

УДК 621.793:539.234:539.534.9

В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук;
В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОЛИМЕРНЫМ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Электрокатализаторы окисления метанола и этанола для низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells, DEFC – Direct Ethanol Fuel Cells) формируются вакуумным ионно-ассистируемым осаждением (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) платины и поочередно иттербия и платины на углеродный носитель с развитой поверхностью Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray CFP), предназначенный для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков. Отличительной особенностью применяемого режима IBAD является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными напряжением 10 кВ ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного при давлении $\sim 10^{-2}$ Па дугового разряда импульсного электродугового ионного источника.

Выполненные ранее нами исследования по 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 высокой активностью в процессах электрохимического окисления метанола и этанола.

Введение в состав формируемых каталитических слоев в качестве активационной добавки к осаждаемой платине редкоземельного металла – иттербия обусловлено его ролью в многостадийном процессе электрохимического окисления молекул спирта как промотора активации адсорбированных молекул воды [1].

Исследования состава и морфологии формируемых каталитических слоев проведены методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния. Активность получаемых электрокатализаторов в процессах окисления метанола и этанола изучена методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились при 20°C в растворах 1М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ и 1М C₂H₅OH + 0,5М H₂SO₄.

Получаемые слои повторяют морфологию поверхности носителя, характеризуются аморфной атомной структурой и включают атомы осаждаемых металлов (Yb, Pt), гидрофобизированного тефлоном углеродного носителя (C, F) и примеси кислорода. На поверхности носителей имеются включения осаждаемых металлов размером ~ 1 мкм, что обусловлено осаждением капель металлов из дугового ионного источника. По данным спектроскопии резерфордского обратного рассеяния толщина слоев составляет $\sim 30\text{--}100$ нм, содержание атомов осажденного металла – $\sim (0,1\text{--}1,0) \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, их концентрация в формируемом слое – несколько атомных процентов.

Результаты исследования активности электрокатализаторов в реакциях окисления метанола и этанола представлены на рисунках 1 и 2 в виде циклических вольтамперограмм.

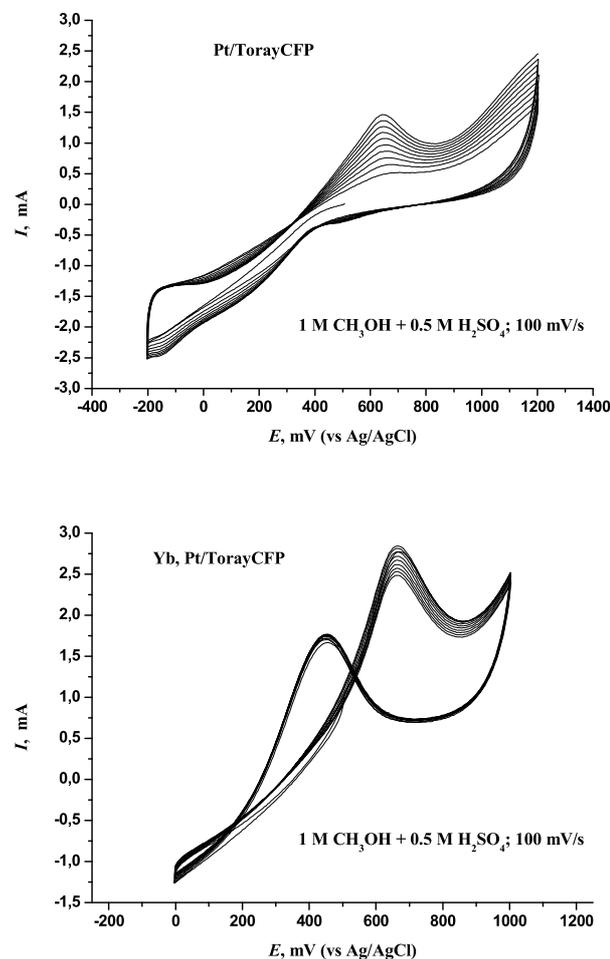
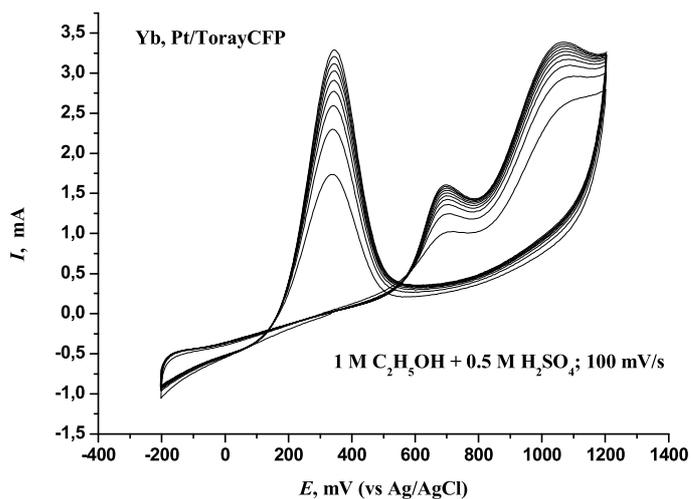
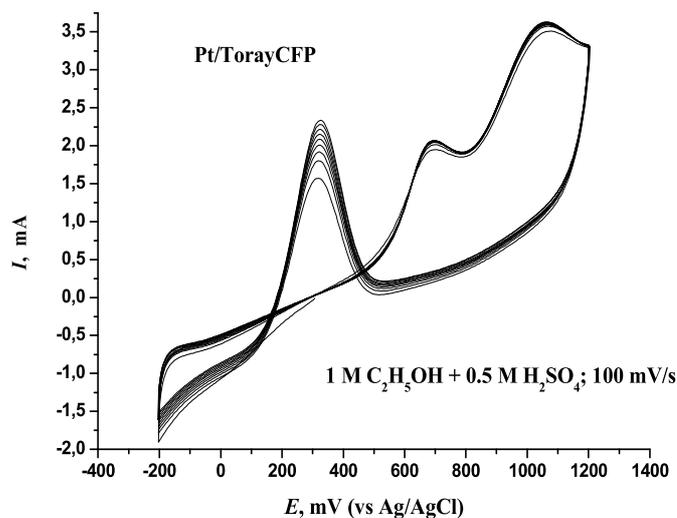


Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов Pt/TorayCFP и Yb, Pt/TorayCFP в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄



**Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы
электродоксидаторов Pt/TorayCFP и Yb, Pt/TorayCFP
в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄**

Полученные электродоксидаторы проявляют активность в процессах окисления этанола и метанола. Электрохимическое окисление каждого из спиртов в сернокислом растворе на циклических вольтамперограммах проявляется 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, включающем электрохимическую адсорбцию, разложение молекул

спирта и образование адсорбированных молекул оксида углерода CO_{ads} и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами OH_{ads} с образованием ионов водорода и CO_2 . В растворе, содержащем этанол, наблюдается (рис. 2) два пика окисления при потенциалах около 700 и 1100 мВ. 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. Анализ вольтамперограмм, приведенных на рис. 1 и 2, 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 иттербия в качестве активирующей добавки способствует существенному увеличению активности электрокатализатора в процессах окисления как этанола, так и метанола. Кроме того, при развертке потенциала в катодном направлении процесс окисления этанола на электрокатализаторе Yb, Pt/TorayCFP 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.

Формирование активной поверхности ионно-ассистированным осаждением металлов осуществляется в вакуумных условиях в один – два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д. Осаждаемый металл вводится в формируемый слой на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами. Содержание платины в получаемых слоях толщиной, не превышающей 100 нм, менее $0,05 \text{ мг/см}^2$, в то время как в применяемых в настоящее время электрокатализаторах оно составляет $\sim 0,5\text{--}5 \text{ мг/см}^2$.

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

ЛИТЕРАТУРА

1 Pereira, L. G. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell / L. G. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 54, No. 7. – P. 1992–1998.