

УДК 621.793:539.234:539.534.9

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СЛОЕВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА NAFION В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ГОЛЬМИЯ И ПЛАТИНЫ

Ионообменная мембрана DuPont™ Nafion® N 115 используется нами в качестве полимерного мембранного электролита при формировании мембранно-электродных блоков топливных элементов на основе углеродных диффузионных слоев и разработанных наноразмерных электрокатализаторов. Материал мембраны Nafion представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы SO_3^- и обладающий высокой катионной проводимостью во влажном состоянии. Для обеспечения омического контакта электролита и диффузионных слоев с нанесенными каталитическими слоями, а также активности формируемого мембранно-электродного блока проведена подготовка электролита, включающая операции удаления поверхностных загрязнений путем кипячения в растворах перекиси водорода и серной кислоты и формирования на поверхности мембраны каталитических слоев путем вакуумного осаждения металлов.

При создании активных слоев осуществляли ионно-ассистируемое осаждение платины – основного каталитического металла, а также редкоземельного металла – гольмия в качестве активирующей добавки и платины. Отличительной особенностью режима ионно-ассистируемого осаждения металлов является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ($U = 5$ кВ) ионами того же металла проводили в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Металлы осаждали поочередно на каждую из сторон мембранного электролита.

Целью данной работы явилось исследование состава слоев, сформированных в процессе ионно-ассистируемого осаждения гольмия и платины на поверхности мембранного электролита Nafion® N 115, и распределения в них атомов легирующих элементов.

Морфология и состав модифицированной поверхности электролита исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) (микроскоп LEO 1455 VP (Cambridge Instruments) и спектрометр Aztec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments)), рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией по длинам волн (WD-XRF) (спектрометр PANalytical Axios, Netherlands), а также методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (RBS) (ускорительный комплекс AN-2500 (High Voltage Engineering Europe)).

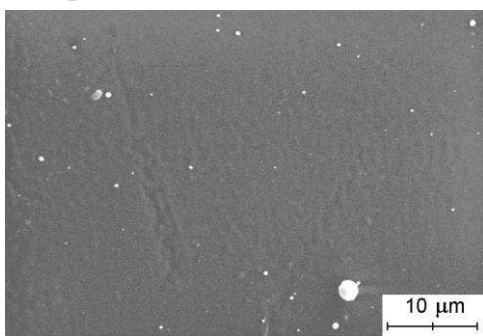


Рисунок 1 - SEM изображение поверхности мембраны Nafion, со слоем, полученным осаждением гольмия и платины

Исследование методом SEM (рис. 1) показывает, что морфология поверхности мембраны при формировании на ней каталитических слоев не изменяется. На поверхности имеются включения металлов размером порядка нескольких микрометров, которые обусловлены осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. При изучении модифицированной поверхности мембраны методом EDX обнаружено (рис. 2), что в ее состав входят атомы осажденных металлов (Ho, Pt) и материала самой мембраны Nafion (C, F, S), а также кислорода. Распределены атомы осажденных металлов по основной части поверхности мембраны, исключая капельные образования, практически равномерно (рис. 1, 2), их концентрация составляет по данным EDX в среднем несколько массовых процентов.

Распределены атомы осажденных металлов по основной части поверхности мембраны, исключая капельные образования, практически равномерно (рис. 1, 2), их концентрация составляет по данным EDX в среднем несколько массовых процентов.

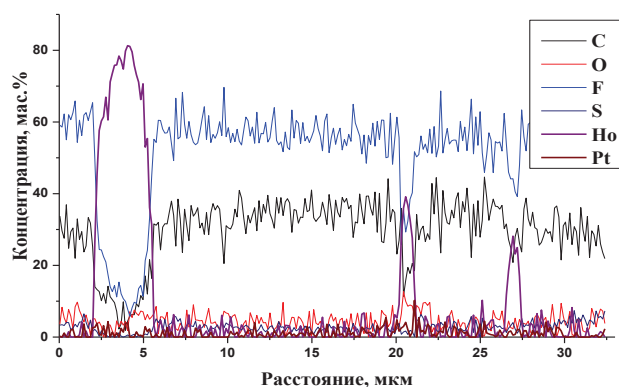
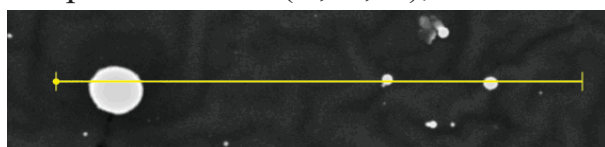


Рисунок 2 – Распределение атомов элементов по поверхности мембраны Nafion со слоем, полученным осаждением гольмия и платины, вдоль линии

Данные, полученные с применением WD-XRF, подтверждают элементный состав поверхности исследуемых образцов. В спектрах флуоресценции регистрируются спектральные линии L- и M-серий харак-

теристического рентгеновского излучения атомов платины, M -серии излучения атомов гольмия, а также линии K_{α} -излучения атомов фтора, серы и кислорода.

По данным RBS (рис. 3) распределение атомов осажденных металлов по толщине слоев, составляющей $\sim(30-50)$ нм, характеризуется максимумом с концентрацией $\sim 1,2$ ат.%, расположенным вблизи поверхности или на небольшой глубине. В состав формируемых слоев входят атомы осажденных металлов, компонентов материала самой мембраны, а также примеси кислорода, что свидетельствует о радиационном перемешивании атомов металлов с атомами материала мембраны, всех компонентов слоя. Содержание осажденных металлов в исследуемых слоях составляет $\sim(2,1-6,4) \times 10^{15}$ ат./см².

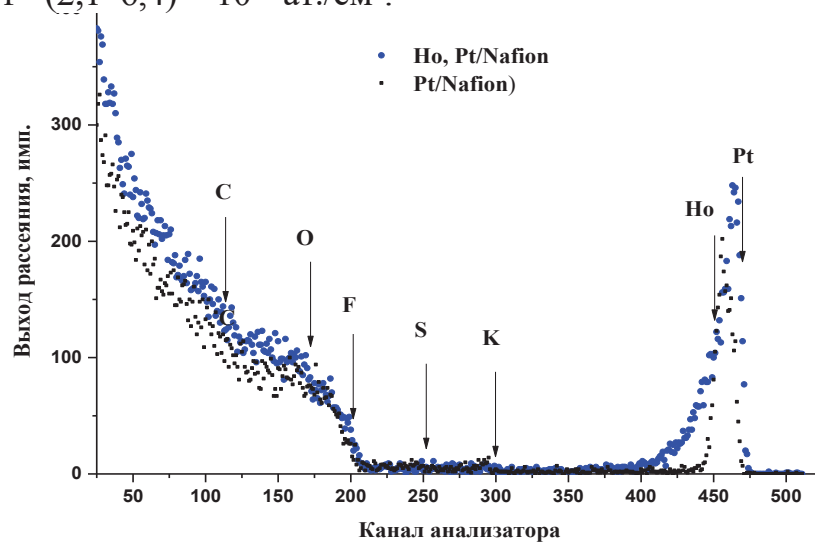


Рисунок 3 – Спектры резерфордского рассеяния ионов ^4He ($E_0 = 1,5$ МэВ) на ядрах атомов элементов, входящих в состав поверхности мембраны Nafion со слоями, полученными осаждением платины, гольмия и платины

Таким образом, установлено, что при ионно-ассистированном осаждении гольмия и платины на поверхности мембранного электролита Nafion формируются многокомпонентные наноразмерные каталитические слои, содержащие атомы осажденных металлов, компонентов материала самой мембраны (C, F, S) и кислорода. Разработанный метод ионно-ассистированного осаждения металлов из плазмы вакуумного дугового разряда обеспечивает возможность эффективного формирования электрокатализаторов [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Poplavsky V. V., Dorozhko A. V., Matys V. G. On the Formation of Electrocatalysts for Methanol and Ethanol Oxidation by the Ion Beam-Assisted Deposition of Rare-Earth Metals and Platinum on Carbon Carriers // J. Surf. Invest. 2019. Vol. 13. P. 1314–1322.