

# Состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия из плазмы импульсного дугового разряда на алюминий

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

Белорусский государственный технологический университет  
220006 Беларусь, Минск  
e-mail: vasily.poplav@tut.by

Исследованы структура, состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых на алюминии последовательным ионно-ассистируемым осаждением (IBAD) платины и ванадия из плазмы импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла. Толщина исследуемых покрытий достигает ~350 нм; слоевое содержание атомов платины составляет  $\sim 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , ванадия –  $\sim 8,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Электрокаталитическая активность электродов на основе алюминия с осажденными покрытиями в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов – перспективных источников тока, сравнима с активностью платинового электрода.

## 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. При этом наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование 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 [1].

Каталитическая реакция имеет в своей основе электронный механизм; обмен электронами между реагирующими молекулами осуществляется через катализатор с участием электронов катализатора. Свойства нанесенных гетерогенных катализаторов определяются электронной структурой активных центров на поверхности, формируемых в процессе приготовления. Чаще всего активные центры электронного обмена связаны с частицами каталитического металла. По этой причине основную роль играет природа наносимого каталитического металла [2, 3]. Изменение каталитических свойств поверхности под воздействием ионно-лучевой обработки также вызывается специфическими эффектами ионного легирования, обусловленными природой имплантируемой примеси и мишени–матрицы [4]. При приготовлении нанесенных катализаторов в силу тонкодисперсности частиц наносимого каталитического металла проявляются эффекты электронного взаимодействия между частицами металла и носителем [2, 3, 5]. При ионно-лучевом введении в матрицу–носитель каталитического металла на наноразмерном атомном уровне эти эффекты могут проявляться по-особому [6].

Цель настоящей работы: формирование каталитических покрытий с применением ионно-ассистируемого осаждения переходных металлов – платины и ванадия, на алюминий; исследование состава формируемых покрытий и их электрокаталитической активности в процессах электрохимического окисления метанола и этанола.

Исследованию электрокатализаторов электрохимического окисления метанола и этанола в настоящее время уделяется особое внимание в связи с разработкой топливных элементов с прямым окислением органических топлив – перспективных источников тока.

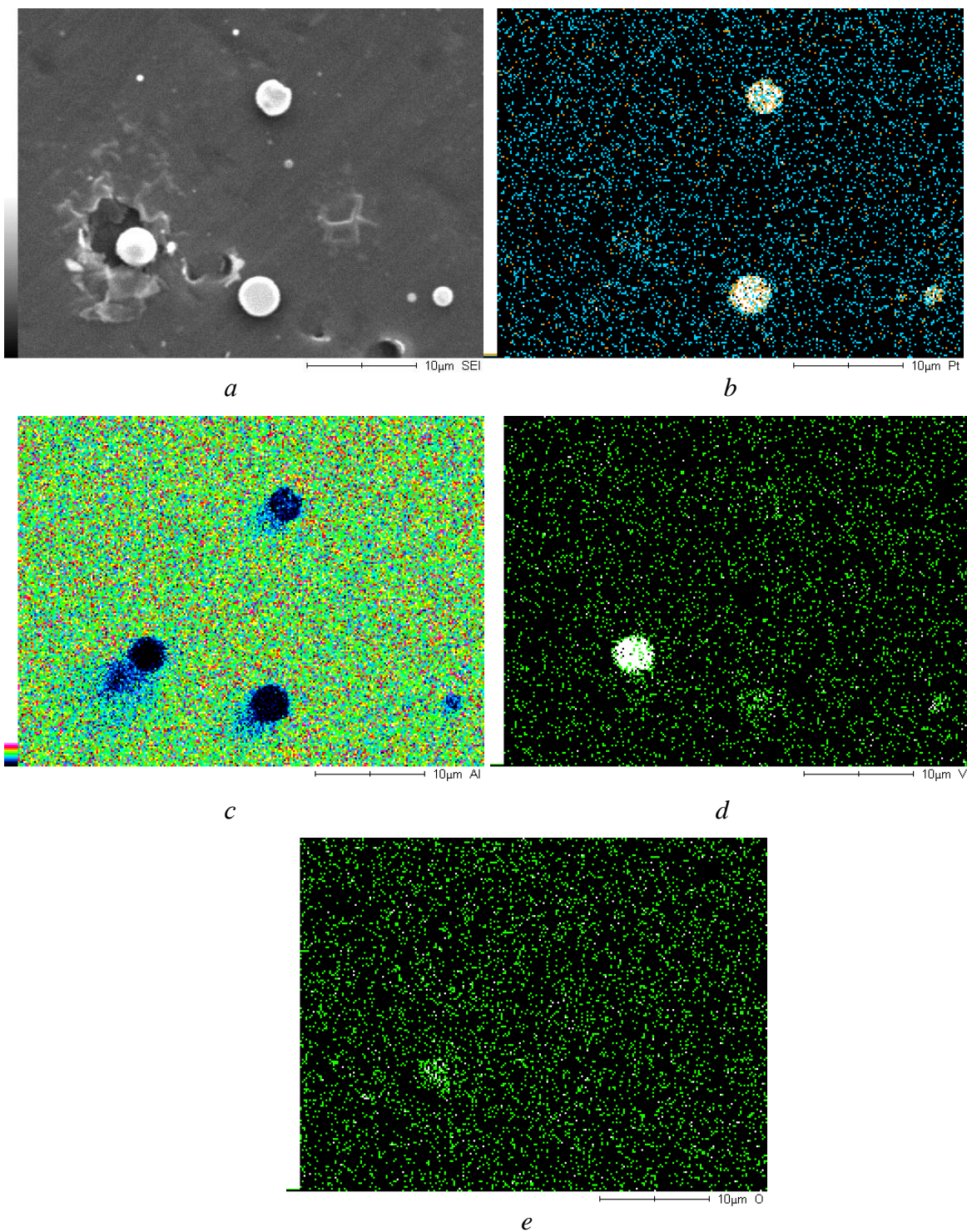


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок участка покрытия, сформированного осаждением платины и ванадия на алюминий (*a*) и распределение платины (*b*), алюминия (*c*), ванадия (*d*) и кислорода (*e*) по поверхности покрытия

Наиболее эффективным каталитическим металлом, ускоряющим химические процессы, в т. ч. процесс электрохимического окисления органических веществ, является платина [7]. Снижение стоимости платиносодержащих катализаторов может быть достигнуто уменьшением количества металла в активном слое при сохранении его высокой каталитической активности. Одним из способов достижения таких целей может явиться ионно-ассистированное осаждение каталитического металла. Наряду с высокой стоимостью к недостаткам платины как катализатора относится ее склонность к отравлению каталитически-

ми ядами, образующимися во время реакции окисления, особенно при невысоких температурах, например, такими как адсорбированный СО. Решение проблемы отравления электрода возможно путем введения в состав катализатора второго металла, способного образовывать окисленные формы при более низких потенциалах, чем платина. В этой связи формирование электрокаталитических слоев осуществлено ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия; причем предполагается, что ванадий выступает в роли активационной добавки.

В качестве основы модифицируемых электродов выбран алюминий, относящийся к пленкообразующим металлам [8]. Сами по себе такие металлы не могут служить анодами, так как оксидная пленка на поверхности металла, образует запорный слой, ограничивающий плотность тока, с которой может работать электрод. Поэтому в случае алюминия, защищенного оксидной пленкой, присутствующей на его поверхности и имеющей в условиях анодной поляризации достаточно высокое сопротивление, становится возможным его использование для подвода тока к активному слою без какой-либо дополнительной защиты от коррозионного разрушения. Создание активного слоя на поверхности алюминия может быть осуществлено нанесением каталитического металла [9, 10].

## Методика эксперимента

Формирование покрытий осуществлено методом ионно-ассистируемого осаждения (режим IBAD) платины на алюминиевые подложки. Отличительной особенностью предложенного метода осаждения является использование в качестве ассистирующих ионов осаждаемого металла, в то время как в обычном варианте осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой осуществляется из независимых источников и в качестве ассистирующих ионов применяются ионы инертного газа [11–14]. К числу преимуществ предложенного метода следует отнести: возможность формирования прочно связанного с подложкой каталитического слоя достаточной толщины при незначительном расходе вводимой легирующей примеси, что особенно важно при осаждении металлов платиновой группы; отсутствие в составе покрытия инертного газа, при наличии которого возможно разрушение модифицированного слоя вследствие образования блистеров. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются 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 0,5–1,0 мкА/см<sup>2</sup>; в рабочей камере поддерживался вакуум 10<sup>-2</sup> Па. Использованы подложки в виде алюминиевой фольги толщиной 0,1 мм.

Экспериментальное исследование структуры и элементного состава формируемых покрытий проведено методами резерфордского обратного рассеяния (РОР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследование покрытий методом РОР осуществлялось путем измерения спектров рассеяния ионов <sup>4</sup>He, ускоренных до энергии  $E_0 = 1,0$  МэВ с применением ускорителя AN-2500. Спектры РОР снимались при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца; угол рассеяния ионов <sup>4</sup>He составлял 170°. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляет 18 кэВ. Проводилась стандартная обработка спектров РОР в сочетании с моделированием по программе RUMP [15]. Исследование состава и структуры покрытий методом РСМА совместно с микроскопическим анализом осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV. Энергия электронов, сканирующих по поверхности исследуемого материала и возбуждающих характеристическое рентгеновское излучение атомов, входящих в состав анализируемого слоя, составляла 20 кэВ.

Электрокаталитическая активность электродов на основе алюминия с осажденными покрытиями исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола,

лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов – перспективных источников тока. Исследования проведены методом циклической вольтамперометрии [16, 17] с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Регистрация вольтамперограмм, управление программатором и потенциостатом, а также последующая обработка результатов измерений проводились с применением разработанной системы автоматизации

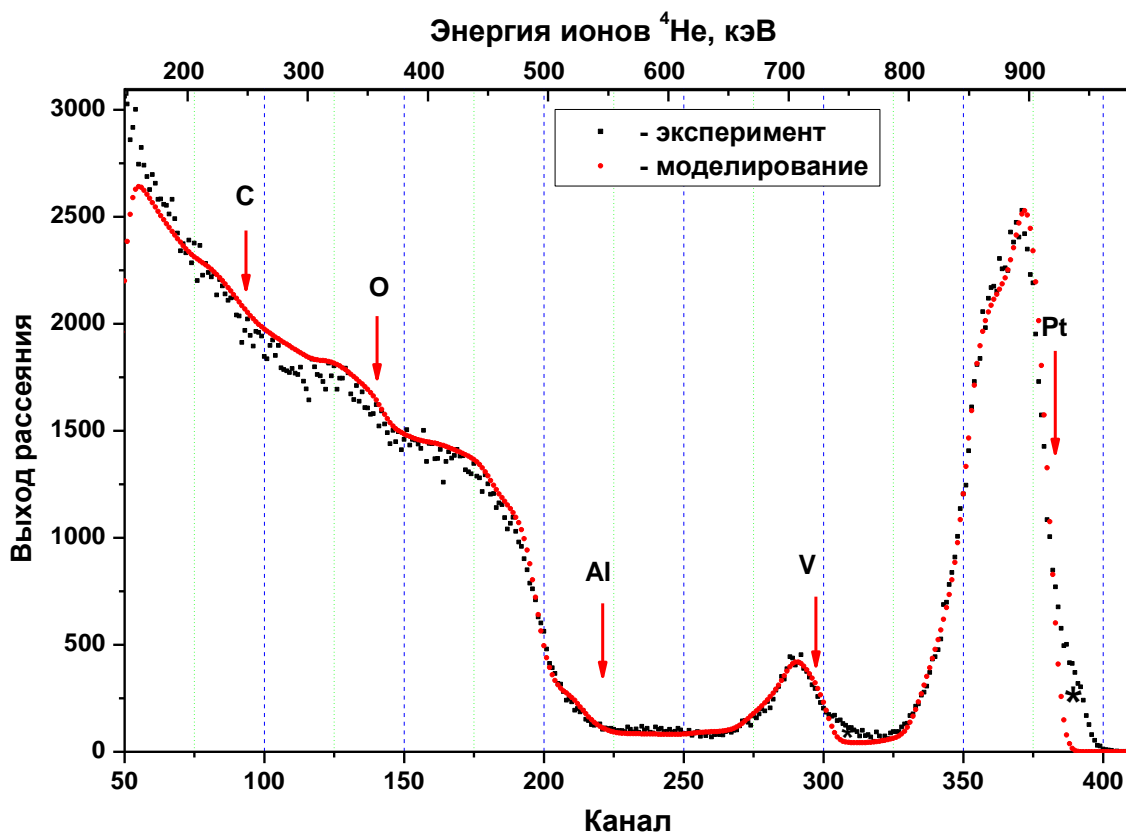


Рис. 2. Спектр РОР от покрытия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия на алюминий

вольтамперометрических измерений, включающей аналогово-цифровой преобразователь и персональный компьютер. Измерения проводились при 20°C в растворах 1М СН<sub>3</sub>ОН + 0,5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1М С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН + 0,5М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, приготовляемых из реактивов марки “чда” на дистиллированной воде. В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод, электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Изменение потенциала рабочего электрода осуществлялось со скоростью 50 и 100 мВ/с. Значения потенциалов исследуемых рабочих электродов на всех полученных зависимостях приводятся относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Площадь исследуемой поверхности рабочих электродов составляла ~1,0×0,45 см<sup>2</sup>. Для сравнения вольтамперометрические измерения проводились при аналогичных условиях на платиновом электроде.

## Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показывают, что структура формируемых покрытий практически повторяет структуру алюминиевой подложки (см. рис. 1, *a*). Исследование покрытий методом РСМА обнаруживает в их составе осажденные металлы (платину, ванадий), материал подложки (алюминий), а также кислород и углерод. Наличие кислорода в составе покрытия обусловлено его вхождением в состав оксидной пленки на исходной поверхности алюминия, а также осаждением из остаточной атмосферы рабочей камеры; источником углерода также является остаточная атмосфера. Анализ распределения алюминия (рис. 1, *c*), платины (рис. 1, *b*) ванадия (рис. 1, *d*) и кислорода (рис. 1, *e*) по поверхности участка покрытия показывает, что атомы элементов, входящих в состав покрытия, распределены по поверхности практически равномерно. На поверхности встречаются включения платины и ванадия размером порядка нескольких микрометров (рис. 1, *b, d*), что обусловлено осаждением капель металлов из дугового разряда ионного источника.

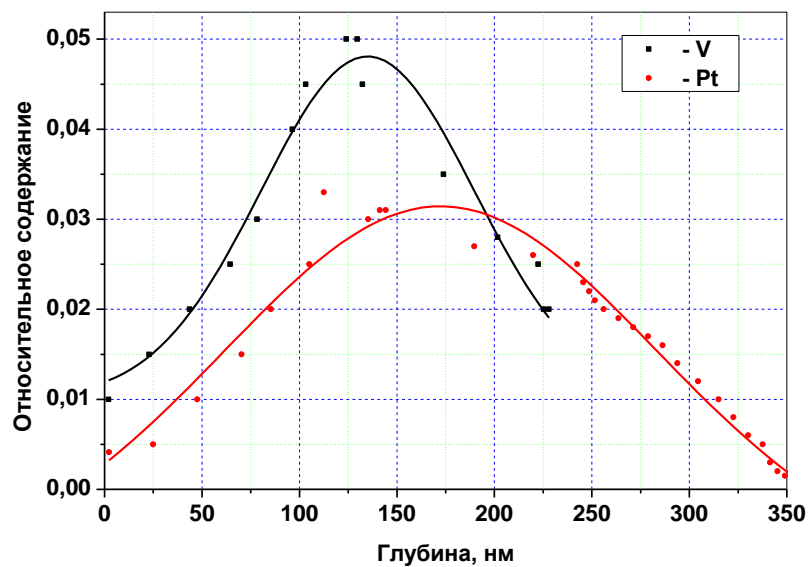


Рис.3. Профили распределения атомов платины и ванадия

Результаты исследований покрытий методом РОР подтверждают данные РСМА об элементном составе покрытий и равномерности распределения атомов компонентов по поверхности покрытия. Так, спектры РОР, снятые для различных участков одного и того же образца, оказываются идентичными. На рис. 2 приведен спектр РОР ионов  ${}^4\text{He}$  с начальной энергией  $E_0 = 1,0$  МэВ от покрытия, сформированного ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия на алюминий. Фоновые сигналы, расположенные примерно в интервалах от 230-го по 270-й и от 310-го по 330-й каналы, обусловлены рассеянием ионов  ${}^4\text{He}$  на ядрах атомов ванадия и платины соответственно в составе включений, осажденных из капельной фазы.

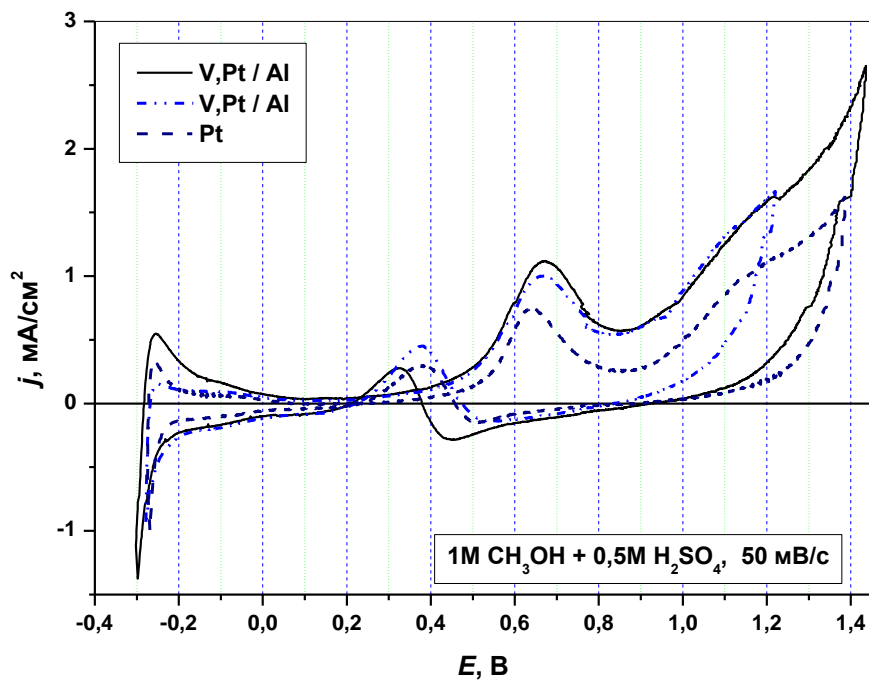


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы алюминиевых электродов с покрытиями, сформированными осаждением платины и ванадия (V,Pt/Al), и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M CH<sub>3</sub>OH + 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

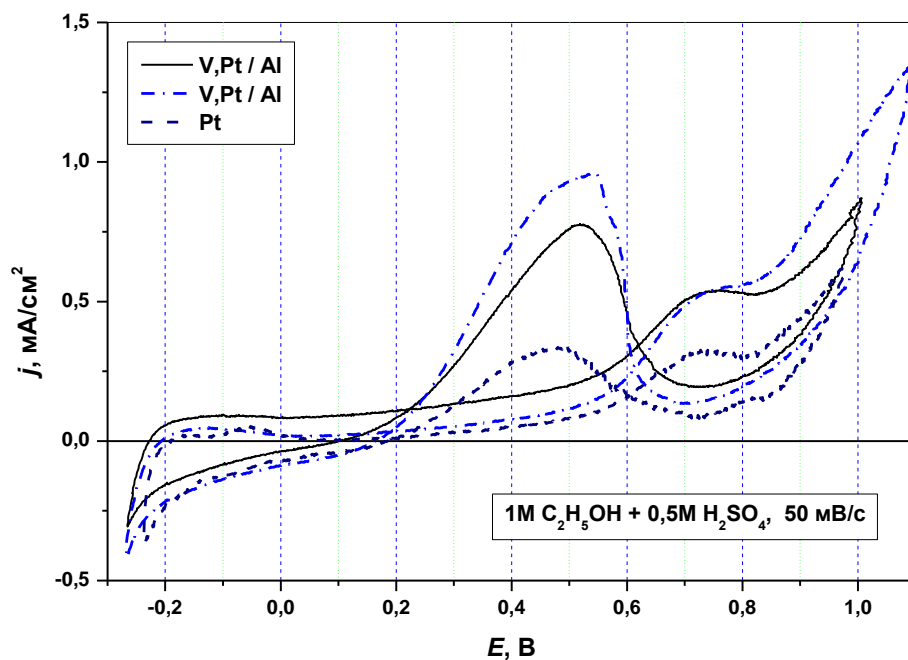


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы алюминиевых электродов с покрытиями, сформированным ионно-ассистированным осаждением платины и ванадия (V,Pt/Al), и платинового электрода (Pt), полученные в растворе 1M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

При моделировании полученных экспериментально 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 работы [18].

На рис. 3 приведены рассчитанные по спектру РОР с учетом моделирования профили распределения по глубине атомов платины и ванадия в покрытии, сформированном последовательным осаждением в предложенном режиме этих металлов на алюминий.

Из полученных экспериментальных данных следует, что толщина исследуемого покрытия достигает  $\sim 350$  нм, а слоевые содержания элементов в его составе, имеют следующие значения:  $(Nt)_{Pt} = 4,5 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>;  $(Nt)_V = 8,8 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>;  $(Nt)_O = 9,6 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>;  $(Nt)_C = 13,9 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>;  $(Nt)_H = 14,8 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>;  $(Nt)_{Al} = 42,7 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>2</sup>.

Относительное содержание атомов платины в максимуме распределение достигает 3 %, а атомов ванадия – 5 %.

Каталитическая активность покрытий исследована в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, имеющих важное практическое значение в связи с разработкой электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления органических топлив. Кроме того, электрохимическое окисление метанола и других органических веществ, состоящих из небольших молекул, является модельной реакцией и может служить в качестве тестовой на электрокаталитические свойства электродов. Результаты исследований электрокаталитических свойств покрытий, сформированных осаждением в предложенном режиме платины на алюминий, представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 4, 5.

Окисление метанола проявляется на циклических вольтамперограммах (рис. 4) 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  $\sim 0,4-0,9$  В относительно электрода сравнения, что обусловлено окислением метанола на поверхности электрода с участием слабосвязанного с каталитическим металлом адсорбированного кислорода [19–24]. В области более высоких анодных потенциалах поверхность электрода блокируется хемосорбированным кислородом. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на катодной ветви вольтамперограммы наблюдается пик тока при  $E \approx 0,5-0,2$  В, который обусловлен возобновлением окисления метанола на восстановленной от хемосорбированного кислорода поверхности катализатора [20, 21].

Сопоставление циклических вольтамперограмм, полученных при исследовании свойств платинового электрода (Pt) и электродов на основе алюминия с покрытиями, сформированными осаждением платины и ванадия (V,Pt/Al), (рис. 4) позволяет сделать вывод о сходстве процессов электрохимического окисления метанола на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления метанола на алюминиевых электродах с покрытиями в выше, чем на платине, как при анодной развертке потенциала, так и при изменении потенциала электрода в катодном направлении, что свидетельствует об электрокаталитической активности электродов с покрытиями, несколько превышающей активность платины.

Аналогичные результаты получены при исследовании активности электродов в реакции окисления этанола (рис. 5).

## Заключение

Исследованы структура, состав и электрокаталитические свойства покрытий, формируемых на алюминии ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия из плазмы

импульсного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процесс осаждения используются ионы осаждаемого металла.

Установлено, что структура исследуемых покрытий практически повторяет структуру алюминиевой подложки, а их толщина достигает ~350 нм. В состав покрытий входят осаждаемые металлы (платина, ванадий), материал подложки, 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. Слоеое содержание атомов платины в исследуемых покрытиях составляло  $\sim 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Исследованиями электрокаталитической активности покрытий в процессах электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия топливных элементов, установлено, что механизм электрохимического окисления органических спиртов на электродах с исследуемыми покрытиями сходен с механизмом процесса, протекающего на платине. Электрокаталитическая активность алюминиевых электродов с покрытиями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением платины и ванадия, сравнима с активностью платинового электрода, как в реакции окисления метанола, так и реакции окисления этанола, и даже несколько превышает ее.

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. С. 448–460.
- [2] Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 488 с.
- [3] Слинкин А. А. Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. 1982. Т. 10. С. 5–114.
- [4] Komarov F. F., Poplavsky V. V. // Radiat. Eff. 1988. Vol. 106. P. 1–26.
- [5] Подловченко Б. И., Пиеничников А. Г., Скундин А. М. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 422–432.
- [6] Poplavsky V. V. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1987. Vol. B28. P. 534–539.
- [7] Дамаскин Б. Б., Некрасов Л. Н., Петрий О. А., Подловченко Б. И., Стенина Е. В., Федорович Н. В. Электродные процессы в растворах органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 312 с.
- [8] Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. 264 с.
- [9] Pournaghi-Azar M. N., Habibi B. // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 580. P. 23–34.
- [10] Pournaghi-Azar M. N., Habibi B. // J. Electroanal. Chem. 2007. Vol. 601. P. 53–62.
- [11] Hirvonen J. K. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 792. P. R12.5.1–R.12.5.11.
- [12] Gulla A. F., Saha M. S., Allen R. J., Mukerjee S. // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8. P. A504–A508.
- [13] Saha M. S., Gulla A. F., Allen R. J., Mukerjee S. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51, P. 4680–4692.
- [14] Cho S. A., Cho E. A., Oh I.-H., Kim H.-J., Ha H. Y., Hong S.-A., Ju J. B. // J. Power Sourc. 2006. Vol. 155. P. 286–290.
- [15] Doolittle L. R. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.
- [16] Мак-Никол Б. Исследование катализаторов с помощью программирования температуры и разности потенциалов. В кн.: Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983. С. 148–179.
- [17] David K., Gosser Jr. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. 155 p.
- [18] Тульев В. В., Таулыков И. С. // Физика и химия обраб. матер. 2005. № 3. С. 54–57.
- [19] Iwasita T. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3663–3674.
- [20] Neburchilov V., Wang H., Zhang J. // Electrochem. Communicat. 2007. Vol. 9. P. 1788–1792.
- [21] Tripkovic A. V., Popovic K. D., Grgur B. N., Blizanac B., Ross P. N., Markovic N. M. // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3707–3714.
- [22] Guo Yonglang, Zheng Dingqin, Liu Huiyong, Friedrich A., Garche J. // J. New. Mat. Electrochem. Systems. 2006. Vol. 9. P. 33–39.
- [23] Фильштин В. Топливные элементы. М.: Мир, 1968. 420 с.
- [24] Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanal. Chem. 1999, Vol. 467. P. 132–142.



