

## References

1. Ребко С.В., Поплавская Л.Ф., Тупик П.В. Рост и состояние климатических экотипов ели европейской в Беларуси // Природные ресурсы. – 2024. – № 1. – С. 37–44.

2. Киселев В.Н., Матюшевская Е.В., Яротов А.Е., Митрахович П.А. Хвойные леса Беларуси в современных климатических условиях (дендроклиматический анализ). – Под общей редакцией В.Н. Киселева. – Минск: Право и экономика, 2010. – 202 с.

3. Логинов В.Ф., Лысенко С.А., Бровка Ю.А., Микуцкий В.С. Пространственно-временные особенности изменений глобального климата // Природные ресурсы. – 2019. – №1. – С. 78–87.

4. Логинов В.Ф., Хитриков М.А. Изменения характеристик увлажнения на территории Беларуси в 1955–2019 гг. // Природные ресурсы. – 2020. – №2. – С. 78–93.

УДК 621.793:539.234:539.534.9

**В.В. Поплавский<sup>1</sup>, И.Л. Поболь<sup>2</sup>, И.П. Смягликов<sup>2</sup>,  
О.Г. Бобрович<sup>1</sup>, А.В. Дорожко<sup>1</sup>, В.Г. Матыс<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси  
Минск, Беларусь

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Аннотация.* Показана возможность применения ионно-плазменных технологий для формирования электрокатализаторов мембранно-электродных блоков топливных элементов прямого окисления этанола и метанола с полимерным мембранным электролитом и защитных слоев на поверхности их токовых коллекторов.

**V.V. Poplavsky<sup>1</sup>, I.L. Pobol<sup>2</sup>, I.P. Smiaglikov<sup>2</sup>, O.G. Bobrovich<sup>1</sup>,  
A.V. Dorozhko<sup>1</sup>, V.G. Matys<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University

<sup>2</sup>Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus  
Minsk, Belarus

## **APPLICATION OF ION-PLASMA TECHNOLOGIES FOR THE**

## FORMATION OF THE MAIN COMPONENTS OF LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS

*Abstract.* The possibility of using ion-plasma technologies for the formation of electrocatalysts for membrane-electrode assemblies of direct ethanol and methanol fuel cells with a polymer membrane electrolyte and protective layers on the surface of their current collectors is shown.

Низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом являются перспективными для применения на транспорте и в стационарных установках небольшого размера, предназначенных для обеспечения резервного и автономного электропитания. Преимущественно разрабатываются элементы, в которых в качестве топлива используется водород. Ведутся также исследования по созданию топливных элементов прямого окисления органических спиртов – метанола и этанола. Применение органических топлив вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива.

Основными компонентами ячейки топливного элемента с полимерным мембранным электролитом являются мембранно-электродный блок и токовые коллекторы. Мембранно-электродный блок состоит из ионопроводящей мембраны (электролита) и контактирующих с ней каталитических слоев и диффузионных слоев из пористых металлических или специальных углеродных материалов с развитой поверхностью, через которые осуществляются подвод топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимических реакций. Диффузионные слои с нанесенными каталитическими металлами одновременно могут являться электрокатализаторами соответственно катодной и анодной реакций. Токовые коллекторы (биполярные пластины) – электроды с каналами для подачи топлива в анодное пространство ячейки и окислителя в катодное.

Для функционирования топливных элементов требуется обеспечение высокой активности электрокатализаторов и коррозионной устойчивости токовых коллекторов, что достигается модифицированием поверхности этих компонентов. Перспективными при этом являются вакуумно-плазменные методы обработки поверхности, которые обеспечивают возможность формирования на поверхности функциональных материалов слоев, обладающих прочной адгезией и набором требуемых физико-химических свойств, без изменения структуры и свойств объема материала.

Каталитическая активность достигается при введении в приповерхностный слой носителя активных металлов. В сравнении с

традиционными многостадийными методами приготовления катализаторов (пропитка носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановление до металлического состояния, многократная отмывка от примесей, сушка) формирование активной поверхности электрокатализаторов посредством непосредственного введения атомов металла при ионно-лучевой обработке позволяет получать каталитические слои в один–два приема и значительно сократить расход металла.

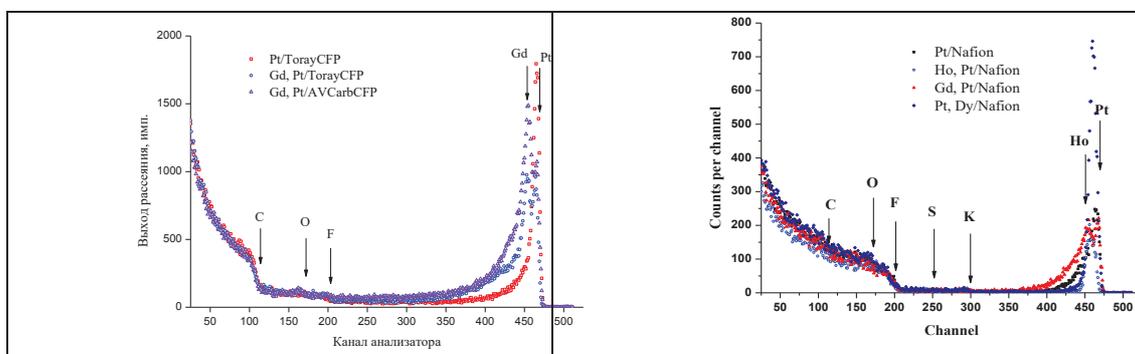
Нами ведутся исследования по ионно-плазменной обработке поверхности функциональных материалов с целью достижения каталитической активности и устойчивости к коррозии, в том числе применительно и к компонентам топливных элементов.

Разработана лабораторная технология формирования наноразмерных электрокатализаторов топливных элементов на основе углеродных диффузионных слоев, в основе которой ионно-ассистируемое осаждение металлов из плазмы вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы разряда импульсного электродугового ионного источника.

С учетом механизма окисления топлива [1] разработаны составы и режимы формирования электрокатализаторов. Многостадийный процесс окисления спиртов включает электрохимическую адсорбцию молекул спирта, их разложение путем последовательного дегидрирования в адсорбированном состоянии, образование адсорбированных молекул оксида углерода  $\text{CO}_{\text{ads}}$  и их последующее удаление при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Разложение адсорбированных на электрокатализаторе молекул с образованием ионов водорода, электронов и адсорбированного  $\text{CO}_{\text{ads}}$  эффективно катализируется платиной. Но для окисления образующихся на промежуточной стадии и блокирующих поверхность адсорбированных молекул  $\text{CO}_{\text{ads}}$  до  $\text{CO}_2$  и их удаления с поверхности электрокатализатор должен наряду с платиной содержать компонент, на котором легче протекает адсорбция молекул воды или радикалов  $\text{OH}$ . В качестве таких компонентов исследуются добавки различных металлов, в том числе композиции платины с редкоземельными металлами [2].

В качестве носителей электрокатализаторов выбраны специальные углеродные материалы AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 (AVCarbCFP) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (TorayCFP), предназначенные для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Формирование каталитических слоев проводили путем поочередного ионно-ассистируемого осаждения платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Ho, Yb) в качестве способствующей повышению активности добавки. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 5 кВ. В рабочей камере поддерживался вакуум  $\sim 10^{-2}$  Па.

Микроструктура и состав получаемых слоев исследованы с применением аналитических методов: SEM, EDX, XRF, RBS и EBSD.

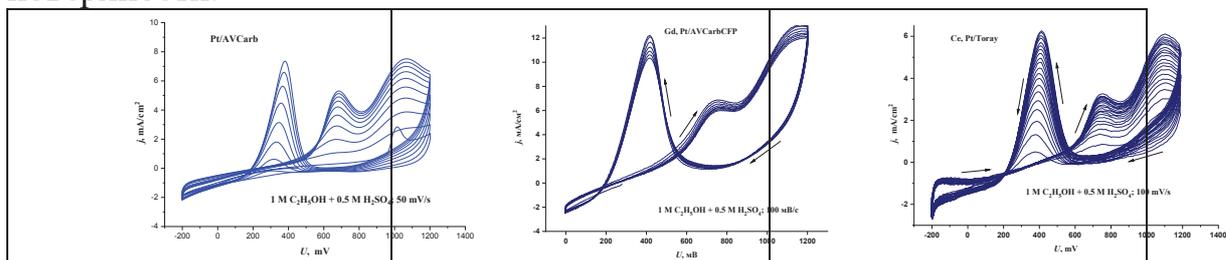


**Рис. 1 - Спектры RBS ионов <sup>4</sup>He на ядрах атомов элементов, входящих в состав поверхности электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на носители AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50, Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и Nafion<sup>®</sup> N 115**

Исследования показали (рис. 1), что в процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов формируются многокомпонентные аморфные слои толщиной  $\sim 50$  нм, в состав которых входят атомы осаждаемых металлов, материала подложки, а также примеси кислорода и углеводов. Содержание атомов платины, а также каждого из осажденных дополнительно активирующих металлов в формируемых слоях составляет примерно  $2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> [3].

Активность электрокатализаторов с полученными каталитическими слоями исследована в реакциях электрохимического окисления этанола и метанола методом циклической вольтамперометрии в растворах 1 М С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН + 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М СН<sub>3</sub>ОН + 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 °С. Электрохимическое окисление спирта проявляется на вольтамперограммах (рис. 2) в виде специфических пиков тока при изменении потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях. Интенсивность пиков возрастает по мере циклирования,

что обусловлено электрохимической активацией модифицированной поверхности.



**Рис. 2 - Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на носители AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, полученные в растворе 1 М С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН + 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Электрокатализаторы, сформированные на основе углеродных носителей AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T ионно-ассистируемым осаждением платины, платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Ho, Yb) в качестве активирующей добавки в предложенном режиме, отличаясь очень низким (менее 0,01 мг/см<sup>2</sup>) содержанием платины, проявляют активность процессах окисления органических спиртов – метанола и этанола. Добавка редкоземельного металла способствует удалению адсорбированного СО, который блокирует поверхность и препятствует дальнейшему протеканию реакции. Отличительной особенностью получаемых электрокатализаторов является их более высокая активность в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом [3].

Аналогичные каталитические слои формировали также на поверхностях полимерного мембранного электролита Nafion® N 115 [4].

Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы электрокатализаторов и мембранно-электродных блоков на основе полимерного мембранного электролита Nafion® N 115, углеродных диффузионных слоев и наноразмерных электрокатализаторов.

При использовании в качестве электролита топливных элементов ионообменной мембраны Nafion, которая представляет собой фторуглеродный содержащий сульфогруппы полимер, в условиях работы топливного элемента поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвергаются электрохимической коррозии вследствие агрессивности среды, содержащей анионы SO<sub>4</sub><sup>-</sup> и F<sup>-</sup>.

Нами также исследована возможность получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов топливных элементов с применением ионно-плазменной обработки. На образцах из

нержавеющей стали 12Х18Н9Т, титанового сплава ВТ1-0 и сплава алюминия Д16Т, а также на токовых коллекторах, изготовленных из этих материалов, формировали хромсодержащие слои. Формирование проводили ионно-плазменным осаждением из катодно-дуговой эрозионной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде реакционно-способных газов – азота либо углекислого газа для получения слоев нитрида либо оксикарбида хрома. Испытания образцов на коррозионную устойчивость проведены поляризационными измерениями в условиях, моделирующих условия работы токовых коллекторов топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом Nafion: при температуре 70–80°C в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-6</sup> М HF. Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения вакуумно-плазменных методов осаждения покрытий для повышения коррозионной устойчивости токовых коллекторов при их эксплуатации в сильноагрессивной фторсодержащей среде [5].

#### Список использованных источников

1. T. Iwasita // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47, No. 22–23. – P. 3663–3674. doi:10.1016/s0013-4686(02)00336-5
2. D.M.F. Santos, J.R.B. Lourenço, D. Macciò, A. Saccone, C.A.C. Sequeira, J.L. Figueiredo // *Energies*. – 2020. – V. 13, No. 7. – P. 1658–1678. doi:10.3390/en13071658
3. V.V. Poplavsky, A.V. Dorozhko, V.G. Matys // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Tech.* – 2019. – V. 13. No. 6. – P. 1314–1322. doi: 10.1134/S102745101905032X
4. V.V. Poplavsky, O.G. Bobrovich, A.V. Dorozhko, V.G. Matys // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron and Neutron Tech.* – 2022. – V. 16, No. 5 – P 727–733. doi: 10.1134/S1027451022050160
5. В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, И.П. Смягликов, С.О. Селифанов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2015. – Т. 58, № 9/3. – С. 126–130.