

СОСТАВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ДИСПРОЗИЯ И ПЛАТИНЫ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ

В.В. Поплавский¹), С.В. Гусакова²), А.В. Дорожко¹), В.В. Пилько²)

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, vasily.poplav@tut.by

²Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

Исследованы каталитические слои, формируемые на поверхности специальных углеродных носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельного металла – диспрозия в качестве активирующей добавки с целью получения электрокатализаторов для топливных элементов прямого окисления этанола и метанола с полимерным мембранным электролитом. Формирование слоев проведено в режиме ионно-ассистируемого осаждения, при котором осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 5$ кВ) ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного импульсного дугового разряда. Установлено, что при осаждении имеет место ионное перемешивание всех компонентов и формируются многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение металлов; диспрозий; платина; углеродные носители; каталитические слои.

COMPOSITION OF CATALYTIC LAYERS FORMED IN THE PROCESS OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF DYSPROSIUM AND PLATINUM ON CARBON CARRIERS

Vasily Poplavsky¹), Sophia Gusakova²), Alexandr Dorozhko¹), Vladimir Pil'ko²)

¹Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., 220006 Minsk, Belarus, vasily.poplav@tut.by

²Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus

The catalytic layers were formed on the surface of special carbon carriers Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 by ion beam assisted deposition of platinum and the rare-earth metal dysprosium as an activating additive were studied to produce electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells with a polymer electrolyte membrane. The formation of layers was carried out in the mode of ion-assisted deposition, in which metal deposition and mixing of the deposited layer with the substrate surface by accelerated ($U = 5$ kV) ions of the same metal are carried out, respectively, from the neutral fraction of vapor and plasma of a vacuum pulsed arc discharge. It was established that during the deposition, ionic mixing of all components takes place and multicomponent layers are formed containing atoms of deposited metals and elements included in the composition of carriers, as well as oxygen impurities.

Keywords: ion beam assisted deposition of metals; dysprosium; platinum; carbon carriers; catalytic layers.

Введение

Одним из практических применений ионной имплантации и других ионно-лучевых методов легирования поверхности является формирование каталитических слоев [1–4]. В частности, представляется целесообразным ионно-лучевое формирование активных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики – электрокатализаторов топливных элементов, в которых энергия электрохимического окисления топлива (водорода, метанола, этанола) преобразуется непосредственно в электрическую. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов топливных элементов используется платина. Для достижения высокой активности электрокатализаторов в реакциях окисления этанола и метанола в состав каталитических слоев вводятся активирующие добавки, в т. ч. редкоземельные металлы, что обусловлено механизмом окисления топлива [5–10].

Целью данной работы явилось исследование микроструктуры и состава каталитических слоев, формируемых на специальных углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 в процессе ионно-

ассистируемого осаждения платины и редкоземельного металла – диспрозия в качестве добавки, способствующей повышению активности в реакции окисления этанола и метанола, из плазмы вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла

Материалы и методы исследования

Основой носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, предназначенных для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом, являются нити полиакрилонитрила, который подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации. Поверхность носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T гидрофобизирована политетрафторэтиленом, носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 не гидрофобизирован.

Каталитические слои формировали в процессе посеребряного ионно-ассистируемого осаждения диспрозия 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.

Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования (рис. 1) показывают, что структура носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 различна; и морфология поверхности носителей при формировании на них каталитических слоев не изменяется.

Исследование полученных слоев методом энергодисперсионного анализа обнаруживает в их составе атомы осаждаемых металлов и материала подложки (углерода и в случае гидрофобизированного Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T – фтора), а также кислорода, наличие которого обусловлено его осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры и сорбционными процессами.

В силу неоднородности структуры самих углеродных подложек распределение атомов элементов по поверхности также неоднородно. На поверхности имеются включения металлов размером порядка нескольких микрометров, которые обусловлены осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника (рис. 1, 2).

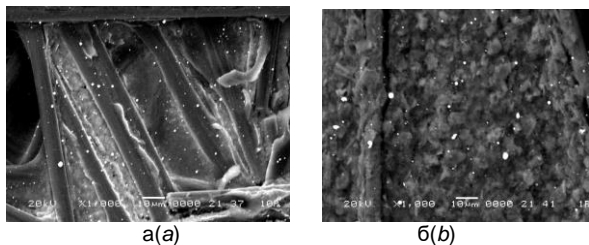


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения носителей: а – Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; б – AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с поверхностными слоями, сформированными осаждением Dy и Pt

Fig. 1. Electron microscopic images of carriers: a - Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; b - AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 with surface layers formed by Dy and Pt deposition

Концентрация атомов осажденных металлов на основной части поверхности электрокатализаторов, исключая капельные образования, составляет по данным энергодисперсионного анализа в среднем несколько процентов. Их содержание на участках капельных образований значительно выше.

Распределение кислорода по поверхности коррелирует с распределением диспрозия (рис. 2), что свидетельствует о том, что при осаждении образуются оксидные фазы редкоземельного металла нестехиометрического состава.

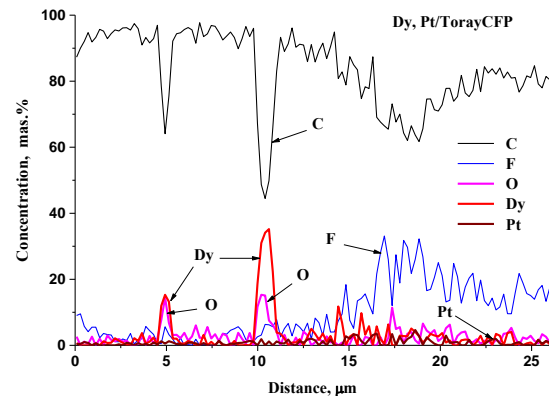
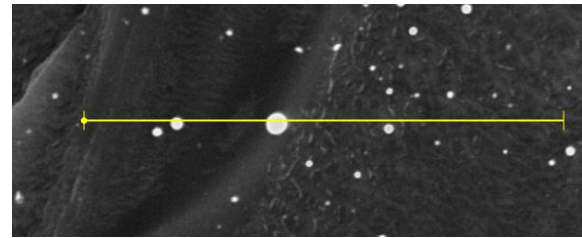


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования поверхности носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с каталитическим слоем, полученным осаждением Dy и Pt

Fig. 2. Distribution of elements along the Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T carrier surface scanning line with a catalytic layer obtained by Dy and Pt deposition

Информация о составе исследуемых каталитических слоев получена также с применением спектрометрии резерфордовского рассеяния. На рис. 3 приведены спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He ($E_0 = 1.5$ МэВ) на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных осаждением: платины на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50; диспрозия и платины на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, а также на плотный углеродный материал – стеклоуглерод.

В состав полученных слоев входят атомы осажденных металлов, материала носителя и примеси кислорода, что свидетельствует об ионном перемешивании всех компонентов слоя. Имеются особенности в распределении атомов осажденных металлов в слоях, получаемых на различных подложках, что обусловлено структурой носителей (рис. 4, 5).

Следует принять во внимание, что корректная количественная обработка спектров резерфордовского обратного рассеяния исследуемых образцов затруднена вследствие нерегулярной пористой структуры носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50.

Результаты оценочных расчетов при обработке спектров показывают, что содержание атомов каждого из осажденных металлов в формируемых слоях составляет примерно $(1.0-2.0) \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$.

Концентрация осажденных металлов в максимуме распределения вблизи поверхности зависит от слоевого содержания металла и составляет несколько атомных процентов. Выраженная в атомах на квадратный сантиметр толщина слоев, полученных на

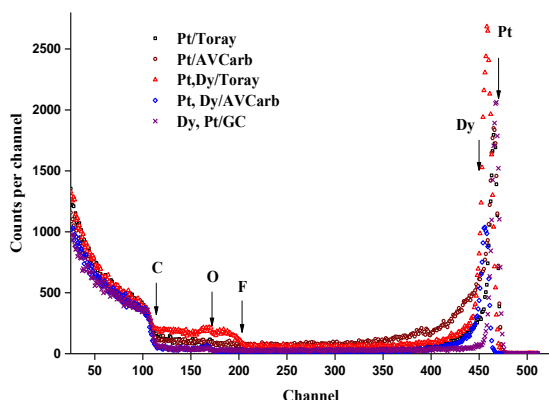


Рис. 3. Спектры РОР ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов на носителе Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и на стеклоглероде (GC)

Fig. 3. RBC spectra of ^4He ions on the nuclei of the atoms of the elements that make up the catalytic layers formed by ion-assisted metal deposition on Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 carriers and on glass carbon (GC)

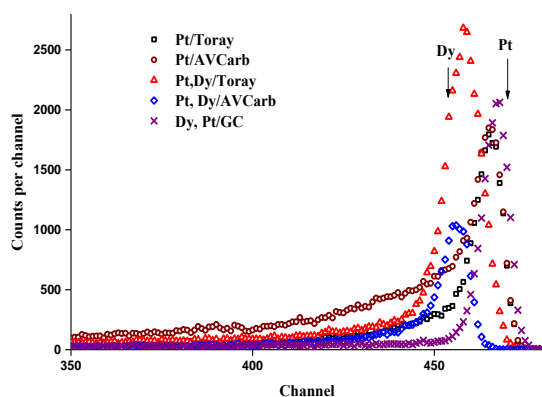


Рис. 4. Спектры РОР ионов ^4He на ядрах атомов тяжелых элементов (Dy, Pt), входящих в состав каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов

Fig. 4. RBC spectra of ^4He ions on the nuclei of atoms of heavy elements (Dy, Pt), which are part of the catalytic layers formed by ion-assisted metal deposition

носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, составляет $\sim 3 \cdot 10^{18}$ атом/см², что примерно в 3 раза больше толщины слоя, сформированного на стеклоглероде. Имеет также место частичное распыление первого осажденного металла.

Закключение

В процессе ионно-ассистируемого осаждения платины и редкоземельного металла – диспрозия в качестве активирующей добавки из плазмы вакуумного дугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла, на специальных углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 получены многокомпонентные слои, в

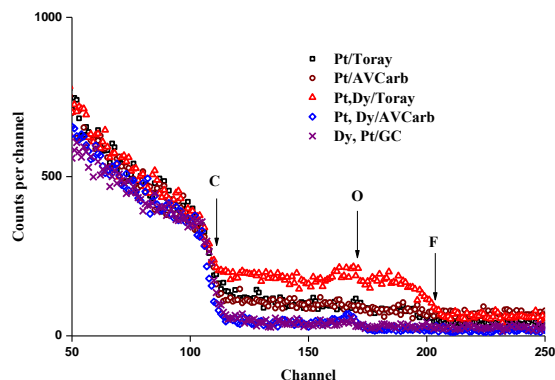


Рис. 5. Спектры РОР ионов ^4He на ядрах атомов легких элементов (C, O, F), входящих в состав каталитических слоев, сформированных ионно-ассистируемым осаждением металлов

Fig. 5. RBC spectra of ^4He ions on the nuclei of atoms of light elements (C, O, F) that make up the catalytic layers formed by ion-assisted metal deposition

составе которых атомы осажденных металлов, материала носителя и примеси кислорода. При взаимодействии кислорода с диспрозием образуются оксидные фазы редкоземельного металла нестехиометрического состава.

Полученные электрокатализаторы проявляют активность в реакциях окисления этанола и метанола [11]. Процесс их получения отличается рядом преимуществ. Содержание платины в получаемых каталитических слоях менее 0,05 мг/см². 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 восстановлению до металлического состояния, многократной отмывке от примесей, сушке и т. д.

Библиографические ссылки

1. Wolf G. K., Spiegel R., Zucholl K. The catalytic activity of tungsten carbide modified by ion implantation and ion beam mixing. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B.* 1987; 19-20: 1030-1033.
2. Poplavsky V. V. Influence of the implantation of transition metal ions on the electrocatalytic activity of carbon materials. *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B* 1987; B28(4): 534-539.
3. Komarov F.F., Poplavsky V.V. Ion beam modification of catalytic properties of solids. *Radiat. Eff.* 1988; 106(1-2): 1-26.
4. Поплавский В.В. Приготовление катализаторов с использованием ионно-лучевых технологий. Научные основы приготовления и технологии катализаторов / Сб. науч. тр. Новосибирск: СО АН СССР, 1990. 156-172.
5. Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 2002; 47(22-23): 3663-3674.
6. Sriramulu S., Jarvi T. D., Stuve E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). *J. Electroanal. Chem.* 1999; 467(1): 132-142.
7. Sheikh A.M., Abd-Altah Kh. E.-A., Malfatti C.F. On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs). *J. Multidisciplinary Engineering Science and Technology* 2014; 1(3): 1-10.

8. Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts* 2015; 5: 1507–1534.
- 9 Neto A.O., et al. Preparation and characterization of Pt-rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2009; 476: 288–291.
- 10 Souza R. F. B. De, et al. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B Environmental* 2009; 91(1-2): 516-523.
11. Poplavsky V.V., et al. Ion beam formation of electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells on the basis of carbon catalyst supports. *Acta Physica Polonica A* 2017; 132(2): 278–282.
- of catalysts using ion-beam technology]. *Nauchnyye osnovy prigotovleniya i tekhnologii katalizatorov / Sb. nauch. tr. Novosibirsk: SO AN SSSR, 1990. 156–172.*
5. Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 2002; 47(22–23): 3663–3674.
6. Sriramulu S., Jarvi T. D., Stuve E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). *J. Electroanal. Chem.* 1999; 467(1): 132–142.
7. Sheikh A.M., Abd-Altah Kh. E.-A., Malfatti C.F. On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs). *J. Multidisciplinary Engineering Science and Technology* 2014; 1(3): 1–10.
8. Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts* 2015; 5: 1507–1534.
- 9 Neto A.O., et al. Preparation and characterization of Pt-rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2009; 476: 288–291.
- 10 Souza R. F. B. De, et al. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B Environmental* 2009; 91(1-2): 516-523.
11. Poplavsky V.V., et al. Ion beam formation of electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells on the basis of carbon catalyst supports. *Acta Physica Polonica A* 2017; 132(2): 278–282.

References

1. Wolf G. K., Spiegel R., Zucholl K. The catalytic activity of tungsten carbide modified by ion implantation and ion beam mixing. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 1987; 19-20: 1030-1033.
2. Poplavsky V. V. Influence of the implantation of transition metal ions on the electrocatalytic activity of carbon materials. *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B* 1987; B28(4): 534–539.
3. Komarov F.F., Poplavsky V.V. Ion beam modification of catalytic properties of solids. *Radiat. Eff.* 1988; 106(1-2): 1–26.
4. Poplavskiy V.V. Prigotovleniye katalizatorov s ispol'zovaniyem ionno-luchevykh tekhnologiy [Preparation

- of catalysts using ion-beam technology]. *Nauchnyye osnovy prigotovleniya i tekhnologii katalizatorov / Sb. nauch. tr. Novosibirsk: SO AN SSSR, 1990. 156–172.*
5. Iwasita T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 2002; 47(22–23): 3663–3674.
6. Sriramulu S., Jarvi T. D., Stuve E. M. Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum (111). *J. Electroanal. Chem.* 1999; 467(1): 132–142.
7. Sheikh A.M., Abd-Altah Kh. E.-A., Malfatti C.F. On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs). *J. Multidisciplinary Engineering Science and Technology* 2014; 1(3): 1–10.
8. Ye Wang, Shouzhong Zou, Wen-Bin Cai. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts* 2015; 5: 1507–1534.
- 9 Neto A.O., et al. Preparation and characterization of Pt-rare earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2009; 476: 288–291.
- 10 Souza R. F. B. De, et al. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. *Applied Catalysis B Environmental* 2009; 91(1-2): 516-523.
11. Poplavsky V.V., et al. Ion beam formation of electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells on the basis of carbon catalyst supports. *Acta Physica Polonica A* 2017; 132(2): 278–282.