

УДК 539.25:539.234:537.533.9

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОЛИМЕРНЫМ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

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

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

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

Поступила в редакцию 28.06.2016 г.

Активные слои электрокатализаторов сформированы ионно-ассистированным осаждением (IBAD) платины на углеродные носители AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50, Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и полимерный мембранный электролит Nafion[®] N 115 в режиме, при котором ионы осаждаемого металла использованы в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с подложкой ускоренными напряжением 10 кВ ионами того же металла осуществляется из нейтральной фракции пара металла и ионизированной плазмы импульсного вакуумного дугового разряда соответственно. Исследование состава и микроструктуры получаемых поверхностных слоев проведено методами RBS, SEM, EPMA и XRF. Содержание платины в слоях составляет $(0.5–1.5) \times 10^{16}$ ат./см². Установлено, что полученные электрокатализаторы проявляют активность в процессах электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов прямого окисления метанола и этанола (DMFC и DEFC).

Ключевые слова: ионно-ассистированное осаждение платины, углеродные носители катализаторов, полимерный мембранный электролит, каталитические слои, элементный состав, электрокаталитическая активность, окисление метанола и этанола.

DOI: 10.7868/S020735281703012X

ВВЕДЕНИЕ

Применение ионных пучков для легирования поверхности материалов обеспечивает возможность введения в тонкий приповерхностный слой контролируемых количеств любой примеси на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях облучения ускоренными ионами. При этом наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся гетерогенные катализаторы химических реакций и, в частности, электрокатализаторы — электроды электрохимических устройств. Электрокатализаторы являются обязательным компонентом топливных элементов — перспективных химических источников тока, в основе принципа действия которых заложено непосредственное преобразование химической энергии окисления топлива (водорода, метанола, этанола) в электрическую энергию.

Основным функциональным компонентом топливного элемента с полимерным мембранным электролитом является мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей

мембраны и контактирующих с ней диффузионных слоев [1]. Через диффузионные слои топливного элемента осуществляются подвод топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимической реакции. Диффузионные слои мембранно-электродных блоков топливных элементов изготавливаются из специальных углеродных материалов с развитой поверхностью; слои с нанесенными каталитическими металлами одновременно являются электрокатализаторами.

Основным каталитическим металлом, активирующим процесс электрохимического окисления топлива, является платина. В сравнении с традиционными химическими методами приготовления нанесенных катализаторов, основанными на пропитке носителя раствором соединения платины, его восстановления до металлической платины, сушки и т.д., формирование активной поверхности электрокатализаторов посредством ионно-лучевой обработки позволяет получать каталитические слои в один прием и значительно сократить затраты благородного металла.

Цель настоящей работы: исследование состава и свойств каталитических слоев, формируемых ионно-ассистированным осаждением платины на

диффузионные слои из углеродных материалов и полимерный мембранный электролит топливных элементов прямого окисления метанола и этанола.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Активные слои электрокатализаторов сформированы осаждением платины на углеродные носители AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (AVCarb CFP) (Ballard Material Products Inc.) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060T (Toray CFP), используемые в качестве материала диффузионных слоев, а также на полимерный мембранный электролит Nafion® N 115. Основой углеродных носителей AVCarb CFP и Toray CFP являются нити полиакрилонитрила, который подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации; их основные характеристики приведены в [2, 3]. Номинальная толщина AVCarb CFP составляет 175 мкм, Toray CFP — 190 мкм. Используемый носитель Toray CFP гидрофобизирован тефлоном, носитель AVCarb CFP — негидрофобизирован. Предварительная подготовка модифицируемой поверхности образцов углеродных носителей не проводилась. В качестве электролита взята мембрана Nafion® N 115, толщина которой составляет 125 мкм. Материал мембраны Nafion представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы SO_3^- [4]. Основными особенностями мембраны Nafion является способность обменивать входящие в ее состав катионы на катионы внешней среды и чрезвычайно высокая ионная проводимость. В отличие от гидрофобного тефлона Nafion является гидрофильным полимером и обладает катионной проводимостью только во влажном состоянии. Перенос заряда в полимере осуществляется за счет перехода катионов между сульфогруппами. Nafion вследствие инертности фторуглеродной основы чрезвычайно устойчив к химическим воздействиям, механически прочен и термически устойчив [4]. Проводилась предварительная химико-термическая обработка мембранного электролита, включающая операции кипячения в 3%-м растворе перекиси водорода для удаления органических загрязнений, в 0.5 M H_2SO_4 — для удаления примесей, содержащих металлы, чередующихся с кипячением в деионизованной воде [5].

Ионно-ассистированное осаждение (IBAD — Ion Beam Assisted Deposition) платины проведено в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла [6–8]. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции пара и

плазмы вакуумного дугового разряда импульсно-го электродугового ионного источника при давлении в рабочей камере $\sim 10^{-2}$ Па. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. В качестве источника ускоряющего напряжения использован блок питания SH-0105/–20 kV.

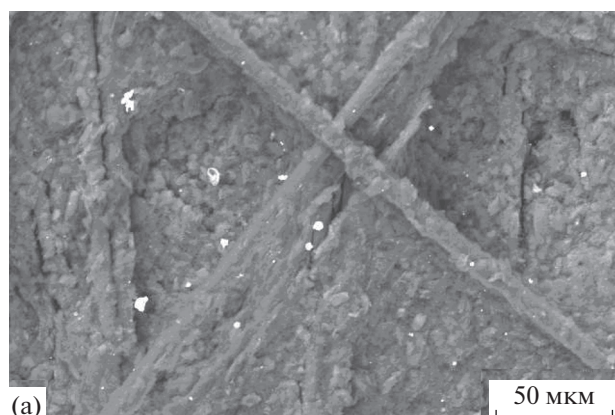
Исследование элементного состава и микроструктуры слоев проведено методами спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (RBS — Rutherford Backscattering Spectrometry), сканирующей электронной микроскопии (SEM — Scanning Electron Microscopy), электронно-зондового микроанализа (EPMA — Electron Probe Microanalysis) и рентгеновского флуоресцентного анализа (XRF — X-Ray Fluorescence).

Анализ слоев методом RBS осуществлялся путем измерения спектров рассеяния ионов ^4He , ускоренных до энергии E_0 с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). 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 RBS.

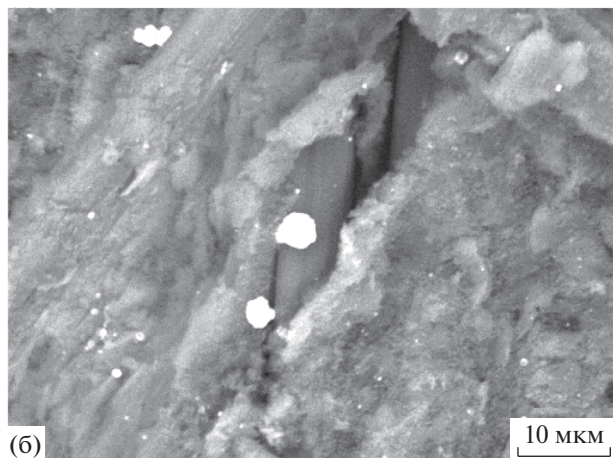
Электронно-микроскопическое исследование (SEM) модифицированной поверхности совместно с электронно-зондовым микроанализом (EPMA) с дисперсией по энергии квантов характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами элементов, входящих в состав анализируемого слоя, проводилось с применением комплексов: сканирующий электронный микроскоп + спектрометр JSM-5610LV + EDX JED-2201 (JEOL) и LEO 1455 VP + AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Анализировалось также распределение элементов по поверхности исследуемых слоев. Энергия электронов, сканирующих поверхность материалов, составляла 20 кэВ.

Рентгеновский флуоресцентный анализ (XRF) электрокатализаторов с дисперсией по длинам волн проведен на спектрометре PANalytical Axios. В качестве монохроматора — анализатора регистрируемого рентгеновского излучения использован кристалл LiF (200). Аналитическая камера спектрометра заполнялась гелием.

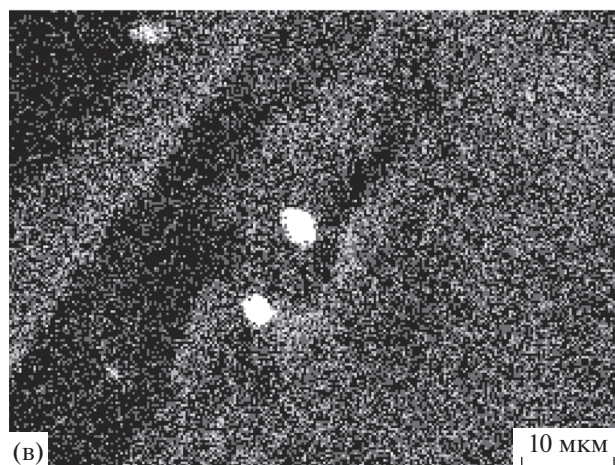
Активность электрокатализаторов, сформированных на основе углеродных носителей, исследовалась в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов. Исследования проведены методом циклической вольтамперометрии [9, 10] с применением стандартной трехэлектродной электрохи-



(a)



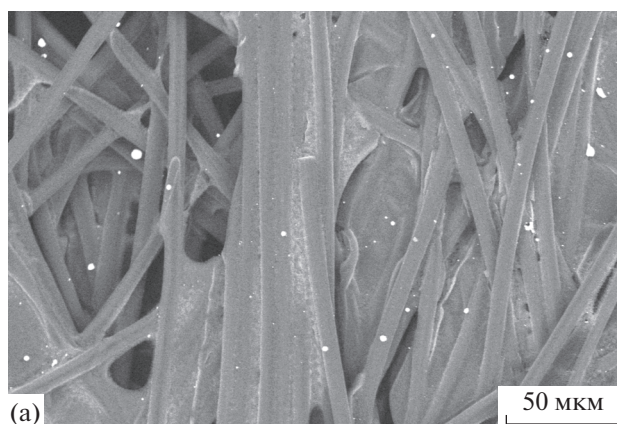
(б)



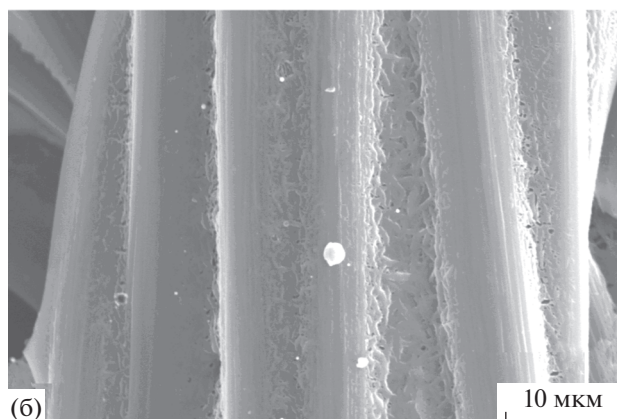
(в)

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (а, б) электрокатализатора, сформированного ионно-ассистуемым осаждением платины на углеродный носитель AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50, и распределение атомов платины по поверхности (в).

мической 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



(a)



(б)

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения электрокатализатора, сформированного ионно-ассистуемым осаждением платины на углеродный носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060T.

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 20°C в растворах метанола и этанола в серной кислоте (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). 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

По данным электронно-микроскопического анализа (рис. 1, 2) морфология формируемых каталитических слоев практически повторяет структуру соответствующей углеродной подложки. Исследование методом ЕРМА показывает,

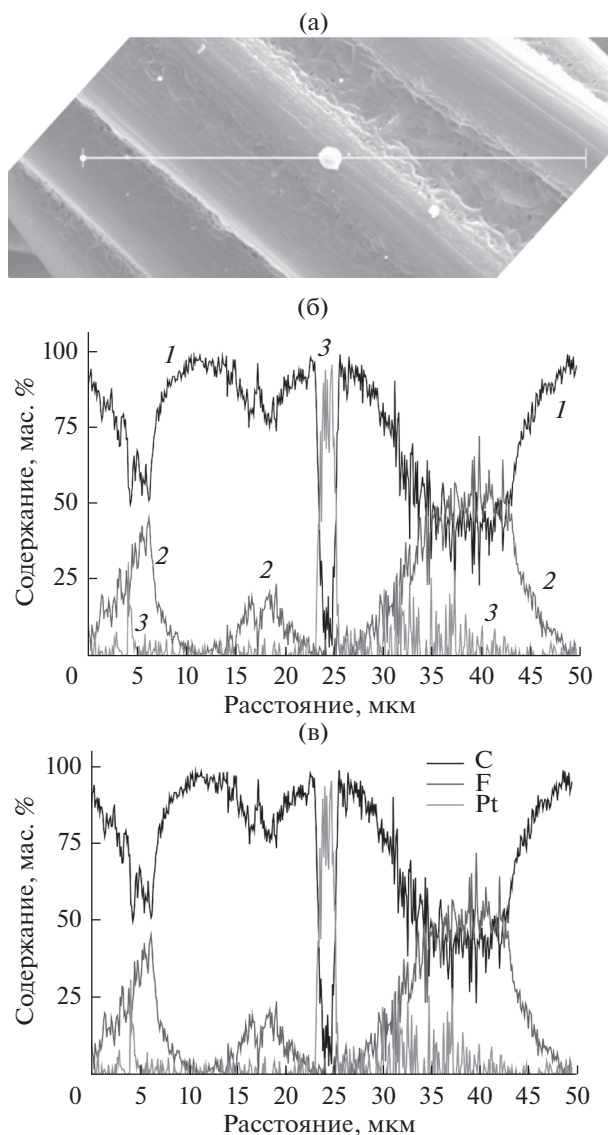


Рис. 3. Распределение атомов элементов по линии сканирования на поверхности электрокатализатора, сформированного ионно-ассиструемым осаждением платины на углеродный носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T: 1 – C, 2 – F, 3 – Pt.

что в состав слоев входят атомы осажденной платины и материала подложки, а также примеси кислорода. В отличие от AVCarb CFP на поверх-

Таблица 1. Элементный состав поверхности образцов углеродных носителей с каталитическим слоем, сформированным ионно-ассиструемым осаждением платины (по данным ЕРМА)

Элемент	Содержание, мас. %	
	Pt/AVCarb CFP	Pt/Toray CFP
C	91.24	81.67
O	3.16	—
F	—	16.42
Pt	5.60	1.91

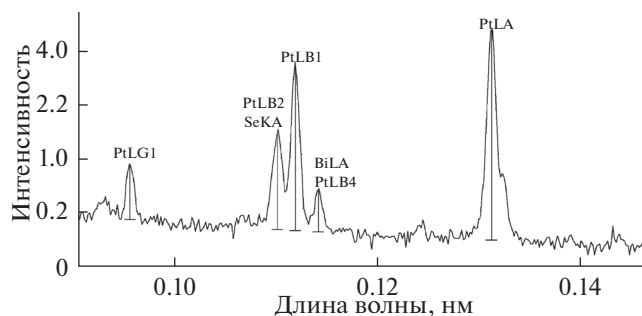


Рис. 4. Участок спектра рентгеновской флуоресценции атомов платины в составе каталитического слоя, сформированного на основе носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50.

ности гидрофобизированного тефлоном носителя Toray CFP содержится значительное количество фтора (рис. 3, табл. 1). Содержание платины в получаемых каталитических слоях составляет по данным ЕРМА несколько процентов. Анализ распределения элементов по поверхности (рис. 1в, рис. 3) показывает, что наряду с осажденными атомами платины имеются кластеры размером порядка нескольких микрометров, наличие которых обусловлено осаждением капель металла из электродугового ионного источника. Наличие капельных образований является нежелательным, поскольку приводит к неоднородности состава и свойств формируемого осаждением из плазмы металлосодержащего 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 [11]. Однако при этом происходит разделение ионизированной и нейтральной фракций, что не позволяет реализовать используемый режим ионно-ассиструемого осаждения.

Данные XRF и RBS подтверждают состав формируемых слоев, определенный методом ЕРМА. Так, в спектре рентгеновской флуоресценции, полученном при исследовании электрокатализатора на основе AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, (рис. 4) наблюдаются спектральные линии *L*-серии характеристического рентгеновского излучения атомов платины. Обнаруживается наличие осажденной платины и при исследовании методом XRF полимерного мембранного электролита Nafion® N 115 (рис. 5). На рис. 6 приведены спектры RBS ионов ⁴He от поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассиструемым осаждением платины на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, а на рис. 7 – от поверхности полимерного мембранного электролита Nafion® N 115, полученные до и после осаждения платины. По

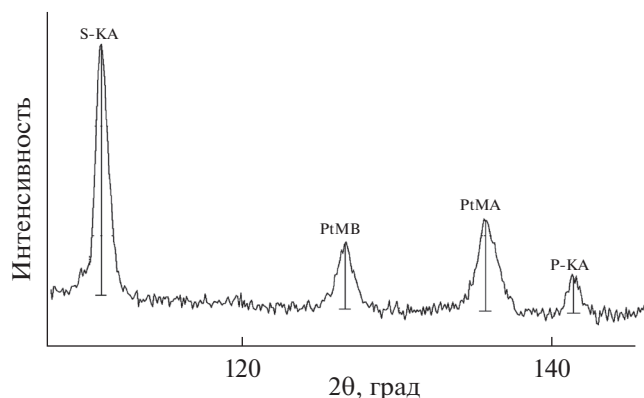


Рис. 5. Участок спектра рентгеновской флуоресценции атомов серы и платины в составе каталитического слоя, сформированного на основе полимерного мембранного электролита Nafion® N 115.

спектрам идентифицируются элементы, входящие в состав самих углеродных носителей и полимерной мембраны, а также наличие осажденной платины и примеси кислорода.

Корректная количественная обработка спектров RBS затруднена вследствие нерегулярной пористой структуры углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и сложности состава полимерного электролита Nafion. Результаты оценочных расчетов при обработке спектров, приведенные в табл. 2, показывают, что содержание атомов платины в формируемых слоях $\sim (0.5\text{--}1.5) \times 10^{16}$ ат./см². Их концентрация C_{\max} в максимуме распределения вблизи поверхности зависит от слоевого содержания металла и составляет несколько атомных процентов, затем постепенно уменьшается вплоть до глубины, соответствующей $\sim (1.0\text{--}1.5) \times 10^{17}$ ат./см². Фоновый сигнал спектров Pt/Toray CFP и Pt/AVCarb CFP в интервале каналов от 200 до 370 (рис. 6) обусловлен рассеянием ионов ⁴He на ядрах атомов капельной фазы осажденного металла.

Результаты исследования активности электрокатализаторов, сформированных на основе углеродных носителей, в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 8, 9.

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_{адс} и их

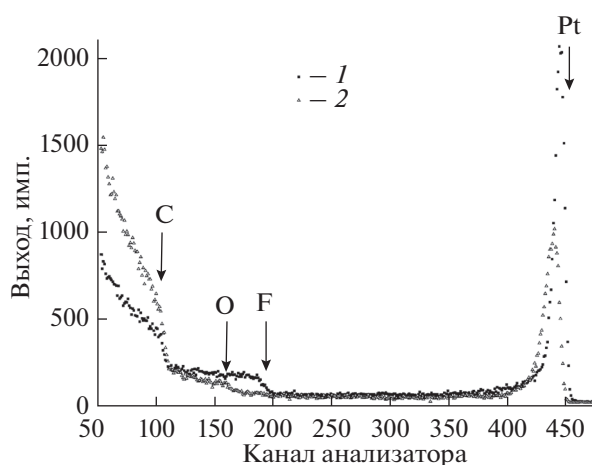


Рис. 6. Спектры RBS ионов ⁴He от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением платины на носители: 1 — Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; 2 — AVCarb® Carbon Fiber Paper P50. $E_0 = 1.4$ МэВ.

последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами OH_{адс} с образованием электронов и ионов водорода, а также CO₂. 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 [12–14].

Эти пики отчетливо проявляются на циклических вольтамперограммах всех исследованных

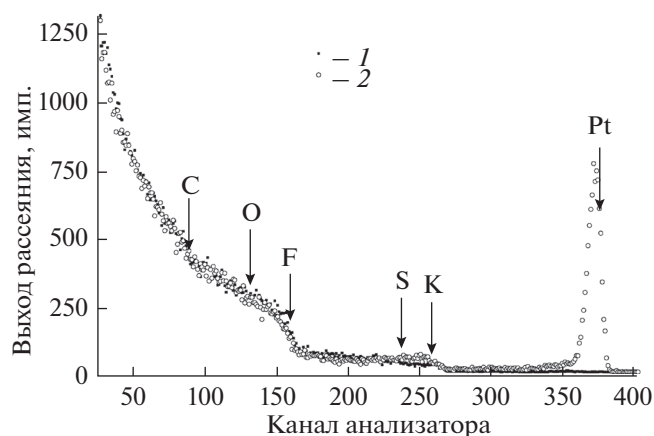


Рис. 7. Спектры RBS ионов ⁴He от поверхности полимерного мембранного электролита Nafion® N 115, полученные: 1 — до и 2 — после осаждения платины. $E_0 = 1.2$ МэВ.

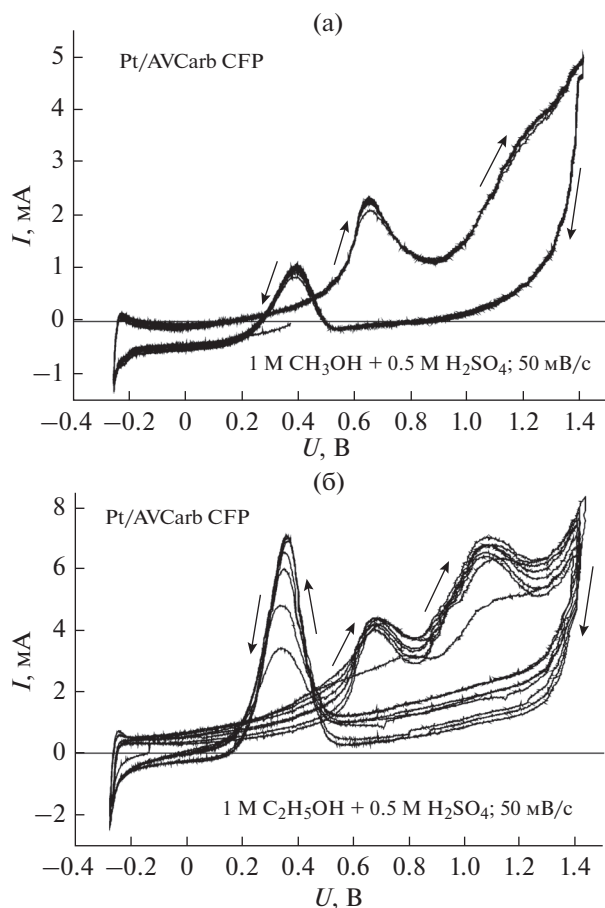


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных на основе носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 ионно-ассистированным осаждением платины, полученные в растворах 1 М CH_3OH + 0.5 М H_2SO_4 (а) и 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5 М H_2SO_4 (б).

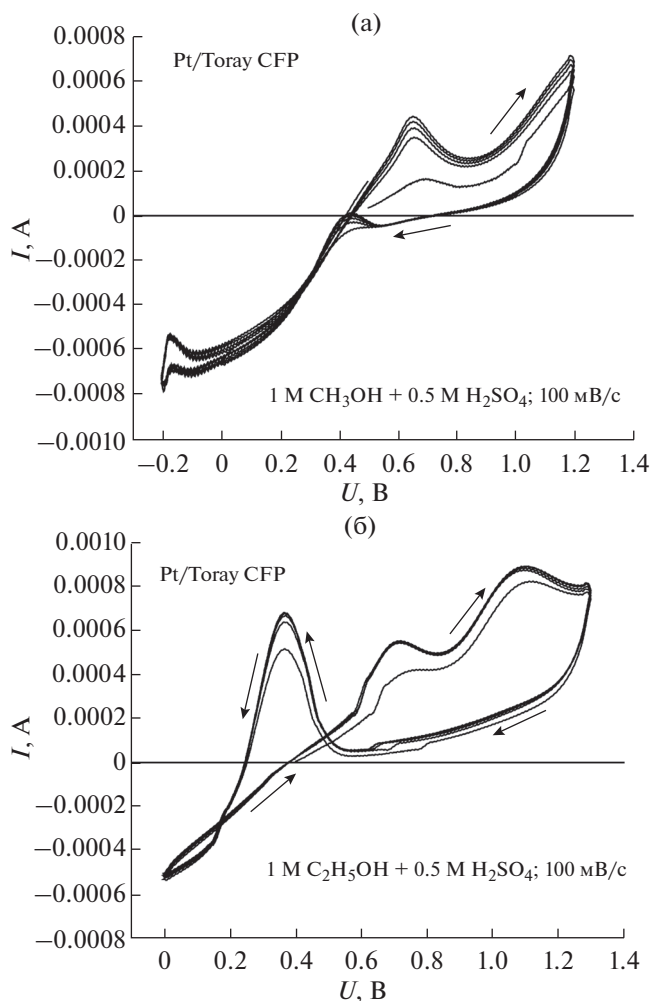


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных на основе носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T ионно-ассистированным осаждением платины, полученные в растворах 1 М CH_3OH + 0.5 М H_2SO_4 (а) и 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5 М H_2SO_4 (б).

образцов электрокатализаторов (рис. 8, 9), что свидетельствует об их активности в реакциях окисления как метанола, так и этанола. Значения силы тока окисления спиртов зависят от площади поверхности электрокатализатора, контактирующей с рабочим раствором.

Таким образом, установлено, что при ионно-ассистированном осаждении платины в предложенном режиме на углеродные носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, являющиеся основой диффузи-

онных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом, и на мембранный электролит Nafion® N 115 формируются поверхностные слои, включающие атомы элементов, входящих в состав подложек, и осажденной платины. По данным RBS содержание атомов платины в слоях $\sim (0.5\text{--}1.5) \times 10^{16}$ ат./см², что в пересчете на массу

Таблица 2. Параметры содержания атомов элементов в каталитических слоях, сформированных ионно-ассистированным осаждением платины на углеродные носители и мембранный электролит (по данным RBS)

Образец	Содержание атомов элементов в слое, 10^{16} ат./см ²					C_{max} , ат. %
	Pt	C	F	O	S	
Pt/Toray CFP	1.5	122.0	15.0	—	—	8.5
Pt/AVCarb CFP	0.8	262.0	—	1.3	—	2.5
Pt/Nafion	0.5	165.0	38.3	—	2.6	1.0

составляет менее 0.005 мг/см^2 . Электродокатализаторы с полученными слоями проявляют активность в процессах электрохимического окисления органических топлив — метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование каталитически активных слоев на поверхности углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, используемых в качестве материала диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов, а также полимерного мембранного электролита Nafion® N 115 проведено ионно-ассистированным осаждением 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. При этом обеспечивается введение в приповерхностный слой подложки в вакуумных условиях микроколичеств легирующей примеси и формирование прочно связанного с матрицей активного слоя с низким (менее 0.01 мг/см^2) содержанием активирующего металла. Процесс формирования каталитических слоев, как правило, одностадийный, что выгодно его отличает от традиционных химических методов приготовления нанесенных катализаторов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об эффективности применения ионно-ассистированного осаждения каталитического металла в предложенном режиме для формирования активной поверхности электродокатализаторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом — перспективных химических источников тока.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basu S. Fuel cell systems — [Electronic resource] — 2013. — Mode of access: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf> — Date of access: 14.04.2013.
2. [Electronic resource]. — 2015. — Mode of access: <http://www.ballard.com/material-products> — Date of access: 16.08.2015.
3. [Electronic resource]. — 2015. — Mode of access: <http://www.fuelcellstore.com/toray-company> — Date of access: 16.08.2015.
4. [Electronic resource]. — 2015. — Mode of access: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/dfc101.pdf — Date of access: 16.08.2015.
5. Li L., Zhang Y. // J. Power Sources. 2008. V. 175. № 1. P. 256.
6. Poplavskii V.V., Mishchenko T.S., Matys V.G. // Technical Physics. 2010. V. 55. P. 296.
7. Poplavskii V.V., Mishchenko T.S., Matys V.G. // J. Surf. Invest.: X-Ray. Synchrotron Neutron Tech. 2010. V. 4. № 4. P. 576.
8. Poplavskii V.V., Dorozhko A.V. // J. Surf. Invest.: X-Ray. Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 2. P. 303.
9. Rudd E.J. // Thin Solid Films. 1977. V. 43. P. 1.
10. David K., Gosser Jr. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. New York: VCH Publishers, Inc., 1994, 155 p.
11. Ocunov B.A., Саблев П.П., Ступак Р.И. и др. // ПТЭ. 1978. № 6. С. 173.
12. Iwasita T., Vielstich W. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 201. P. 403.
13. Iwasita T. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 3663.
14. Iwasita T. // 3rd LAMNET Workshop. 2002. Brazil. Workshop Proceedings. P. 76.

Ion Beam Formation of Electrocatalysts for Fuel Cells with Polymer Membrane Electrolyte

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

Active layers of the electrocatalysts were prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) of platinum onto carbon based AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and polymer membrane electrolyte Nafion® N 115 supports. The ions of the deposited metal have an effect of ions assisting to the process. 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. For acceleration of the assisting metal ions the voltage of 10 kV was used. Investigation of the composition and microstructure of prepared surface layers was carried out by RBS, SEM, EPMA, and XRF, methods. The content of platinum in the prepared layers is $(0.5-1.5) \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$. It has been established that the prepared electrocatalysts show activity in the processes of electrochemical oxidation of methanol and ethanol, which form the basis for the principle of operation of low temperature fuel cells (DMFC — direct methanol fuel cells, as well as DEFC — direct ethanol fuel cells).