

УДК 621.793:539.234:539.534.9

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ОЛОВА И ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ

© 2017 г. В. В. Поплавский*, А. В. Дорожко, В. Г. Матыс

Белорусский государственный технологический университет, 220006 Минск, Беларусь

**E-mail: vasily.poplav@tut.by*

Поступила в редакцию 29.10.2016 г.

Каталитические слои сформированы вакуумным ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носители AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 и 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 ионно-ассистируемого осаждения, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой ускоренными 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 с применением сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Вольтамперометрическими измерениями показано, что получаемые электрокатализаторы проявляют активность в процессах окисления метанола и этанола.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, олово, платина, углеродные носители, каталитические слои.

DOI: 10.7868/S0207352817070113

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесный процесс легирования 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 [1–4]. В первую очередь представляется целесообразным ионно-лучевое формирование каталитических слоев на поверхности электрокатализаторов (сравнительно небольших по размерам электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики).

Одним из направлений развития альтернативной энергетики является использование водорода в качестве энергоносителя. Перспективы развития водородной энергетики предполагают производство водорода, его хранение, распределение и использование для выработки электрической

энергии с применением топливных элементов. Топливные элементы вырабатывают электроэнергию за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне; топливо и окислитель разделяются и непрерывно подводятся к электрохимической ячейке и реагируют на двух электродах. В топливном элементе химическая энергия топлива превращается непосредственно в электроэнергию. Такие источники тока отличаются высоким коэффициентом полезного действия, низкой токсичностью продуктов реакции, а также возможностью создания модульной конструкции для достижения большой мощности.

Перспективными для широкого применения на транспорте и в стационарных установках небольшого размера являются низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом. Основное препятствие на пути их широкомасштабного использования — пока еще высокая стоимость по сравнению с традиционными устройствами, вырабатывающими энергию. Наиболее разработаны водородные топливные элементы. В последнее время интенсивно ве-

дуются исследования по созданию топливных элементов прямого окисления органических спиртов – метанола и этанола (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell; DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell). Применение органических топлив вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива. Причем этанол из-за возможности его получения из биомассы является полностью возобновляемым источником энергии.

Электрохимические процессы, лежащие в основе принципа действия топливных элементов, протекают только при наличии катализатора. Электроды топливного элемента (электрокатализаторы) представляют собой нанесенные гетерогенные катализаторы, при приготовлении которых каталитические металлы наносятся на тот или иной химически инертный электропроводящий носитель. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов топливных элементов используется платина. Для достижения высокой активности электрокатализаторов в состав каталитических слоев вводятся активирующие добавки. Высокая стоимость и дефицитность металлов платиновой группы выдвигают требования поиска новых методов формирования и оптимизации состава каталитических слоев с целью снижения расхода этих металлов.

Выполненные нами исследования [5–10] 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. В сравнении с традиционными химическими методами приготовления нанесенных катализаторов, основанными на пропитке носителя раствором соединения платины, его восстановлении до металлической платины, сушке и т.д., формирование активной поверхности электрокатализаторов посредством ионно-лучевой обработки позволяет получать каталитические слои в один прием и значительно сократить затраты благородного металла.

Основным функциональным компонентом ячейки топливного элемента с полимерным мембранным электролитом, является мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей мембраны и контактирующих с ней диффузионных слоев из пористых материалов, через которые осуществляются подвод топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимиче-

ской реакции. Диффузионные слои мембранно-электродных блоков топливных элементов обычно изготавливаются из углеродных материалов с развитой поверхностью; слои с нанесенными каталитическими металлами одновременно являются электрокатализаторами.

Целью настоящей работы являлось:

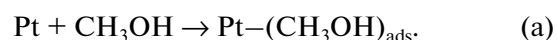
1) исследование возможности применения ионного легирования для получения электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом;

2) изучение состава и свойств каталитических слоев, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и олова из плазмы импульсного дугового разряда, на специальные углеродные носители AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T.

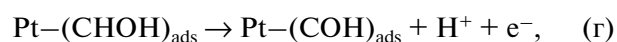
Введение в состав формируемых каталитических слоев олова в качестве активирующей добавки обусловлено особенностями процесса электрохимического окисления спиртов. Процесс окисления как метанола, так и этанола является сложным, до настоящего времени детально до конца неизученным, и включает ряд стадий, 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 CO и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами OH с образованием ионов водорода и CO₂ [11–13].

Наиболее изученным экспериментально является механизм окисления метанола на поверхности платины, который можно разделить на четыре основных стадии [14]:

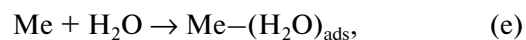
I. Адсорбция молекул метанола:



II. Последовательное дегидрирование адсорбированного метанола:

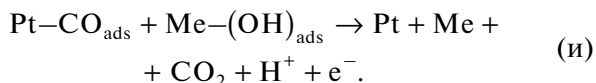
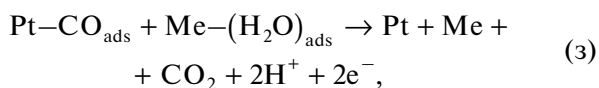


III. Активация молекул воды:





IV. Окисление адсорбированного CO:



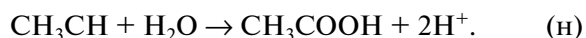
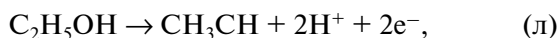
Предполагается, что процесс разложения адсорбированных молекул с образованием электронов, ионов водорода и CO_{ads} эффективно катализируется платиной, а наиболее медленной, или лимитирующей, являются последующие стадии активации адсорбированных молекул воды (III) и/или окисления адсорбированного CO до CO_2 (стадия IV). В этой связи при рассмотрении механизма каталитического окисления спиртов широко используется предложенная в работах [15, 16] “бифункциональная теория”, согласно которой катализаторы электрохимического процесса должны выполнять двойную функцию: способствовать окислительной адсорбции молекул метанола или этанола до адсорбированного CO (стадия II) и активировать молекулы воды (стадия III). Первую функцию эффективно выполняет платина. Активированная вода играет важную роль на последней стадии окисления метанола (стадия IV), поскольку с ее участием происходит удаление адсорбированного CO. Скорость процесса удаления адсорбированного CO с образованием CO_2 по реакциям (з) и (и) лимитируется диффузией адсорбированных молекул воды или радикалов OH по поверхности к молекулам CO.

Электрохимическое окисление метанола может также идти по параллельному пути без образования CO_{ads} . Имеются указания, что ключевой промежуточной частицей на этом пути является продукт частичного дегидрирования молекулы метанола неустановленного состава, которая должна приводить к образованию наряду CO_2 побочных продуктов — формальдегида HCHO и муравьиной кислоты HCOOH [13].

Процесс окисления этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является более сложным в сравнении с окислением метанола. Электрохимическое окисление этанола на аноде топливного элемента идет в соответствии с уравнением [17–19]:



Процесс электрохимического окисления этанола на платине в кислой среде представляется следующими идущими параллельно реакциями [17]:



Идущая параллельно с реакциями (л), (м), приводящими к образованию ионов водорода и CO_2 , реакция (н) образования уксусной кислоты или/и ацетальдегида, является нежелательной из-за потерь электрической энергии и высокой летучести альдегида [19].

Для обеспечения бифункционального механизма катализатор электрохимического окисления метанола либо этанола наряду с платиной должен содержать компонент, являющийся промотором активации воды. Обычно в качестве промотора используется включаемый наряду с платиной в состав катализатора металл (Me), на котором легче протекает адсорбция молекул воды или радикалов OH [20, 21].

Олово широко используется в исследованиях в качестве металла, способствующего активации молекул воды в многостадийном процессе окисления спирта, в особенности в процессе окисления этанола. Предполагается, что олово, а также оксид олова в составе электрокатализатора являются промоторами активации адсорбированных молекул воды и оказывают влияние на электронную структуру атомов платины [22–25]. Именно учетом роли олова обусловлен его выбор в качестве активационной добавки к осаждаемой платине при формировании активной поверхности электрокатализаторов в настоящей работе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве носителей электрокатализаторов выбраны специальные углеродные материалы AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (AVCarb CFP) (Ballard Material Products Inc.) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray CFP), предназначенные для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

Основой углеродных носителей AVCarb CFP и Toray CFP являются нити полиакрилонитрила, который подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации. Номинальная толщина AVCarb CFP составляет 175 мкм, Toray CFP — 190 мкм. Используемый носитель Toray CFP гидрофобизирован политетрафторэтиленом, носитель AVCarb CFP — негидрофобизирован. Предварительная подготовка модифицируемой поверхности образцов углеродных носителей не проводилась.

Формирование каталитических слоев осуществлено путем ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) платины и олова в качестве активирующей добавки. Отличительной особенностью предложенного режима осаждения является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника соответственно. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. Плотность ионного тока составляла ~ 10 мкА/см². В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па. Обрабатываемые углеродные подложки находились при комнатной температуре.

Элементный состав и морфология получаемых слоев исследованы методами спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry), сканирующей электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy) в сочетании с рентгеновским электронно-зондовым микроанализом (EPMA – Electron Probe Microanalysis) и рентгеновского флуоресцентного анализа (XRF – X-Ray Fluorescence).

Исследование состава слоев методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния проведено с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). Измерены спектры рассеяния ионов ⁴He при их начальной энергии $E_0 = 1.2$ МэВ или 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 обратного рассеяния.

Электронно-микроскопические исследования слоев проведены совместно с электронно-зондовым микроанализом с дисперсией по энергии квантов характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами элементов, входящих в состав анализируемого слоя. Исследования выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV и спектрометра EDX JED-2201 (JEOL), а также на микроскопе LEO 1455 VP в сочетании со спектрометром AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Анализировалось также распределение элементов по поверх-

ности исследуемых слоев. Энергия электронов, сканирующих поверхность материалов, 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).

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 [26] с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8, аналогово-цифрового преобразователя и персонального компьютера (образцы AVCarb CFP) и потенциостата Autolab 302N (образцы Toray CFP). В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод, электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный полуэлемент (Ag/AgCl). Значения потенциала U рабочего электрода отсчитаны от потенциала электрода сравнения. Измерения проводились при температуре 20°C в растворах метанола и этанола в серной кислоте (1 М CH₃OH + 0.5 М H₂SO₄ и 1 М C₂H₅OH + 0.5 М H₂SO₄). Растворы готовились на основе дистиллированной воды из серной кислоты марки “ч. д. а.”, 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

Результаты электронно-микроскопических исследований показывают (рис. 1а, 2), что структура самих носителей AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 Т различна, и ионно-ассистируемое осаждение металлов не приводит к изменению морфологии поверхности. В то же время на исследуемой поверхности имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров (рис. 1–3), что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. Исследование слоев методом электронно-зондового микроана-

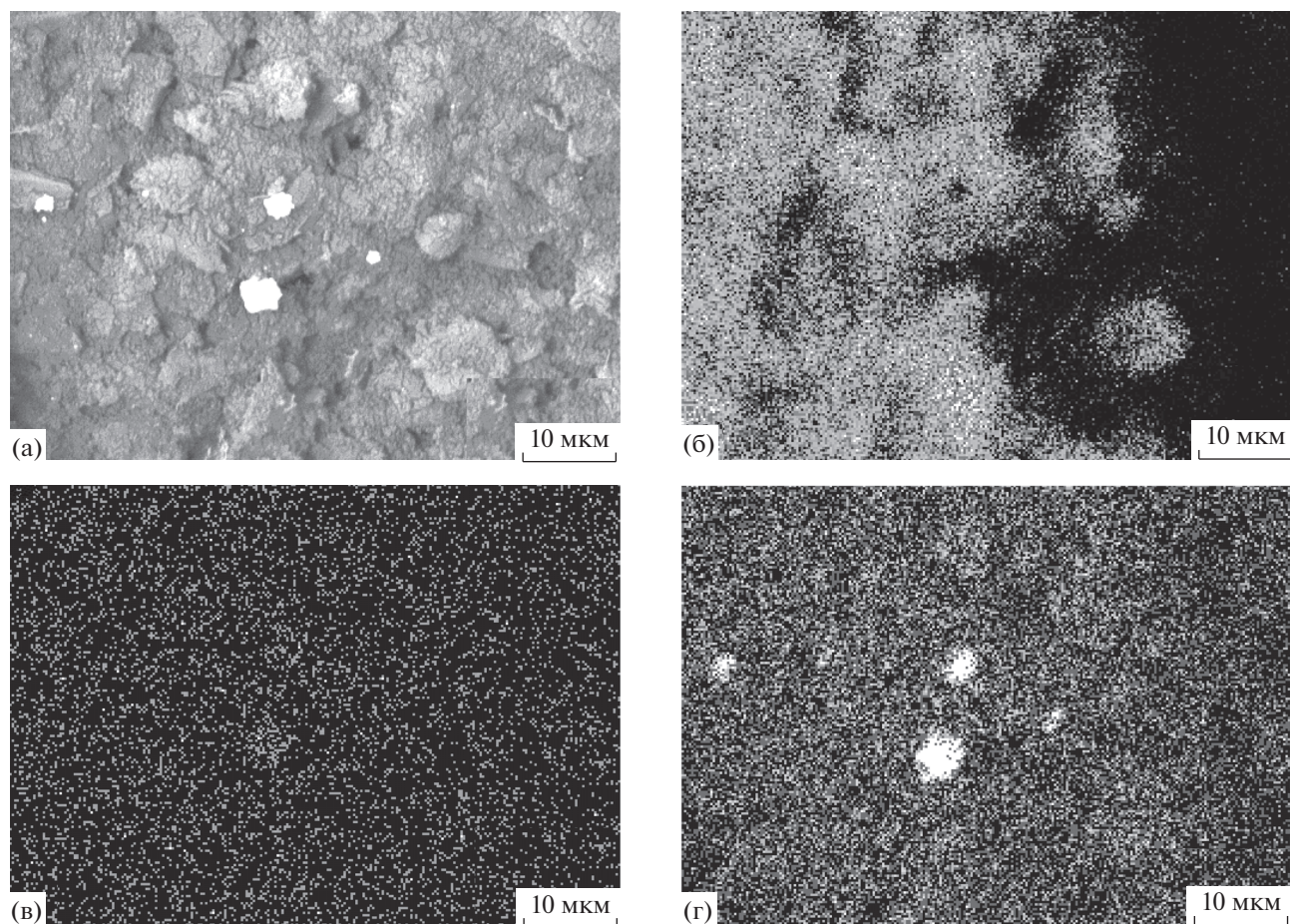


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (а) поверхности электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, и карты распределения углерода (б), олова (в) и платины (г).

лиза обнаруживает в их составе осажденные металлы, материал подложки, а также кислород. Наличие кислорода обусловлено осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры, а также сорбционными процессами. Анализ карт распределения элементов (рис. 1в, 1г) показывает, что атомы элементов, входящих в состав слоя, распределены по поверхности, за исключением капельных образований, практически равномерно. Содержание олова и платины в получаемых каталитических слоях составляет по данным электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа несколько массовых процентов. В отличие от AVCarb CFP на поверхности гидрофобизированного политетрафторэтиленом носителя Toray CFP содержится значительное количество фтора (рис. 3). На распределение атомов элементов по поверхности исследуемых материалов существенное влияние оказывает неоднородность структуры углеродных носителей (рис. 1в, 1г; рис. 3).

Рентгеновский флуоресцентный анализ подтверждает элементный состав полученных слоев. На рис. 4 приведены участки спектров рентгеновской флуоресценции атомов олова и платины, введенных в состав каталитических слоев, сформированных на основе Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T ионно-ассистируемым осаждением металлов. Наблюдаются спектральные линии L - и M -серий характеристического рентгеновского излучения атомов платины и K -серии излучения атомов олова. Имеется также линия K_{α} -излучения атомов фтора (участок спектра на рис. 4 не приведен). Регистрируются также линии отраженного излучения атомов родия, которое использовалось в качестве возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию.

Данные спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия от поверхности исследуемых электрокатализаторов приведены на рис. 5–7. Следует принять во внимание, что кор-

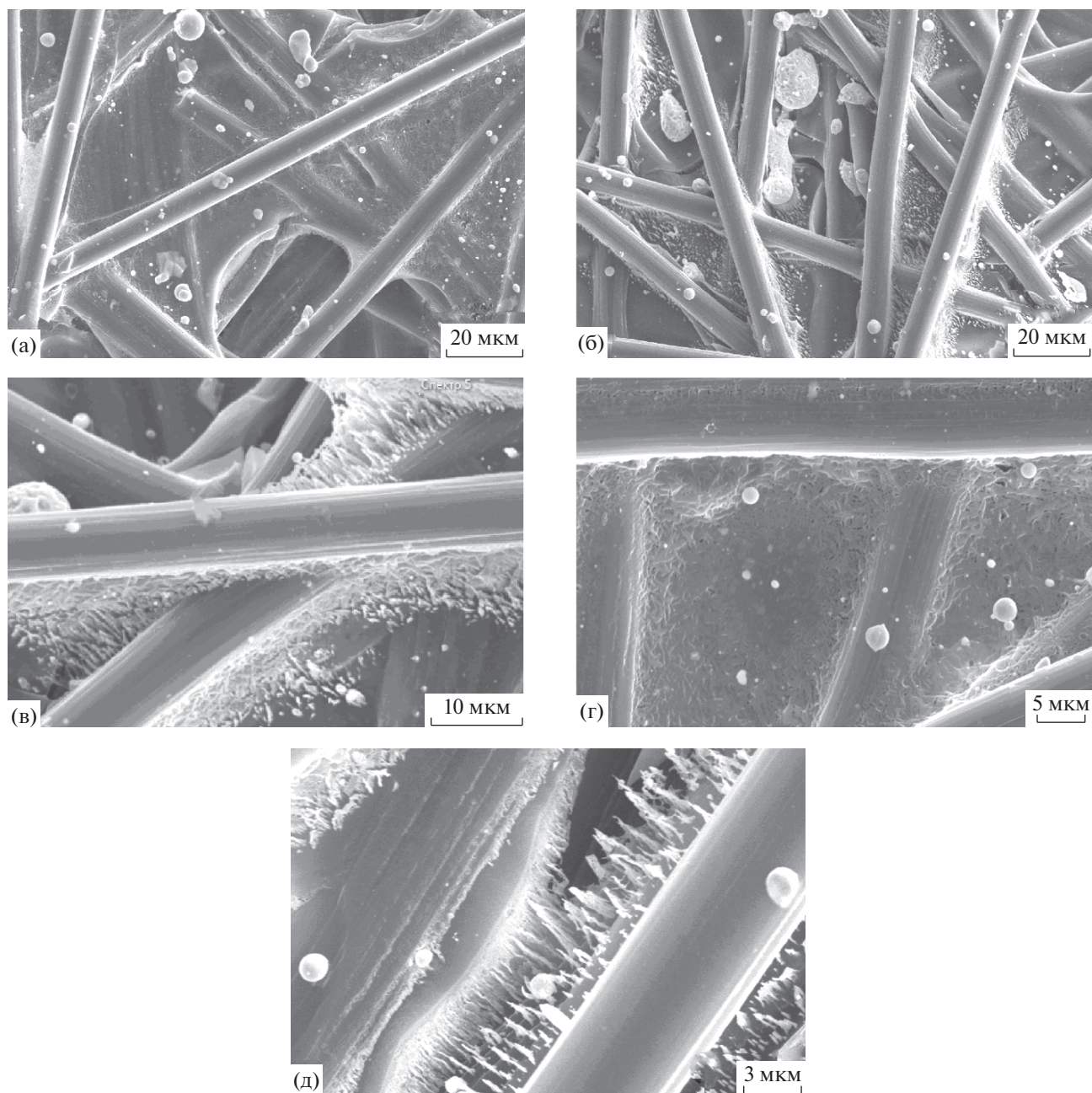


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением олова и платины (а, в, д) (Sn, Pt/TorayCFP) и платины и олова (б, г) (Pt, Sn /TorayCFP) на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T.

ректная количественная обработка спектров резерфордовского обратного рассеяния затруднена вследствие нерегулярной и пористой структуры углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50.

На рис. 5 приведены спектры рассеяния ионов ^4He от поверхности электрокатализаторов, сфор-

мированных на носителе AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 осаждением олова и платины. Установлено, что такие электрокатализаторы проявляют активность в процессах окисления органических спиртов только после термической обработки в инертной атмосфере в течение одного часа при температуре 300°C (образец Sn, Pt/AVCarbCFP (+)). Отжиг при более низкой (200°C) и более высокой

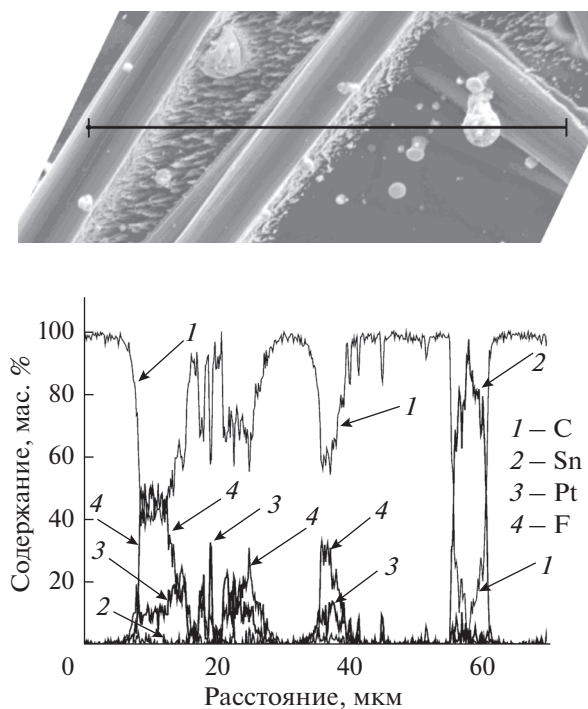


Рис. 3. Распределение элементов вдоль линии сканирования на поверхности электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Sn, Pt/TorayCFP).

(350°C) (образец Sn, Pt/AVCarbCFP (—)) температурах не способствует их активации. Сопоставление спектров резерфордовского обратного рассеяния от поверхности электрокатализаторов свидетельствует о том, что термообработка электрокатализатора при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ приводит к его активации даже при несколько меньшем содержании платины. Роль термообработки электрокатализаторов остается невыясненной.

Спектры обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T в различной последовательности (Pt, Sn/TorayCFP и Sn, Pt/TorayCFP) (рис. 6) значительно различаются. Осаждение олова после осаждения платины (образец Pt, Pn/TorayCFP) обеспечивает формирование тонкого слоя, содержащего осажденные металлы. Причем имеет место частичное распыление осажденной сначала платины (ср. спектры Pt/TorayCFP и Pt, Sn/TorayCFP на рис. 7). На спектре от поверхности образца Sn, Pt/TorayCFP (рис. 6) имеется участок, свидетельствующий о слое олова значительной толщины. В то же время исследование этих образцов методом

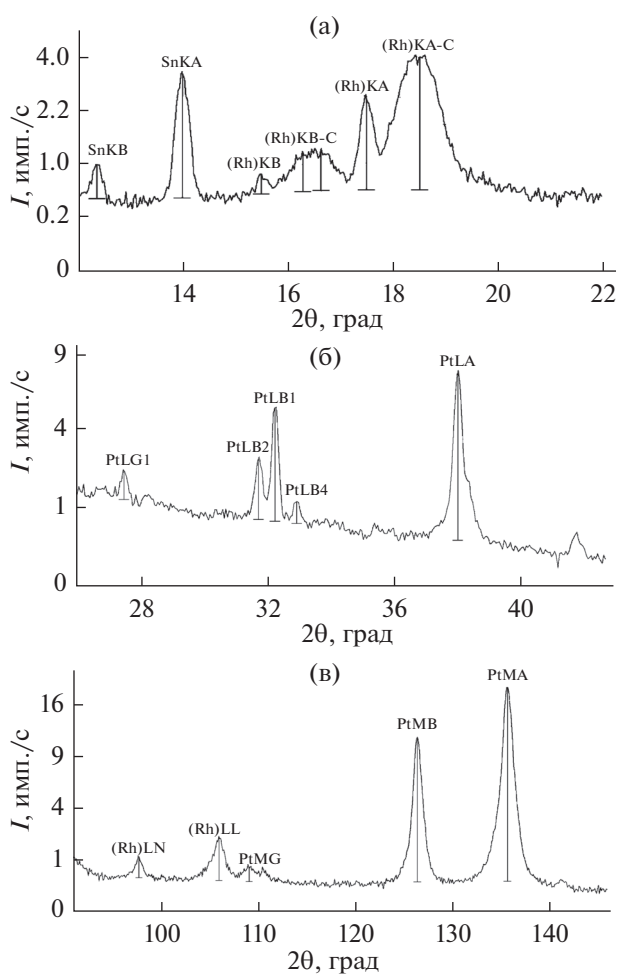


Рис. 4. Участки спектров рентгеновской флуоресценции атомов элементов, входящих в состав поверхности электрокатализатора, сформированного ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T.

электронно-зондового анализа не обнаруживает существенных различий в содержании осажденных металлов в полученных слоях (ср. электронно-микроскопические изображения а, в и б, г на рис. 2, а также рис. 3). Возможно при снятии спектра резерфордовского рассеяния Sn, Pt/TorayCFP (рис. 6) исследован участок, содержащий капельное образование олова.

Результаты исследования активности электрокатализаторов в реакциях окисления метанола и этанола представлены на рис. 8, 9 в виде циклических вольтамперограмм. 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 вольт-

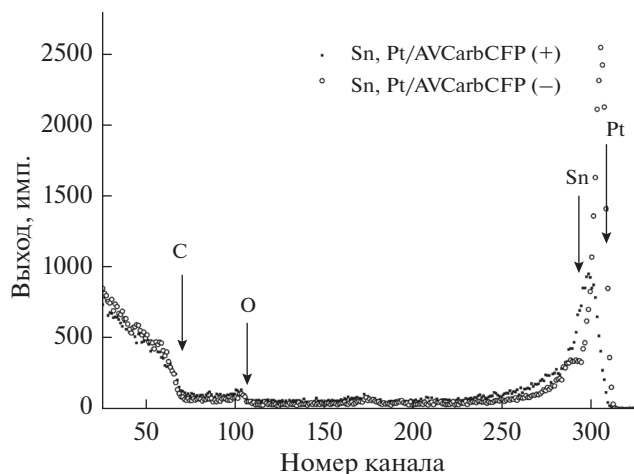


Рис. 5. Спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50, полученные после термообработки при: $T = 300^\circ\text{C}$ (Sn, Pt/AVCarbCFP (+)) и $T = 350^\circ\text{C}$ (Sn, Pt/AVCarbCFP (-)) и исследования их активности.

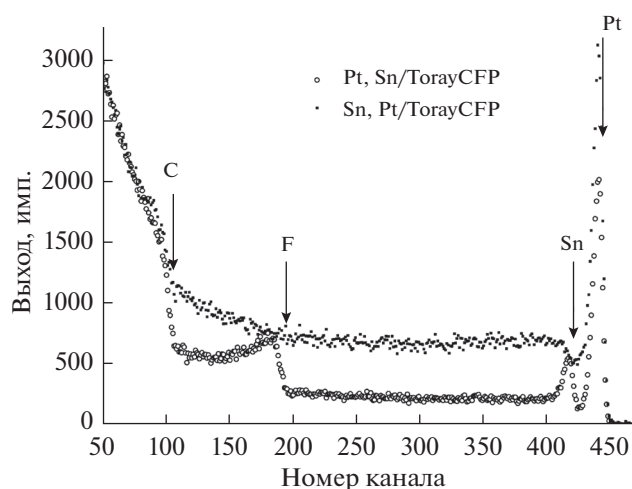


Рис. 6. Спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением олова и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T в различной последовательности (Pt, Sn/TorayCFP и Sn, Pt/TorayCFP).

амперограммы 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 . Уменьшение тока при дальнейшем увеличении потенциала электрода объясняется снижением скорости процесса электрохимической адсорбции молекул спирта вследствие блокирования поверхности платины продуктами процессов электрохимической адсорбции воды. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме появляется пик тока, который обусловлен возобновлением процесса окисления метанола или этанола на восстановленной поверхности катализатора [11–13].

Эти пики отчетливо проявляются на циклических вольтамперограммах всех исследованных образцов электрокатализаторов (рис. 8, 9), что свидетельствует об их активности в реакциях окисления как метанола, так и этанола. Причем электрокатализаторы, полученные на основе носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, проявляют активность без предварительной термической обработки. Значения силы тока окисления спиртов зависят от площади поверхности электрокатализатора, контактирующей с рабочим раствором. Интенсивность пиков на воль-

амперограммах возрастает по мере циклирования примерно до десятого цикла, что свидетельствует об электрохимической активации поверхности катализаторов. Отличительной особенностью исследуемых электрокатализаторов является их более высокая активность в процессе окисления более сложных молекул этанола (ср. кривые (а) и (б) на рис. 8 и 9), требующем разрыва связи C–C, по сравнению с метанолом.

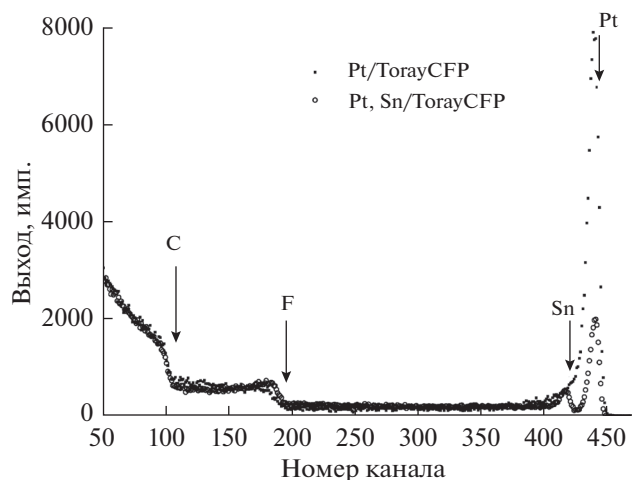


Рис. 7. Спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He от поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением платины (Pt/TorayCFP) и платины и олова (Pt, Sn/TorayCFP) на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T.

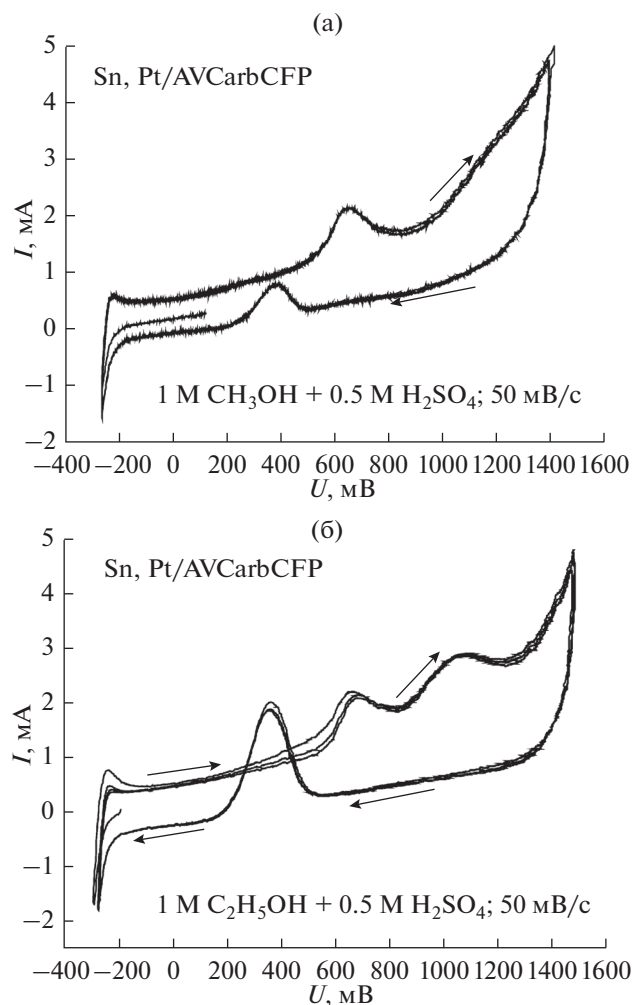


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистированным осаждением олова и платины на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, полученные в растворах $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (а) и $1 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (б).

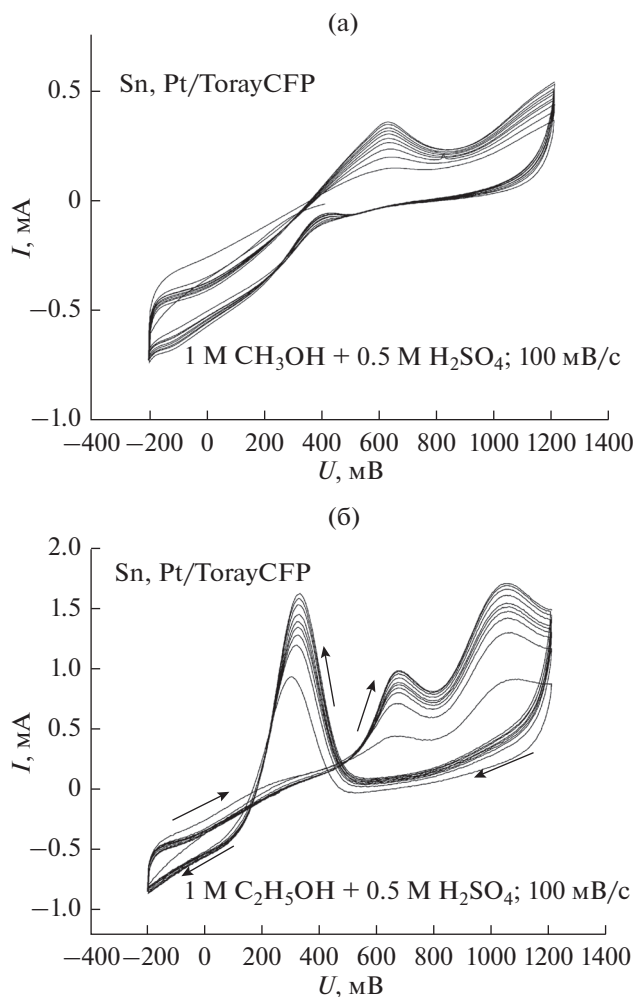


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистированным осаждением олова и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, полученные в растворах $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (а) и $1 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование каталитически активных слоев на поверхности специальных углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 проведено ионно-ассистированным осаждением олова и платины 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.

С применением электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния установлено, что в состав каталитических слоев, формируемых ионно-ассистированным осаждением платины и олова в качестве активирующей добавки из плазмы импульсного дугового

разряда на углеродные носители AVCarb® Carbon Fiber Paper и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, входят атомы осажденных металлов и элементов входящих в состав носителей. Содержание каждого из осажденных металлов составляет несколько массовых процентов.

Слои, формируемые в предложенном режиме ионно-ассистированного осаждения металлов на углеродные носители, отличаясь очень низким (менее 0.01 мг/см^2) [9] содержанием платины, проявляют электрокаталитическую активность в важных в практическом отношении процессах окисления органических спиртов — метанола и этанола, в то время как содержание платины в используемых электрокатализаторах составляет $\sim 1 \text{ мг/см}^2$. Формирование активной поверхности 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 восстановления до металлического состояния, сушке и т.д.,

Использование углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50, специально предназначенных в качестве материала диффузионных слоев, обеспечивает возможность изготовления на основе получаемых электрокатализаторов мембранно-электродных блоков с полимерным мембранным электролитом для низкотемпературных топливных элементов прямого окисления метанола и этанола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf C.K., Spiegel R., Zucholl K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 19/20. P. 1030.
2. Poplavsky V.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 28. P. 534.
3. Wolf C.K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 46. P. 369.
4. Komarov F.F., Poplavsky V.V. // Radiat. Effects. 1988. V. 106. P. 1.
5. Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г. // Перспективные материалы. 2009. Т. 6. С. 12.
6. Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 33.
7. Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г. // ЖТФ. 2010. Т. 2. С. 138.
8. Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 9. С. 45.
9. Поплавский В.В., Дорожко А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 9.
10. Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г. // Изв. высш. учебн. заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 10/3. С. 216.
11. Iwasita T., Vielstich W. // J. Electroanalytical Chemistry. 1986. V. 201. P. 403.
12. Iwasita T. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 3663.
13. Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanalytical Chemistry. 1999. V. 467. P. 132.
14. Lei H.-W., Suh S., Gurau B. et al. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 2913.
15. Watanabe M., Motoo S. // J. Electroanalytical Chemistry. 1975. V. 60. P. 259.
16. Watanabe M., Uchida M., Motoo S. // J. Electroanalytical Chemistry. 1987. V. 229. P. 395.
17. Iwasita T. // 3rd LAMNET Workshop. 2002. Brazil. Workshop Proceedings. P. 76.
18. Camara G. A., de Lima R.B., Iwasita T. // J. Electroanalytical Chemistry. 2005. V. 585. P. 128.
19. Tapan N.A. // Turk. J. Chem. 2007. V. 31. P. 427.
20. Mukerjee S., Urian R.C. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 3219.
21. Pereira L.G., Paganin V.A., Ticianelli E.A. // Electrochimica Acta. 2008. V. 54. P. 1992.
22. Luhua Jiang, Gongquan Sun, Shiguo Sun, et al. // Electrochimica Acta. 2005. V. 50. P. 5384.
23. Sheikh A.M., Ebn-Alwaled Abd-Alftah Kh., Malfatti C.F. // J. Multidisciplinary Engineering Science and Technology. 2014. V. 1. P. 1.
24. Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai // Catalysts. 2015. V. 5. P. 1507.
25. Antoniassi R.M., Oliveira Neto A., Linardi Estevam M., Spinacé V. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 12069.
26. Rudd E. J. // Thin Solid Films. 1977. V. 43. P. 1.

Investigation of Composition and Properties of Catalytic Layers Prepared with Use of Ion Beam Assisted Deposition of Tin and Platinum on Carbon Supports

V. V. Poplavsky, A. V. Dorozhko, V. G. Matys

Catalytic layers were prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) of tin and platinum onto carbon based AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 and Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T supports with the aim of produce electrocatalysts for direct ethanol methanol oxidation fuel cells (DMFC, DEFC) with polymer membrane electrolyte. Formation of layers made in IBAD mode wherein the deposition of metal and the mixing of precipitable layer with substrate by accelerating ions of the same metal were carried out of neutral fraction of metal vapor and ionized plasma of vacuum pulsed electric arc, respectively. The study of the morphology and composition of the layers 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 has been established that the prepared electrocatalysts show activity in the processes of electrochemical oxidation of methanol and ethanol.

Keywords: ion beam assisted deposition, tin, platinum, carbon supports, catalytic layers.