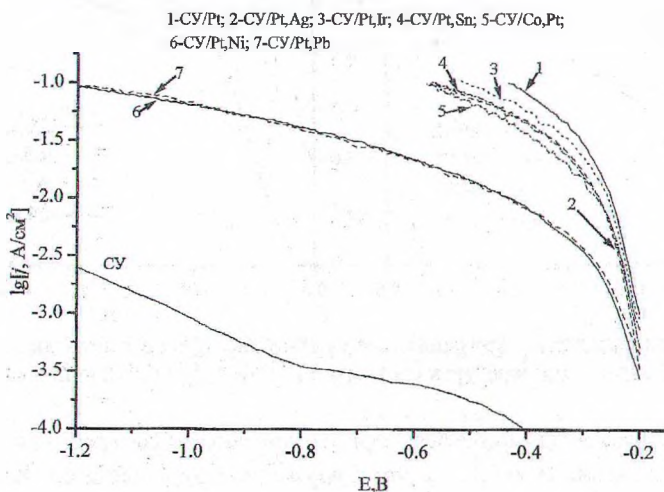


Рис. 4. Квазистационарные поляризационные кривые РВВ для электродов на основе стеклоглерида (СУ) с платиносодержащими покрытиями в 1 М  $H_2SO_4$ .

На поляризационных кривых не наблюдается типичного прямолинейного участка, наоборот, наклон тафелевской кривой  $b$  возрастает с ростом плотности протекающего тока. Отклонения тафелевских кривых от прямой линии при высоких плотностях тока могут быть вызваны омическими потерями в растворе электролита или диффузионными затруднениями реакции выделения водорода вследствие пористой структуры поверхности стеклоглассера. При низких плотностях тока (до  $10 \text{ mA/cm}^2$ ) для группы активных электродов  $b$  принимает значения  $0,04-0,05$ , что близко к  $b = 0,03$ , часто наблюдавшемуся для Pt и приписываемому механизму замедленной рекомбинации. Можно полагать, что на данных электродах РВВ протекает так же как на чистой Pt. Для неактивных электродов при низких плотностях тока  $b$  несколько выше ( $0,08-0,09$ ), что можно объяснить смешанным механизмом протекания РВВ, т.е. на каких-то участках поверхности реализуется механизм замедленного разряда ( $b = 0,12$ ), а на других механизм замедленной рекомбинации ( $b = 0,03$ ).

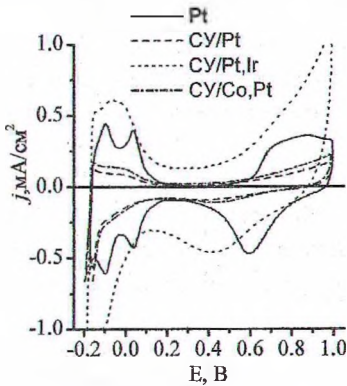


Рис. 5. ЦВА-граммы Pt и платиносодержащих покрытий на стеклоглассере в  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $100 \text{ mV/s}$

что указывает на более необратимый характер адсорбции кислорода.

Площадь поверхности платины в покрытии оценивалась по заряду, соответствующему десорбции водорода на анодной ветви ЦВА-грамм в области потенциалов  $-0,2 - +0,2 \text{ V}$ . При данных условиях водород адсорбируется на платине в виде монослоя. Определенную таким образом площадь поверхности платины можно назвать фактором шероховатости электродов ( $f$ ). Он может служить мерой активности электродов к процессам, связанным с адсорбцией/десорбцией водорода. Мерой общей активности электродов в РВВ является величина плотности тока при определенном потенциале ( $j_E$ ). По графикам зависимостей  $j_E - f$  для электродов на основе стеклоглассера (рис. 6,а) и графита (рис. 6,б) с платиносодержащими покрытиями можно наблюдать скачок активности при  $f$  равном 1. Если  $f$  больше единицы, то увеличения ак-

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) использовался для характеристики состояния поверхности электродов и для оценки истинной площади поверхности платины в покрытии. Характер ЦВА-грамм мало зависит от природы осажденного металла. Некоторая близость формы кривых наблюдалась для электродов содержащих Pt (рис. 5). На этих кривых можно выделить участки характерные для ЦВА-грамм Pt-го электрода. По сравнению с чистой Pt эти участки выражены не так четко. Максимум тока на катодной ветви ЦВА-грамм, соответствующий десорбции кислорода смещен на  $200 \text{ mV}$  в катодную сторону по сравнению с чистой Pt,

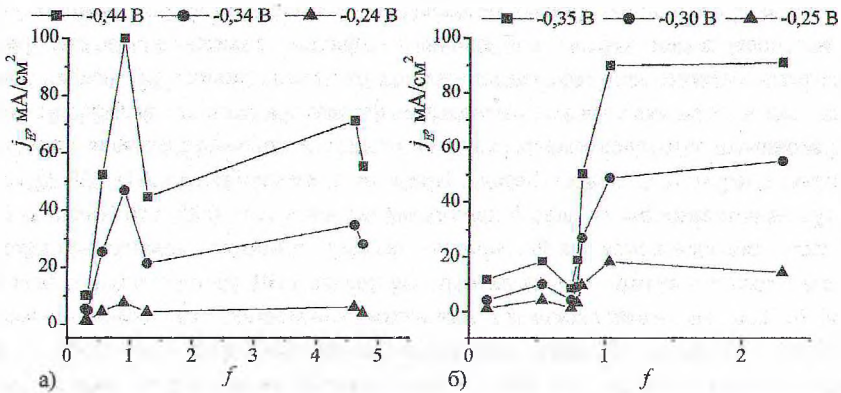


Рис. 6. Зависимость плотности тока при некотором потенциале от фактора шероховатости для платиносодержащих покрытий: а) на стеклоуглероде; б) на графите

тивности не происходит. По-видимому, в РВВ участвует только та часть платины, которая находится непосредственно на поверхности электрода, тогда как в процессе адсорбции/десорбции водорода участвует также платина, входящая внутрь поверхностного слоя электрода.

Исследования состава и электронной структуры покрытий методом РФС показали, что большое количество платины содержится внутри поверхностного слоя. Так, интенсивность линий, соответствующих  $4f$  уровню атомов Pt в покрытии по мере ионного травления поверхности ионами  $Ag^+$  ( $10 \text{ мкА/см}^2$ ) увеличивается и начинает уменьшаться только после 60 мин. травления [5].

После анодной поляризации электродов на основе стеклоуглерода с их поверхностью происходили необратимые изменения. ЦВА-граммы после анодной поляризации для всех электродов имели форму сходную с таковой для стеклоуглерода. Часто визуально наблюдалось отслаивание тонкой пленки с поверхности электродов. На анодных поляризационных кривых проявлялись максимумы или задержки тока в области потенциалов, характерной для осажденных металлов: для Pt – 1,9 – 2,0 В, Ir – 1,5 – 1,7 В, Ag – 1,9 – 2,0 В, Ni, Pb, Sn, Co – 1 – 1,5 В. Видимо в этих областях потенциалов происходит окисление металлов или их оксидов до более высоких степеней окисления. Таким образом, анодная поляризация электродов сопровождается как растворением осажденных металлов, так и коррозией углеродной основы.

**Глава 5.** Приводится описание метода аппроксимации поляризационных кривых РВВ на основе полного уравнения поляризационной кривой, учитывающего все три элементарные стадии реакции без кинетических приближений.

Механизм РВВ включает три элементарные стадии (Фольмера (5), Гейровского (6) и Тафеля (7)):





Полное уравнение поляризационной кривой можно представить в неявном виде:

$$j = j_{0V} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta_0} e^{-\alpha_V f \eta} - \frac{\theta}{\theta_0} e^{(1-\alpha_H) f \eta} \right) + j_{0H} \left( \frac{\theta}{\theta_0} e^{-\alpha_H f \eta} - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} e^{(1-\alpha_H) f \eta} \right), \quad (6)$$

где  $j$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  $j_{0V}$ ,  $j_{0H}$ ,  $j_{0T}$  – плотность тока обмена, соответствующих стадий, А/см<sup>2</sup>;  $\alpha_V$ ,  $\alpha_H$  – коэффициенты переноса стадий Фольмера и Гейровского;  $\theta$  – степень заполнения поверхности адсорбированным водородом;  $\theta_0$  – равновесная степень заполнения;  $\eta$  – перенапряжение, В. Параметр  $f$  равен

$$f = \frac{F}{RT}, \quad (7)$$

где  $T$  – температура, К. Степень заполнения исключается из уравнения (6) используя условие стационарности, которое можно представить в виде квадратного уравнения

$$a\theta^2 + b\theta + c = 0 \quad (8)$$

с коэффициентами

$$a = 2j_{0T} \left( \frac{1}{(1-\theta_0)^2} - \frac{1}{\theta_0^2} \right), \quad c = \frac{2j_{0T}}{(1-\theta_0)^2} + \frac{j_{0V}}{1-\theta_0} e^{-\alpha_V f \eta} + \frac{j_{0H}}{1-\theta_0} e^{(1-\alpha_H) f \eta}, \quad (9)$$

$$b = j_{0V} e^{-\alpha_V f \eta} \left( \frac{1}{\theta_0 - 1} - \frac{1}{\theta_0} e^{f \eta} \right) - j_{0H} e^{-\alpha_H f \eta} \left( \frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{1-\theta_0} e^{f \eta} \right) - \frac{4j_{0T}}{(1-\theta_0)^2},$$

Набор из 6 кинетических параметров ( $j_{0V}$ ,  $j_{0H}$ ,  $j_{0T}$ ,  $\alpha_V$ ,  $\alpha_H$ ,  $\theta_0$ ) полностью определяет и поляризационную кривую, и зависимость степени заполнения от электродного потенциала. Уравнение поляризационной кривой (6) инвариантно относительно замены параметров

$$\alpha_V \leftrightarrow \alpha_H, \quad j_{0V} \leftrightarrow j_{0H}, \quad \theta_0 \leftrightarrow 1 - \theta_0 \quad (10)$$

и задача аппроксимации может иметь как минимум два эквивалентных решения.

Аппроксимация поляризационных кривых на основе уравнений (6), (8) и (9) осуществлялась путем минимизации суммы квадратов отклонений  $S$ :

$$S = \sum_{k=1}^N (j_k - j(\eta_k, j_{0V}, j_{0H}, j_{0T}, \alpha_V, \alpha_H, \theta_0))^2, \quad (11)$$

где  $j_k$ ,  $\eta_k$  – экспериментальные значения плотности тока и перенапряжения;  $j$  – уравнение поляризационной кривой (6). Вследствие сложной зависимости  $j$  от искоемых параметров задача аппроксимации не может быть решена с использованием стандартного нелинейного метода наименьших квадратов и стандартного программного обеспечения. Для минимизации функции  $S$  был использован метод математического программирования, относящийся к классу методов нелинейной оптимизации не использующих производные: UOBYQA (Unconstrained Optimization By Quadratic Approximation). Это один из новейших методов и его преимущество в том, что он не требует производных минимизируемой функции.

Полный набор из шести параметров может быть избыточным для описания поляризационной кривой. Для определения избыточности параметров использовалось свойство глобальной сходимости, характерное для любого алгоритма оптимизации. Избыточность параметров указывает на то, что какая-то из стадий реакции не протекает или выполняется предположение о лимитирующей стадии. Исключение какой-либо стадии из полного механизма РВВ производилось фиксированием соответствующей плотности тока обмена на нулевом значении.

Примером поляризационной кривой, для описания которой необходим полный набор параметров, может служить поляризационная кривая для графита в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В результате аппроксимации получается два эквивалентных набора параметров Н1 и Н2 (табл. 2), определяемых заменой (10). Эти наборы дают идентичные поляризационные кривые (рис. 7, кривые 2). Различия проявляются в характере зависимости плотностей токов элементарных стадий и степени заполнения от потенциала: 1) плотности токов стадий Фольмера и Гейровского «меняются» (рис. 2, кривые 3 и 4); 2) плотность тока стадии Тафеля изменяет знак (рис. 2, кривая 5); 3) зависимости  $\theta$  от потенциала симметричны относительно  $\theta = 0,5$ .

Таблица 2  
Кинетические параметры элементарных стадий РВВ для графита в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	$j_{0V}, A$	$j_{0H}, A$	$j_{0T}, A$	$\alpha_V$	$\alpha_H$	$\theta_0$	S
Н1	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$4,50 \cdot 10^{-5}$	0,358	0,391	0,518	$4,796 \cdot 10^{-8}$
Н2	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$4,50 \cdot 10^{-5}$	0,391	0,358	0,482	$4,796 \cdot 10^{-8}$

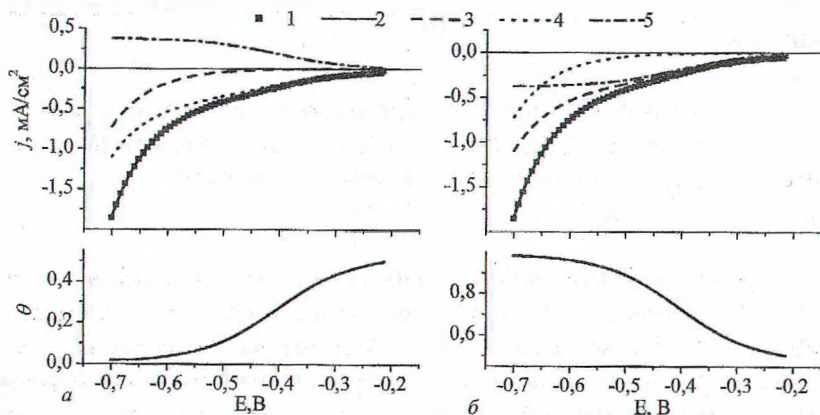


Рис. 7. Экспериментальные и рассчитанные поляризационные кривые РВВ и зависимость степени заполнения ( $\theta$ ) от электродного потенциала на графите в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а) набор параметров Н1; б) набор параметров Н2 (табл. 2); 1 – эксперимент; 2 – расчет; 3, 4, 5 – плотности тока стадий Фольмера, Гейровского и Тафеля, соответственно.



При обработке поляризационных кривых для платины и платиносодержащих электродов полный набор параметров был избыточен и чаще всего наименьшие значения  $S$  наблюдались в предположении механизма Гейровского-Тафеля или эквивалентного ему Фольмера-Тафеля (строка 1, табл. 3). Однако однозначно установить механизм реакции не всегда было возможно, поскольку в предположении других механизмов значения  $S$ , были хотя и больше, но не намного (строки 2-4, табл. 3).

Таблица 3  
Кинетические параметры РВВ для электрода Графит/Pt в 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	$j_{ov}, A/cm^2$	$j_{онь}, A/cm^2$	$j_{от}, A/cm^2$	$\alpha_v$	$\alpha_{н}$	$\theta_0$	$S$	Механизм	Лимит. стадия
1	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0	$8,53 \cdot 10^{-5}$	0,349	0,5	0,034	$1,33 \cdot 10^{-6}$	Ф-Г	-
2	$8,88 \cdot 10^{-5}$	$6,53 \cdot 10^{-3}$	0	1,000	0,234	0,901	$1,34 \cdot 10^{-6}$	Ф-Г	-
3	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0	$1,71 \cdot 10^{-2}$	1,000	0,5	1	$1,60 \cdot 10^{-6}$	Ф-Г	-
4	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^2$	0	0,264	0,5	0,952	$1,70 \cdot 10^{-6}$	Ф-Г	Ф

Для выбора из двух эквивалентных наборов параметров можно использовать, например, температурную зависимость получаемых плотностей токов обмена или констант скорости. Так для электрода на основе титана, содержащего на поверхности пленочную структуру TiO<sub>2</sub>-Pt, поляризационные кривые РВВ при разных температурах были обработаны по механизму Фольмера-Тафеля (Н1) или, эквивалентному – Гейровского-Тафеля (Н2). Аррениусовские зависимости констант скорости показали высокое значение энергии активации (25-30 кДж/моль), согласующиеся по порядку величины с литературными данными для стадии Гейровского. Для стадии Фольмера энергия активации должна быть значительно меньше. Поэтому в данном случае можно предложить механизм Гейровского-Тафеля (Н2).

Таким образом представленная модель РВВ позволяет целостно рассмотреть все возможные механизмы (пути) протекания РВВ. Универсальность этой модели заключается в возможности рассмотрения как полного механизма РВВ, включающего все стадии, так и крайних случаев: двухстадийные механизмы и механизмы с лимитирующей стадией. Следует отметить высокую информативность получаемых результатов: определяются как сами значения кинетических параметров, так и зависимость степени заполнения от электродного потенциала. Предложенный метод решения задачи аппроксимации может применяться для уравнений сложного вида, даже, если аппроксимирующая функция неявно зависит от искомого параметров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена связь между электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода и омическим сопротивлением переходного слоя ( $r$ ) для композиционных покрытий на титане. Определенные аппроксимацией поляризационных кривых

значения  $r$  для серии электродов изменялись от 0,5 до 5 Ом·см<sup>2</sup>. Показано, что активность электродов в РВВ определяется как сопротивлением переходного слоя ( $r$ ), так и плотностью тока обмена ( $j_0$ ), причем влияние сопротивления прослеживается более четко [1, 9].

2. Установлена связь между электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода, условиями термообработки и способом формирования переходного диффузионного слоя (Si+C) для композиционных покрытий на титане. Показано: 1) финальная термообработка электродов в атмосфере Ag+NH<sub>3</sub> при 500°C приводит к повышению активности; 2) при получении переходного слоя методом химико-термического диффузионного насыщения из суспензии порошков кремния и железа активность выше, чем при получении из растворов соединений кремния и железа [2].

3. Обнаружены особенности механизма реакции выделения водорода на поверхности композиционных покрытий на титане. Исследованиями зависимости скорости реакции выделения водорода от концентрации ионов водорода в растворе и от температуры раствора установлено: 1) наличие предельного тока разряда ионов водорода, за которым следует разряд молекул воды; 2) смешанный механизм реакции выделения водорода, заключающийся в том, что скорость реакции определяется как скоростью стадии подвода ионов водорода к поверхности, так и скоростью стадии разряда или рекомбинации. Показано, что с переходом лимитирующей стадии от диффузии к разряду электрокаталитическая активность электродов возрастает [3].

4. Установлена связь между электрокаталитической активностью платиносодержащих покрытий, сформированных ионно-ассистированным осаждением на стеклоуглероде и графите, в условиях катодной и анодной поляризации в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и площадью поверхности частиц платины в покрытии (A<sub>p</sub>). Показано, что электрокаталитическая активность возрастает с увеличением A<sub>p</sub> и выходит на предельное значение при A<sub>p</sub>, равной приблизительно видимой площади поверхности электрода [4, 5, 7].

5. Показано, что анодная поляризация электродов на основе стеклоуглерода с покрытиями, сформированными ионно-ассистированным осаждением металлов, сопровождается как окислением осажденных металлов, так и коррозией углеродной основы [7].

6. Предложен и реализован в виде программы метод аппроксимации поляризационных кривых реакции выделения водорода на основе полных кинетических уравнений, соответствующих общепринятому трехстадийному механизму. Для ряда электродов на основе графита, стеклоуглерода и титана определены кинетические параметры элементарных стадий реакции выделения водорода: токи обмена стадий Фольмера, Гейровского и Тафеля; коэффициенты переноса стадий Фольмера и Гейровского; равновесная степень заполнения поверхности адсорбированным водородом. Получены зависимости степени заполнения поверхности адсорбированным водородом от электродного потенциала. Предложено использование данного метода для аппроксимации результатов эксперимента по уравнениям сложного вида [6, 8, 10].

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в научных журналах:

1. Матыс В.Г., Жарский И.М., Матвейко Н.П., Поплавский В.В. Влияние природы подслоя на активность композиционных электродов на основе титана в реакции катодного выделения водорода // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук.— 1996.— №3.— С. 57–62.
2. Матыс В.Г., Жарский И.М., Матвейко Н.П., Поплавский В.В. Влияние способа получения барьерного слоя и термообработки на активность композиционных электродов // Весті Нацыянальнай АН Беларусі. Сер. хім. навук.— 1998, № 3.— С. 28–33.
3. Матыс В.Г., Жарский И.М., Матвейко Н.П., Поплавский В.В. Зависимость скорости реакции выделения водорода на композиционных электродах от концентрации ионов водорода и температуры // Весті Нацыянальнай АН Беларусі. Сер. хім. навук.— 1999, № 1.— С. 33–36.

### Статьи в сборниках научных трудов:

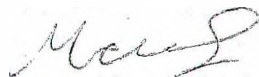
4. Матыс В.Г., Поплавский В.В. Компьютеризированная система автоматизации вольтамперометрических измерений // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информатика.— Минск, 1998.— С. 86–93.
5. Поплавский В.В., Матыс В.Г., Жарский И.М. Электрокаталитическая активность платиносодержащих покрытий, сформированных на графите и стеклоуглероде в режиме ионного ассистирования // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. — Минск. — 2000. — С. 68–78.
6. Матыс В.Г., Жарский И.М., Поплавский В.В. Кинетические параметры элементарных стадий реакции выделения водорода на стеклоуглероде с платиносодержащими покрытиями // Высокие технологии, водородная энергетика, платиновые металлы. Сборник документов и материалов традиционного «круглого стола», посвященного Дню космонавтики. МИРЭА, 12 апреля 2005 г.— АСМИ, Москва, 2005. — С. 133-139.

### Материалы конференций:

7. 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.
8. Матыс В.Г., Жарский И.М., Поплавский В.В. Определение кинетических параметров элементарных стадий электрохимической реакции выделения водорода на графитовых электродах с металлсодержащими покрытиями // Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. Международный симпозиум, Москва, 2 ноября 2004 г. Сб. документов и материалов: В 2 Ч. / МИРЭА. — Москва, 2004.— Ч. 2. — С. 17–23.

**Тезисы докладов:**

9. Поплавский В.В., Матыс В.Г., Матвейко Н.П., Мычко Д.И. Исследование физико-химических свойств многослойных покрытий, формируемых на титане // II Респуб. научно-технич. конф. "Современные материалы, оборудование и технологии управления и восстановления деталей машин": сб. тез. – Новополюцк, 1995, в.2. – С.75
10. Поплавский В.В., Матыс В.Г., Жарский И.М. Кинетические параметры реакции выделения водорода в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$  на поверхности композиционных электродов на основе титана // «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» Международная конференция посвященная 60-летию создания института физической химии российской академии наук. 30 мая –4 июня 2005. Сборник тезисов, Том 1, Часть 2. – Москва, 2005. – С.234 (F-55).



## РЕЗЮМЕ

Матыс Владимир Генрихович

**Электроды на основе титана, стеклоуглерода и графита, модифицированные методами диффузионного и ионно-лучевого легирования в реакции выделения водорода**

*Ключевые слова:* стеклоуглерод, графит, титан, реакция выделения водорода, диффузионное насыщение, ионно-ассистированное осаждение, электрокатализ, электрохимическая кинетика, аппроксимация, механизм.

Цель работы – установление взаимосвязи между электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода (РВВ), составом и условиями получения покрытий методами диффузионного и ионно-лучевого легирования на поверхности титана, стеклоуглерода и графита. Методами исследования служили традиционные электрохимические методы: метод квазистационарных поляризационных кривых и метод циклической вольтамперометрии. Для регистрации измеряемых значений тока и потенциала исследуемых электродов использовалась разработанная автором автоматизированная система электрохимических измерений.

Электрокаталитическая активность композиционных электродов на основе титана в РВВ возрастает с уменьшением электросопротивления переходного слоя и в результате финишной термообработки в атмосфере  $Ar+NH_3$  (1 ч). Показано, что при получении переходного слоя методом диффузионного насыщения из суспензии порошков активность выше, чем при получении из растворов. Установлены особенности механизма РВВ на композиционных электродах: при низких перенапряжениях – кинетический режим протекания реакции, при более высоких – диффузионный. С переходом лимитирующей стадии реакции от диффузии к разряду активность электродов возрастает. Показано, что электрокаталитическая активность платиносодержащих покрытий на стеклоуглероде и графите возрастает с увеличением площади поверхности платины в покрытии ( $A_p$ ) и выходит на предельное значение при  $A_p$ , равной приблизительно видимой площади поверхности электрода.

Предложен метод аппроксимации поляризационных кривых РВВ на основе полной модели реакции без кинетических приближений. Для ряда электродов на основе графита, стеклоуглерода и титана определены кинетические параметры элементарных стадий РВВ, получены зависимости степени заполнения поверхности адсорбированным водородом от перенапряжения. Предложено использование данного метода для аппроксимации результатов эксперимента по уравнениям сложного вида.

Электроды на аснове тытану, шкловугляроду і графіту, мадыфікаваныя метадамі дыфузійнага і іонна-прамянёвага легавання ў рэакцыі выдзялення вадароду

*Ключавыя словы:* шкловуглярод, графіт, тытан, рэакцыя выдзялення вадароду, дыфузійнае насычэнне, іонна-асыставанае асаджэнне, электракаталіз, электрахімічная кінэтыка, апраксімацыя, механізм.

Цель працы – выяўленне ўзаемасувязі паміж электракаталітычнай актыўнасцю ў рэакцыі выдзялення вадароду (РВВ), складам і ўмовамі атрымання покрываў метадамі дыфузійнага і іонна-прамянёвага легавання на паверхні тытану, шкловугляроду і графіту. Метадамі даследавання служылі традыцыйныя электрахімічныя метады: метад квазістацыянарных палярэзацыйных крывых і метад цыклічнай вольтампераметрыі. Для рэгістрацыі вымяраемых значэнняў току і патэнцыялу даследуемых электродаў выкарысталася распрацаваная аўтарам аўтаматызаваная сістэма электрахімічных вымярэнняў.

Электракаталітычная актыўнасць кампазіцыйных электродаў на выснове тытану ў РВВ ўзрастае з паніжэннем электрасапраціўлення пераходнага слою і ў выніку фінішнай тэрмаапрацоўкі ў атмасферы  $Ar+NH_3$  (1 ч). Паказана, што пры атрыманні пераходнага слою метадамі дыфузійнага насычэння з суспензіі парашкоў актыўнасць вышэй, чым пры атрыманні з раствораў. Выяўлены асаблівасці механізму РВВ на кампазіцыйных электродах: пры нізкіх перанапружаннях – кінетычны рэжым праходжання рэакцыі, пры больш высокіх – дыфузійны рэжым. З пераходам лімітуючай стадыі рэакцыі ад дыфузіі да разраду актыўнасць электродаў ўзрастае. Паказана, што электракаталітычная актыўнасць плацінамяшчаючых покрываў на шкловугляродзе і графіце ўзрастае з навялічэннем плошчы паверхні плаціны ў покрыве ( $A_p$ ) і выходзіць на прэдельнае значэнне пры  $A_p$ , роўнай прыблізна бачымай плошчы паверхні электрода.

Прапанаваны метад апраксімацыі палярэзацыйных крывых РВВ на падставе поўнай мадэлі рэакцыі без кінетычных прыбліжэнняў. Для шэрагу электродаў на выснове графіту, шкловугляроду і тытану вызначаны кінетычныя параметры элементарных стадый РВВ, атрыманы залежнасці ступені запаўнення паверхні адсарбіраваным вадародам ад перанапружання. Прапанавана выкарыстанне дадзенага метаду для апраксімацыі вынікаў эксперыменту на ўраўненням складанага віда.

## SUMMARY

Matys Vladimir Genrihovich

**Electrodes on the basis of titanium, glassycarbon and graphite, modified by methods of diffusive and ion-beam doping in the hydrogen evolution reaction**

*Keywords:* glassycarbon, graphite, titanium, hydrogen evolution reaction, diffusive saturation, ion beam assisted deposition, electrocatalysis, electrochemical kinetics, fitting, mechanism.

The purpose of work – determination of dependence between electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction (HER), composition and making up conditions of the coverings formed by methods of diffusive and ion-beam doping on the surface of titanium, glassycarbon and graphite. As methods of research traditional electrochemical methods served: a method of quasistationary polarizing curves and a cyclic voltammetry method. For registration of measured values of a current and potential of researched electrodes the computerized system of electrochemical measurements developed by the author was used.

Electrocatalytic activity of composite electrodes on the basis of titanium in HER increases with decrease of electric resistance of transition layer and as a result finishing heat treatment in atmosphere  $Ar+NH_3$  (1 h). It is shown, that at producing of transition layer by a method of diffusive saturation from suspension of powders activity is higher, than at producing from solutions. Features of HER mechanism on composite electrodes are established: at low overpotentials reaction is in a kinetic regime, at higher – in diffusion regim. With transferring a limiting step of reaction from diffusion to discharge activity of electrodes increases. It is shown, that electrocatalytic activity of platinum-containing coverings on glassycarbon and graphite increases with increase in area of surface of platinum in covering ( $A_{Pt}$ ) and leaves on limiting value at  $A_{Pt}$  equal approximately visible area of surface.

The method of fitting of polarisation curves of HER is offered using full model of reaction without kinetic approximation. For series of electrodes on the basis of titanium, glassycarbon and graphite kinetic parameters of elementary steps of HER are determined, dependences of a surface coverage of adsorbed hydrogen from an overpotential are received. Use of the given method for fitting results of experiment on the equations of a complex form is offered.

Подписано в печать 05.09.2005. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,39. Уч.-изд. л. 1,5.  
Тираж 60 экз. Зак. 710.

Отпечатано с готового оригинала-макета заказчика  
в Республиканском унитарном предприятии  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.  
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.