

ISSN 0002–354X (print)

УДК 621.793:539.234:539.534.9

Поступило в редакцию 25.11.2016

Received 25.11.2016

В. В. Поплавский¹, член-корреспондент Ф. Ф. Комаров², В. Г. Матыс¹¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь**СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ,
ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА
НА УГЛЕРОДНЫЕ ПОДЛОЖКИ**

Поверхностные слои сформированы ионно-ассистируемым осаждением (IBAD) платины и редкоземельных металлов (Ce, Yb) на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с целью получения электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом. Формирование слоев проведено в режиме IBAD, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ($U = 10$ кВ) ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Исследование морфологии и состава слоев проведено методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Свойства электрокатализаторов исследовались методом циклической вольтамперометрии. Получаемые электрокатализаторы проявляют активность в процессах окисления метанола и этанола.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение металлов, платина, церий, иттербий, углеродные подложки, каталитические слои, электрокаталитическая активность, окисление метанола и этанола.

V. V. Poplavsky¹, Corresponding Member F. F. Komarov², V. G. Matys¹¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus**COMPOSITION AND PROPERTIES OF SURFACE LAYERS PREPARED BY ION BEAM-ASSISTED
DEPOSITION OF CATALYTIC METALS FROM VACUUM ARC-DISCHARGE PLASMA ON CARBON
SUBSTRATES**

Surface layers were prepared by ion beam-assisted deposition (IBAD) of platinum and rare earth metals (Ce, Yb) on the carbon-based Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T catalyst support in effort to produce electrocatalysts for direct methanol and ethanol oxidation fuel cells (DMFC, DEFC) with polymer electrolyte membrane. The layer formation in the IBAD mode, by means of the metal deposition and the mixing of a precipitating layer with the substrate by accelerated ($U = 10$ kV) ions of the same metal, was carried out. In this process, a neutral fraction of metal vapor and ionized plasma of vacuum pulsed electric arc was used. The study of morphology and composition of the layers was performed by scanning electron microscopy and electron probe microanalysis, X-ray fluorescence analysis and Rutherford backscattering spectrometry. Properties of the prepared electrocatalysts were investigated by cyclic voltammetry. It was established that the prepared electrocatalysts show their activity in the processes of electrochemical methanol and ethanol oxidation.

Keywords: ion beam assisted deposition of metals, platinum, cerium, ytterbium, carbon substrates, catalytic layers, electrocatalytic activity, oxidation of methanol and ethanol.

Введение. Легирование поверхности материалов ускоренными ионами металлов обеспечивает возможность введения в тонкий приповерхностный слой контролируемых количеств легирующей примеси на атомном уровне. Наибольший интерес может представлять ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности, в частности гетерогенных катализаторов химических реакций [1–3]. В первую очередь представляется целесообразным ионно-лучевое формирование каталитических слоев на поверхности сравнительно небольших по размерам электродов электрохимических устройств – электрокатализаторов. Электрокатализаторы являются обязательным компонентом таких устройств альтернативной энергетики, как топливные элементы, преобразующие

химическую энергию, выделяемую при окислении топлива, непосредственно в электрическую энергию. Электрохимические процессы, лежащие в основе принципа действия топливных элементов, эффективно протекают только при наличии катализатора. Электрокатализаторы представляют собой гетерогенные катализаторы, при формировании которых каталитически активные металлы наносятся на химически инертный электропроводящий носитель. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов используется платина. Для достижения высокой активности и стабильности свойств электрокатализаторов в состав каталитических слоев вводятся активирующие добавки. Приготовление электрокатализаторов осуществляется обычно с применением многостадийных химических методов, включающих операции пропитки носителя растворами соединений осаждаемых металлов, восстановления соединений до металлического состояния, сушку и т. д. Высокая стоимость металлов платиновой группы требует поиска новых методов формирования каталитических слоев и оптимизации их состава.

Цель работы – исследование состава и свойств каталитических слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и одного из редкоземельных металлов – церия или иттербия – из плазмы импульсного дугового разряда на специальный углеродный носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T.

Материалы и методы исследования. В качестве материала подложек – носителей электрокатализаторов при формировании слоев взята углеродная бумага Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (TorayCFP), предназначенная для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом, в частности топливных элементов прямого окисления метанола и этанола. Основой носителя являются нити полиакрилонитрила, который при изготовлении материала подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации; его основные характеристики приведены в [4]. Носитель гидрофобизирован политетрафторэтиленом.

Формирование каталитических слоев осуществлено путем ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) платины, а также поочередно церия и платины, иттербия и платины. Отличительной особенностью предложенного режима осаждения является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. 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. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. Плотность ионного тока составляла ~ 10 мкА/см². В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па.

Выполненные нами исследования [5–8] по ионно-лучевому формированию каталитических слоев как на металлических, так и на углеродных подложках с гладкой поверхностью показывают, что при ионно-ассистируемом осаждении платины из плазмы импульсного дугового разряда образуются многокомпонентные аморфные поверхностные слои толщиной менее 100 нм, обладающие достаточно высокой активностью в процессах электрохимического окисления метанола и этанола.

Введение в состав формируемых каталитических слоев наряду с платиной одного из редкоземельных металлов в качестве активирующей добавки обусловлено особенностями процесса электрохимического окисления спиртов. Процесс окисления как метанола, так и этанола является сложным, до настоящего времени детально до конца неизученным, и включает ряд стадий, протекающих последовательно и параллельно. Многостадийный процесс окисления метанола или этанола на поверхности платинового катализатора включает электрохимическую адсорбцию молекул спирта, их разложение путем последовательного дегидрирования в адсорбированном состоянии, образование адсорбированных молекул оксида углерода СО и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами ОН с образованием ионов водорода и СО₂ [9–11]. Предполагается, что редкоземельные металлы, а также их оксиды в составе катализатора выступают в роли промоторов активации адсорбированных молекул воды в стадии образования ионов водорода, электронов и СО₂ [12–14].

Элементный состав и морфология получаемых слоев исследованы с применением рентгеновского электронно-зондового микроанализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния.

Электронно-микроскопические исследования поверхностных слоев совместно с электронно-зондовым микроанализом с дисперсией по энергии квантов характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами элементов, входящих в состав анализируемого слоя, проводились на сканирующем электронном микроскопе LEO 1455 VP и спектрометре AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments) с кремниевым диффузионно-дрейфовым детектором – энергоанализатором. Анализировалось также распределение элементов по поверхности исследуемых слоев. Энергия электронов, сканирующих поверхность образцов, составляла 20 кэВ.

Рентгеновский флуоресцентный анализ каталитических слоев с дисперсией характеристического рентгеновского излучения атомов по длинам волн проведен с использованием спектрометра PANalytical Axios. В качестве излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию, использовано K_{α} -излучение родия, в качестве монохроматора – анализатора регистрируемого рентгеновского излучения – кристалл LiF (200).

Исследование состава слоев методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния проведено с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). Измерены спектры рассеяния ионов ${}^4\text{He}$ при их начальной энергии $E_0 = 1,3$ МэВ. Спектры снимались при нормальном падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца и угле рассеяния $\theta = 170^\circ$. Энергетическое разрешение спектрометра с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ. Осуществлялась стандартная обработка спектров.

Активность электрокатализаторов, сформированных на основе углеродных носителей, исследовалась в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов. Исследования проведены методом циклической вольтамперометрии с применением потенциостатов IPC-Pro M и Autolab 302N и стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки ЯСЭ-2. В качестве рабочего электро-

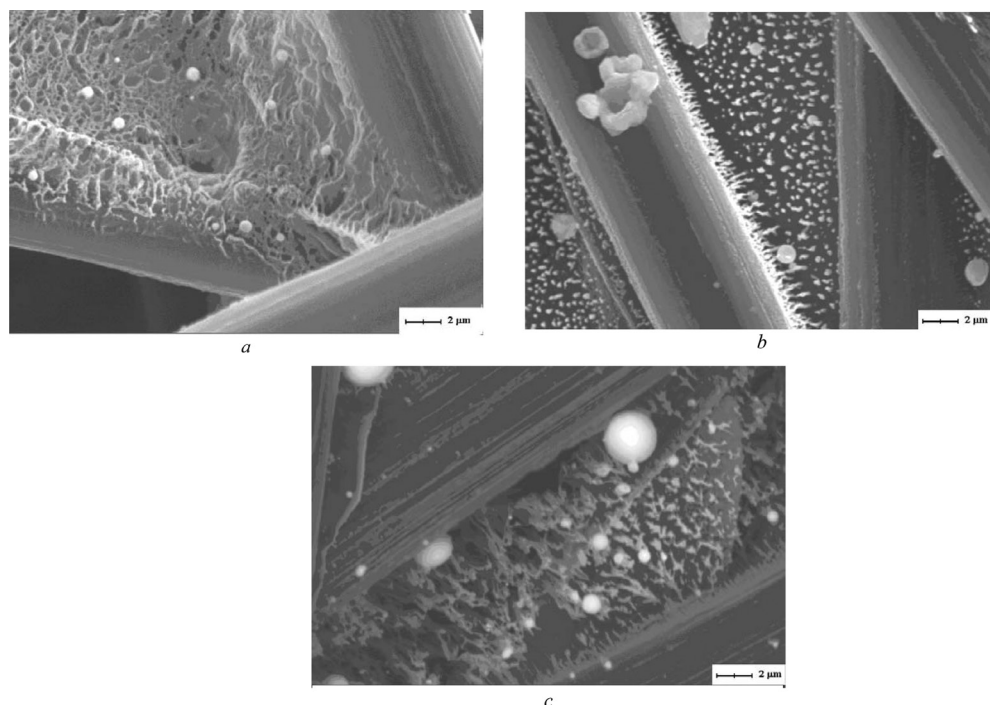


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности электрокатализаторов со слоями, сформированными ионно-ассистируемым осаждением на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T платины (а), церия и платины (b), иттербия и платины (c)

Fig. 1. Electron microscopy images of the surface of electrocatalysts with the layers formed by ion beam-assisted deposition on the Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T support of platinum (a), cerium and platinum (b), ytterbium and platinum (c)

да использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод марки ЭПВ-1, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М1 (Ag/AgCl). Значения потенциала U рабочего электрода отсчитаны от потенциала электрода сравнения. Измерения проводились при 20 °С в растворах метанола и этанола в серной кислоте (1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄ и 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄). Растворы готовились на основе дистиллированной воды из серной кислоты марки «чда», метанола Merck ВЖХ и этанола-ректификата. Скорость изменения потенциала исследуемых электродов при измерениях в потенциодинамическом режиме составляла 50 или 100 мВ/с.

Результаты и их обсуждение. Электронно-микроскопические исследования показывают, что морфология поверхности углеродного носителя при формировании каталитических слоев не изменяется (рис. 1). В то же время на исследуемой поверхности имеются включения осаждаемых металлов с размерами порядка нескольких микрометров (рис. 1, 2), что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. Наличие капельных образований чаще всего является нежелательным, поскольку приводит к неоднородности состава и свойств формируемого осаждением из плазмы металлсодержащего покрытия. Для исключения попадания капель на обрабатываемую поверхность применяются специальные системы транспортировки плазменного потока, принцип действия которых основан на отклонении заряженной фракции в магнитном поле. Однако при этом происходит разделение ионизированной и нейтральной фракций, что не позволяет реализовать используемый режим ионно-ассистированного осаждения.

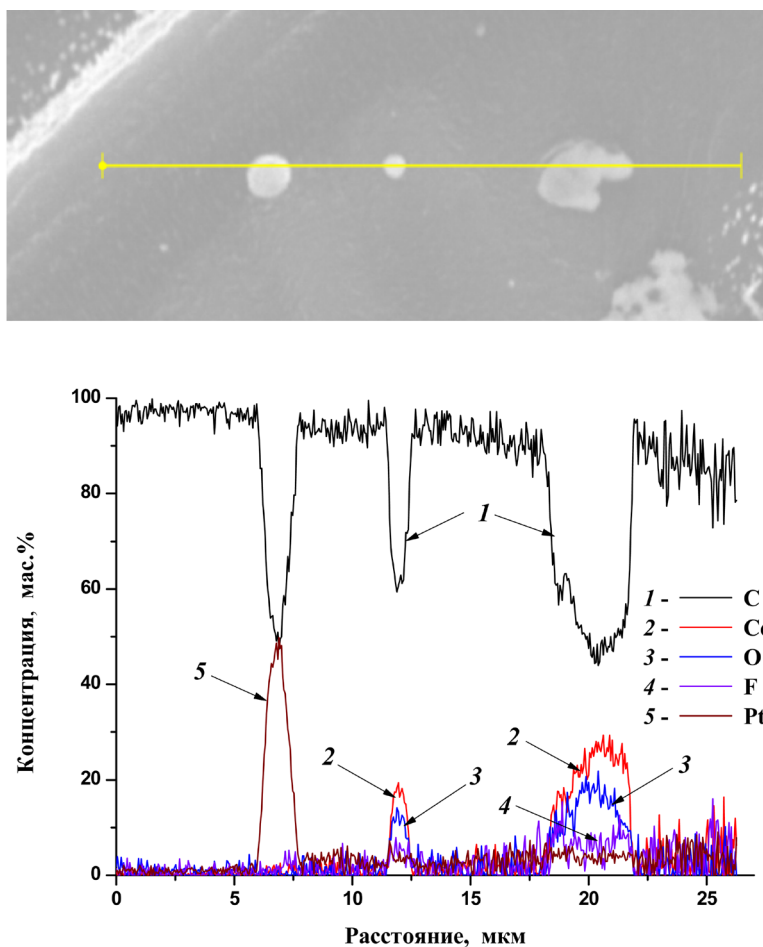


Рис. 2. Распределение элементов, входящих в состав слоя, сформированного ионно-ассистированным осаждением на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T церия и платины, вдоль линии сканирования (по данным энергодисперсионного микроанализа)

Fig. 2. Distribution of the elements of the layer formed by ion beam-assisted deposition on the Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T support of cerium and platinum along the scanning line (according to the energy-dispersive microanalysis data)

Исследование слоев методом электронно-зондового микроанализа показывает, что в состав слоев входят атомы осажденных металлов (Pt, Ce, Yb) и компонентов материала подложки (C, F), а также примеси кислорода. В силу неоднородности структуры самой подложки распределение атомов элементов по поверхности также неоднородно (рис. 2). Имеются капельные образования осаждаемых платины (кривая 5) и редкоземельного металла – церия (кривая 2). Концентрация атомов металлов на основной части поверхности подложки составляет в среднем несколько процентов. Распределение кислорода в составе слоя коррелирует с распределением церия (кривые 3 и 2), что дает возможность предположить образование оксида редкоземельного металла.

Данные рентгеновской флуоресценции подтверждают элементный состав исследуемых образцов. В полученных спектрах регистрируются спектральные линии *L*- и *M*-серий характеристического рентгеновского излучения атомов платины, *L*-серии излучения атомов церия и *M*-серии излучения атомов иттербия. Имеются линии K_{α} -излучения атомов фтора и кислорода. Наблюдаются линии отраженного излучения атомов родия, которое использовалось в качестве возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию.

На рис. 3 приведены спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности образцов электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T платины (спектр Pt/TorayCFP) и поочередно церия и платины (спектр Ce, Pt/TorayCFP). Следует принять во внимание, что строгая количественная обработка спектров резерфордского обратного рассеяния затруднена вследствие нерегулярной и пористой структуры носителя. Результаты оценочных расчетов при обработке спектров показывают, что содержание атомов платины в формируемых слоях составляет $1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (спектр Pt/TorayCFP) и $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (спектр Ce, Pt/TorayCFP); содержание атомов церия – $1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (спектр Ce, Pt/TorayCFP). Концентрация осажденных металлов в максимуме распределения вблизи поверхности зависит от слоевого содержания металла и составляет несколько атомных процентов.

Результаты исследования свойств формируемых электрокатализаторов в процессах окисления этанола и метанола представлены на рис. 4 в виде циклических вольтамперограмм. Электрохимическое окисление каждого из спиртов в растворе, содержащем серную кислоту, проявляется на циклических вольтамперограммах электрокатализаторов в виде специфических пиков тока при изменении потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях. На анодной части вольтамперограммы имеется пик тока, обусловленный многостадийным процессом окисления метанола или этанола.

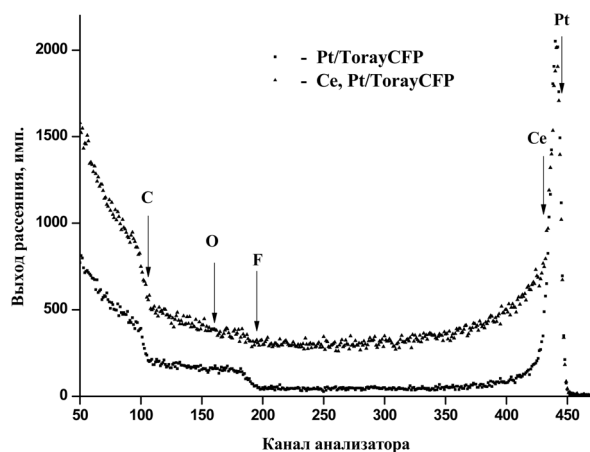


Рис. 3. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T: платины (Pt/TorayCFP); церия и платины (Ce, Pt/TorayCFP)

Fig. 3. Spectra of the Rutherford backscattering of ^4He ions from the surface of the electrocatalyst formed by ion beam-assisted deposition on the Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T support: platinum (Pt/TorayCFP); cerium and platinum (Ce, Pt/TorayCFP)

В растворе, содержащем этанол, наблюдается два пика окисления при потенциалах около 700 и 1100 мВ. Уменьшение тока при дальнейшем увеличении потенциала электрода объясняется снижением скорости процесса электрохимической адсорбции молекул спирта вследствие блокирования поверхности продуктами процессов электрохимической адсорбции воды. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме появляется пик тока с максимумом при значении потенциала около 400 мВ, который обусловлен возобновлением процесса окисления метанола или этанола на восстановленной поверхности катализатора. Интенсивность пиков тока возрастает по мере циклирования потенциала электрода.

Анализ вольтамперограмм позволяет заключить, что активность электрокатализаторов, определяемая значениями силы тока в пиках, в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом оказывается выше. Введение в каталитический слой наряду

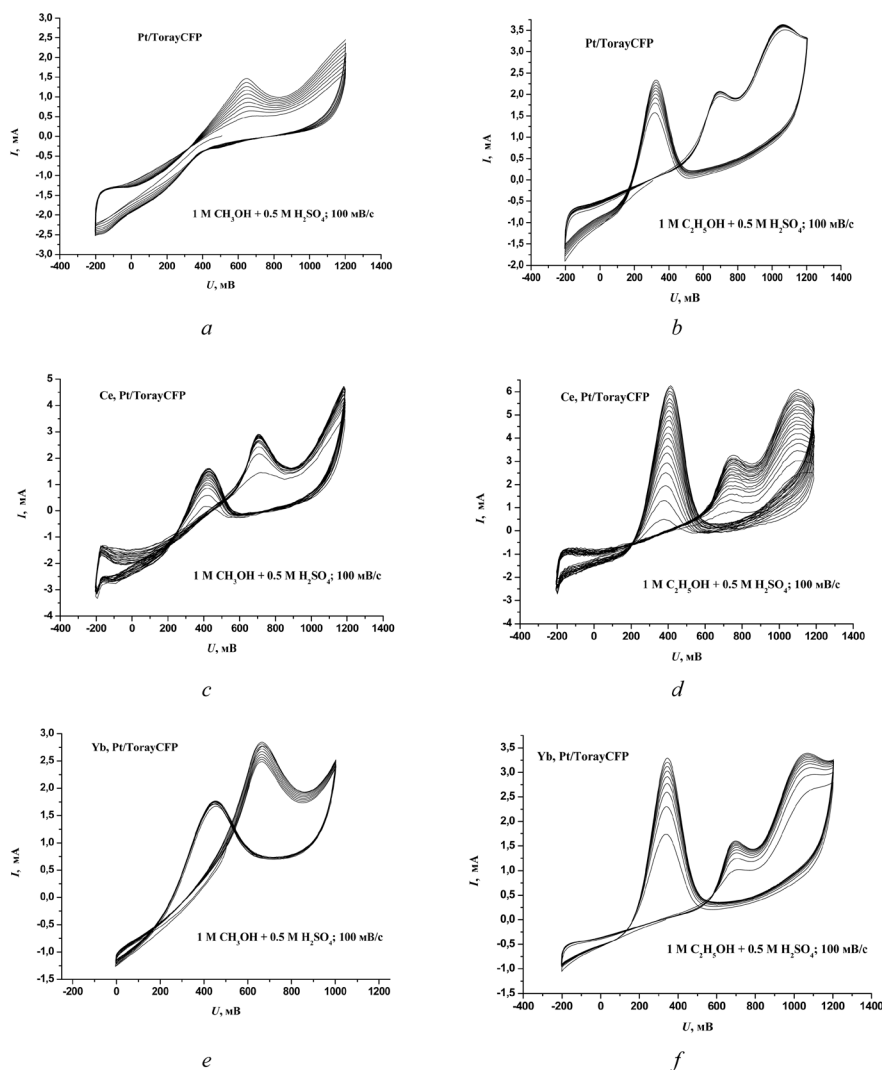


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов с поверхностными слоями, сформированными ионно-ассистированным осаждением на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 Т платины (а, б), церия и платины (с, д), иттербия и платины (е, ф), в растворах: 1М CH_3OH + 0,5М H_2SO_4 (а, с, е) и 1М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,5М H_2SO_4 (б, д, ф)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of electrocatalysts with surface layers formed by ion beam-assisted deposition on the Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T support of platinum (a, b), cerium and platinum (c, d), ytterbium and platinum (e, f), in solutions of: 1M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4 (a, c, e) and 1M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5M H_2SO_4 (b, d, f)

с платиной редкоземельного металла в качестве активирующей добавки способствует значительному увеличению активности электрокатализатора в процессах окисления как этанола, так и метанола, а также оказывает влияние на механизм реакций. Например, на электрокатализаторе Yb, Pt/TorayCFP процесс окисления этанола при развертке потенциала в катодном направлении начинается примерно на 50 мВ раньше в сравнении с электрокатализатором Pt/TorayCFP (570 мВ против 520 мВ) и заканчивается позже (90 мВ против 120 мВ) (рис. 2). Это указывает на большую легкость протекания процесса восстановления поверхности катализатора с редкоземельным металлом после анодной поляризации и его более высокую активность.

Заключение. Формирование каталитически активных слоев на поверхности специального углеродного носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 Т проведено ионно-ассистированным осаждением платины и одного из редкоземельных металлов – церия или иттербия – из плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника в режиме, при котором металл вводится в каталитический слой на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами осаждаемого металла.

По данным сканирующей электронной микроскопии, морфология поверхности углеродного носителя при формировании на них каталитических слоев не изменяется. С применением электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния установлено, что в состав формируемых каталитических слоев входят атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителя, а также примеси кислорода. Содержание каждого из осажденных металлов составляет в среднем несколько массовых процентов.

Электрокатализаторы с поверхностными слоями, сформированными на углеродном носителе ионно-ассистируемым осаждением металлов в предложенном режиме, отличаясь очень низким (менее $0,01 \text{ мг/см}^2$) содержанием платины, проявляют активность в важных в практическом отношении процессах окисления органических спиртов – метанола и этанола, в то время как содержание платины в электрокатализаторах, используемых в топливных элементах, составляет $\sim 1 \text{ мг/см}^2$. Введение в формируемые слои наряду с платиной редкоземельного металла (церия или иттербия) в качестве активирующей добавки способствует существенному увеличению активности электрокатализаторов. Формирование активной поверхности при осаждении двух металлов осуществляется в вакуумных условиях в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных химических методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

Acknowledgement. The work has been done within the framework of the State Program of the Republic of Belarus “Physical Materials Science, New Materials and Technologies”.

Список использованных источников

1. Komarov, F. F. Ion Beam Modification of Catalytic Properties of Solids / F. F. Komarov, V. V. Poplavsky // *Radiat. Eff.* – 1988. – Vol. 106, N 1/2. – P. 1–26. doi.org/10.1080/00337578808013724.
2. Poplavskij, V. V. Influence of the Implantation of Transition Metal Ions on the Electrocatalytic Activity of Carbon Materials / V. V. Poplavskij // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1987. – Vol. B28, N 4. – P. 534–539. doi.org/10.1016/0168-583x(87)90499-x.
3. Wolf, G. K. Modification of Chemical Surface Properties by Ion Beam Assisted Deposition / G. K. Wolf // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B.* – 1990. – Vol. 46, N 1–4. – P. 369–378. doi.org/10.1016/0168-583x(90)90732-a.
4. FuelCellsEtc. Commercial Fuel Cell Components Manufacturer [Electronic resource]. – Mode of access: <http://fuelcellsetc.com/store/Toray-Paper-060>. – Date of access: 08.11.2016.
5. Poplavsky, V. V. Composition and Electrocatalytic Properties of the Coatings Formed by the Ion-Beam-Assisted Deposition of Platinum from a Pulsed Arc-Discharge Plasma onto Aluminium / V. V. Poplavsky, T. S. Mishchenko, V. G. Matys // *Tech. Phys.* – 2010. – Vol. 55, N 2. – P. 296–302. doi.org/10.1134/s1063784210020222.
6. Poplavsky, V. V. Ion-Beam Formation of the Catalytically Active Surface of Titanium Electrodes / V. V. Poplavsky, T. S. Mishchenko, V. G. Matys // *J. Surf. Invest.* – 2010. – Vol. 4, N 4. – P. 576–581. doi.org/10.1134/s1027451010040051.
7. Poplavskii, V. V. Ion Beam Formation of the Active Surface of Methanol Oxidation Electrocatalysts on the Tantalum Substrates / V. V. Poplavskii, T. S. Stel'makh, V. G. Matys // *J. Surf. Invest.* – 2012. – Vol. 6, N 5. – P. 748–757. doi.org/10.1134/s1027451012090121.
8. Poplavskii, V. V. Microstructure and Composition of Catalytic Layers Formed by the Ion-Beam-Assisted Deposition of Platinum onto Carbon Substrates / V. V. Poplavskii, A.V. Dorozhko // *J. Surf. Invest.* – 2013. – Vol. 7, N 2. – P. 303–309. doi.org/10.1134/s1027451013020444.
9. Iwasita, T. Electrocatalysis of Methanol Oxidation / T. Iwasita // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 47, N 22–23. – P. 3663–3674. doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00336-5.
10. Sriramulu, S. Reaction Mechanism and Dynamics of Methanol Electrooxidation on Platinum (111) / S. Sriramulu, T. D. Jarvi, E. M. Stuve // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 467, N 1–2. – P. 132–142. doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00036-4.
11. Iwasita, T. The Electrocatalysis of Ethanol Oxidation / T. Iwasita // *3rd LAMNET Workshop, Brazil, 2–4 December 2002 // Workshop Proceedings.* – 2002. – P. 76–83.
12. Tang, Z. High Performance Rare Earth Oxides LnO_x (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) Modified Pt/C Electrocatalysts for Methanol Electrooxidation / Z. Tang, G. Lu // *J. Power Sources.* – 2006. – Vol. 162, N 2. – P. 1067–1072. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.052.
13. Xu, C. Electrochemical Oxidation of Ethanol on Pt-CeO₂/C Catalysts / C. Xu, P. K. Shen // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 142, N 1–2. – P. 27–29.
14. Electrooxidation of Ethanol Using Pt Rare Earth–C Electrocatalysts Prepared by an Alcohol Reduction Process / A. O. Neto [et al.] // *Ionics.* – 2008. – Vol. 14, N 6. – P. 577–581. doi.org/10.1007/s11581-008-0212-5.

References

1. Komarov F. F., Poplavsky V. V. Ion Beam Modification of Catalytic Properties of Solids. *Radiation Effects*, 1988, vol. 106, no. 1–2, pp. 1–26. doi.org/10.1080/00337578808013724.
2. Poplavskij V. V. Influence of the Implantation of Transition Metal Ions on the Electrocatalytic Activity of Carbon Materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1987, vol. 28, no. 4, pp. 534–539. doi.org/10.1016/0168-583x(87)90499-x.
3. Wolf G. K. Modification of Chemical Surface Properties by Ion Beam Assisted Deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1990, vol. 46, no. 1–4, pp. 369–378. doi.org/10.1016/0168-583x(90)90732-a.
4. FuelCellsEtc. Commercial Fuel Cell Components Manufacturer. Available at: <http://fuelcellsetc.com/store/Toray-Paper-060> (accessed 8 November 2016).
5. Poplavsky V. V., Mishchenko T. S., Matys V. G. Composition and Electrocatalytic Properties of the Coatings Formed by the Ion-Beam-Assisted Deposition of Platinum from a Pulsed Arc-Discharge Plasma onto Aluminium. *Technical Physics*, 2010, vol. 55, no. 2, pp. 296–302. doi.org/10.1134/s1063784210020222.
6. Poplavsky V. V., Mishchenko T. S., Matys V. G. Ion Beam Formation of the Catalytically Active Surface of Titanium Electrodes. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 576–581. doi.org/10.1134/s1027451010040051.
7. Poplavskii V. V., Stel'makh T. S., Matys V. G. Ion-Beam Formation of the Active Surface of Methanol Oxidation Electrocatalysts on the Tantalum Substrates. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2012, vol. 6, no. 5, pp. 748–757. doi.org/10.1134/s1027451012090121.
8. Poplavskii V. V., Dorozhko A. V. Microstructure and Composition of Catalytic Layers Formed by the Ion-Beam-Assisted Deposition of Platinum onto Carbon Substrates. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 303–309. doi.org/10.1134/s1027451013020444.
9. Iwasita T. Electrocatalysis of Methanol Oxidation. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, no. 22–23, pp. 3663–3674. doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00336-5.
10. Sriramulu S., Jarvi T. D., Stuve E. M. Reaction Mechanism and Dynamics of Methanol Electrooxidation on Platinum (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 467, no. 1–2, pp. 132–142. doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00036-4.
11. Iwasita T. The Electrocatalysis of Ethanol Oxidation. *3rd LAMNET Workshop, Brazil, 2–4 December 2002. Workshop Proceedings*, 2002, pp. 76–83.
12. Tang Z., Lu G. High Performance Rare Earth Oxides LnO_x (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) Modified Pt/C Electrocatalysts for Methanol Electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 162, no. 2, pp. 1067–1072. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.052.
13. Xu C., Shen P. K. Electrochemical Oxidation of Ethanol on Pt-CeO₂/C Catalysts. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 142, no. 1–2, pp. 27–29. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.017.
14. Neto A. O., Watanabe A. Y., Rodrigues R. M. de S., Linardi M., Forbicini C. A. L. G. O., Spinacé E. V. Electrooxidation of Ethanol Using Pt Rare Earth–C Electrocatalysts Prepared by an Alcohol Reduction Process. *Ionics*, 2008, vol. 14, no. 6, pp. 577–581. doi.org/10.1007/s11581-008-0212-5.

Информация об авторах

Поплавский Василий Владимирович – канд. физ.-мат. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v.poplavsky@belstu.by.

Комаров Фадей Фадеевич – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovF@bsu.by.

Матыс Владимир Генрихович – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by.

Для цитирования

Поплавский, В. В. Состав и свойства поверхностных слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением каталитических металлов из плазмы вакуумного дугового разряда на углеродные подложки / В. В. Поплавский, Ф. Ф. Комаров, В. Г. Матыс // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 84–91.

Information about the authors

Poplavsky Vasily Vladimirovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.poplavsky@belstu.by.

Komarov Fadei Fadeevich – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovF@bsu.by.

Matys Vladimir Genrikhovich – Ph. D. (Chemistry), Assistant Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by.

For citation

Poplavsky V. V., Komarov F. F., Matys V. G. Composition and properties of surface layers prepared by ion beam-assisted deposition of catalytic metals from vacuum arc-discharge plasma on carbon substrates. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 2, pp. 84–91 (in Russian).