

ния. Цифровая обработка изображений нанопористой структуры в программе ImageJ обеспечила хорошую оценку распределений размеров пор для всех исследуемых образцов. Таким образом, данный алгоритм может быть использован для определения диаметров пор для пленок нанопористого анодного оксида алюминия, полученных в различных режимах анодирования алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee, W. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures / W. Lee, S.-J. Park // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 7487–7556.

2. Чернякова, К.В. Влияние постоянного магнитного поля на рост пленок анодного оксида алюминия в водном растворе серной кислоты / К.В. Чернякова, И.А. Врублевский, А. Испас, А. Бунд // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 12. Минск, 2016. С. 47-54.

УДК 519

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс
Белорусский государственный технологический университет

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА И МЕТАНОЛА ИОННО-АССИСТИРЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Электрокатализаторы окисления этанола и метанола для топливных элементов с полимерным мембранным электролитом (DEFC – DirectEthanolFuelCells, DMFC – DirectMethanolFuelCells) формируются ионно-ассистируемым осаждением (IBAD – IonBeamAssistedDeposition) платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Yb, Ho) в качестве способствующей повышению активности добавки. В качестве носителей катализаторов выбраны углеродные материалы Toray-CarbonFiberPaperTGP-H-060 T (TorayCFP) и AVCarb[®]CarbonFiberPaper P50 (AVCarbCFP), предназначенные для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Отличительной особенностью разработанного режима IBAD является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью ускоренными напряжением 5 кВ ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного при давлении $\sim 10^{-2}$ Па дугового разряда импульсного элек-

тродугового ионного источника. Введение в состав формируемых каталитических слоев в качестве активационной добавки к осаждаемой платине редкоземельного металла обусловлено его ролью в многостадийном процессе электрохимического окисления молекул спирта как промотора активации адсорбированных молекул воды.

Исследования морфологии и состава получаемых слоев проведены методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния. Морфология поверхности носителей при осаждении металлов не изменяется. Получены многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода. По данным спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (рис. 1) толщина слоев составляет ~ 30 нм, содержание атомов каждого из осаждаемых металлов в формируемом слое составляет $\sim 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, их концентрация – несколько атомных процентов.

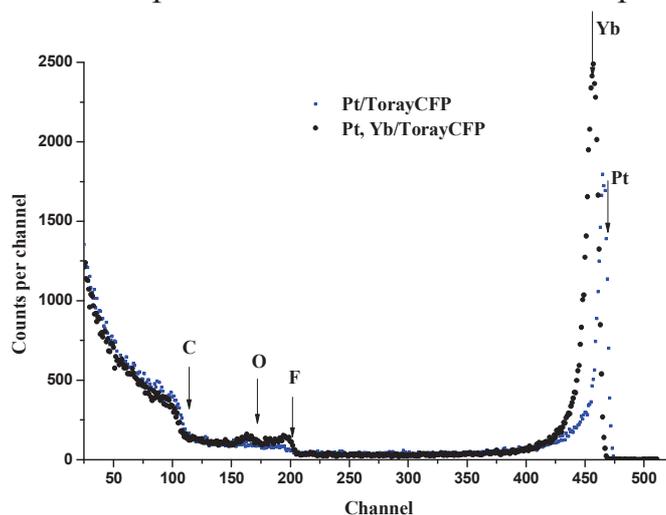


Рисунок 1 – Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности электродов, сформированных осаждением платины (Pt/TorayCFP) и платины и иттербия (Pt, Yb/TorayCFP) носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T

Активность электродов в многостадийных реакциях окисления метанола и этанола, включающих электрохимическую адсорбцию и разложение молекул спирта, образование адсорбированных молекул оксида углерода CO и их последующее удаление при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами OH с образованием ионов водорода, электронов и CO $_2$, изучена методом циклической вольтамперометрии. Измерения проведены при 20°C в растворах 1 М CH $_3$ OH + 0,5 М H $_2$ SO $_4$ и 1 М C $_2$ H $_5$ OH + 0,5 М H $_2$ SO $_4$. Электрохимическое окисление каждого из спиртов в сернокислотном рас-

творе на циклических вольтамперограммах (рис. 2) проявляется в виде специфических пиков тока при изменении потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях.

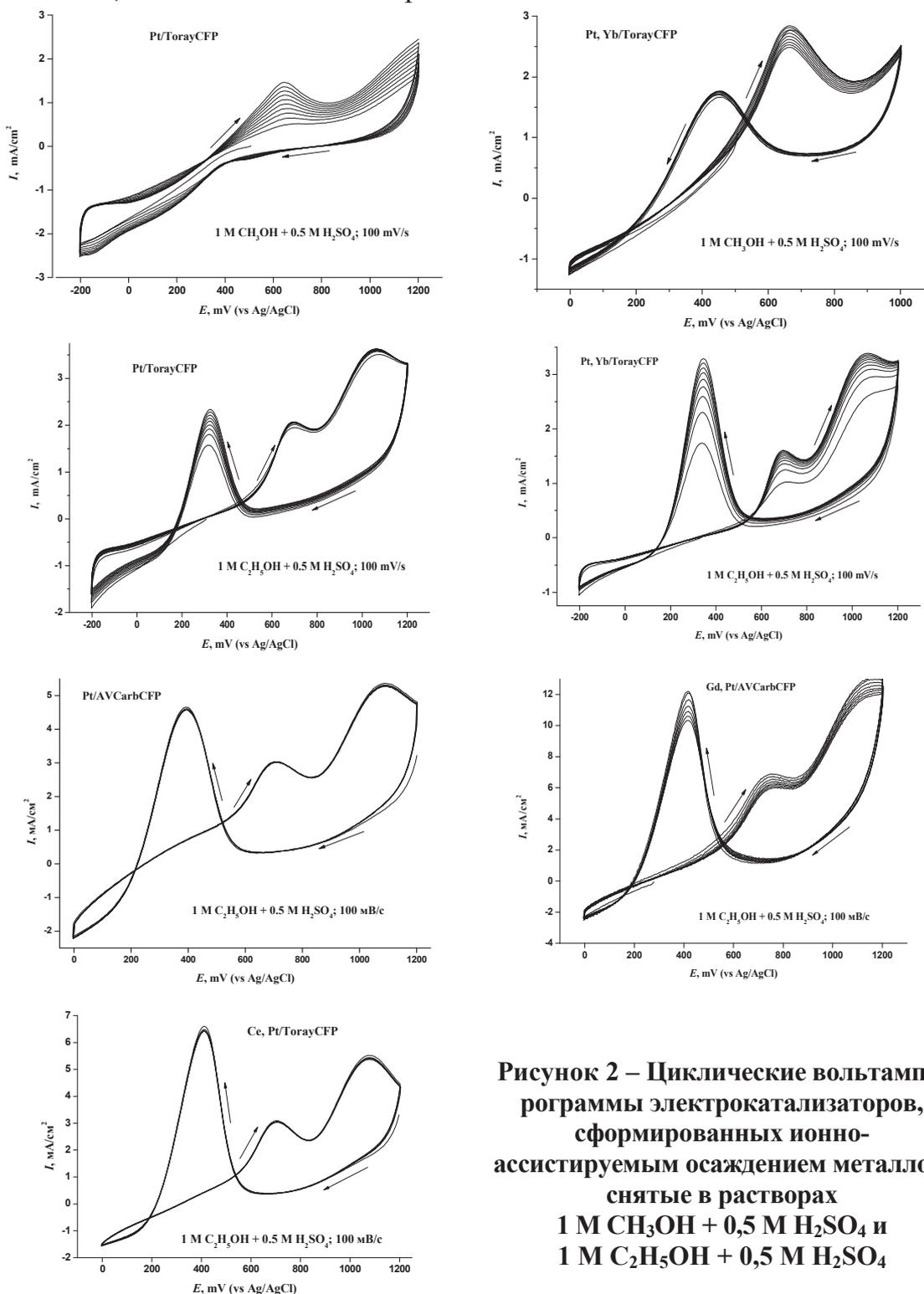


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов, снятые в растворах 1 М CH_3OH + 0,5 М H_2SO_4 и 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,5 М H_2SO_4

На анодной части вольтамперограммы имеется пик тока, обусловленный процессом окисления молекул спирта. Уменьшение плот-

ности тока при дальнейшем увеличении потенциала электрода объясняется снижением скорости электрохимической адсорбции молекул топлива вследствие блокирования поверхности электрокатализатора продуктами электрохимической адсорбции, в частности СО. При анодном окислении этанола проявляется и второй пик тока, который отсутствует на вольтамперограммах окисления метанола. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме появляется достаточно интенсивный пик тока с максимумом при значении потенциала около 400 мВ, который обусловлен возобновлением процесса окисления топлива на восстановленной поверхности катализатора.

Интенсивность пиков возрастает по мере циклирования примерно до десятого цикла, что свидетельствует об электрохимической активации катализатора. Электрокатализаторы с наноразмерными поверхностными слоями сложного состава, сформированными на углеродных носителях ионно-ассистируемым осаждением металлов в предложенном режиме, отличаясь очень низким содержанием платины, проявляют активность в процессах окисления и метанола и этанола. Отличительной особенностью получаемых электрокатализаторов является их более высокая активность в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом, где требуется обеспечить разрыв химической связи С–С. Введение в формируемые слои наряду с платиной редкоземельного металла в качестве активирующей добавки способствует вследствие активации молекул воды или групп ОН удалению адсорбированных продуктов реакции на промежуточной стадии окисления топлива и чаще всего существенному увеличению активности электрокатализаторов.

Разработанная лабораторная технология изготовления электрокатализаторов обладает рядом преимуществ. Формирование активной поверхности при осаждении двух металлов осуществляется в вакуумных условиях в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д. Содержание каждого из осаждаемых металлов, в т. ч. платины, в формируемых слоях составляет $\sim 2 \cdot 10^{16}$ ат./см², или менее 0,01 мг/см².

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