

06;11

Самоорганизующаяся структура пленок платины на полимерном мембранном материале типа Nafion

© М.Е. Компан, В.А. Климов, В.В. Розанов, А.А. Евстапов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2008 г.

Исследована морфология пленок платины, напыляемых на полимерный мембранный материал типа Nafion. Обнаружено, что при толщинах пленок, превышающих ~ 20 nm, они имеют специфическую структуру (морфологию) обусловленную процессом самоорганизации. Дана их интерпретация, выявлен основной механизм, отвечающий за процессы самоорганизации — дипольное взаимодействие между кластерами напыляемого каталитического металла.

PACS: 68.00.00, 87.17.Pq.

Проблемы создания эффективных топливных элементов (ТЭ) к настоящему времени составляют целую отрасль знания [1]. Мембрана с ионной проводимостью и каталитические слои являются обязательными структурными единицами любого топливного элемента. Протон-проводящий мембранный материал типа Nafion является основным промышленно освоенным и широко поставляемым материалом. Платина, несмотря на непрекращающиеся усилия заменить ее в катализаторах, также остается основным и пока незаменимым компонентом каталитических слоев. Поэтому вопросы оптимального сопряжения платины и мембранного материала являются крайне существенными для создания эффективных ТЭ.

Одна из конкретных проблем состоит в том, что протоны от слоя катализатора должны с минимальным затруднением доходить до протонпроводящей мембраны. Естественно попытаться нанести каталитический слой непосредственно на мембрану. Однако ни в наших экспериментах, ни в известных нам экспериментах других авторов прямое нанесение платины на мембрану Nafion не оказалось эффективным

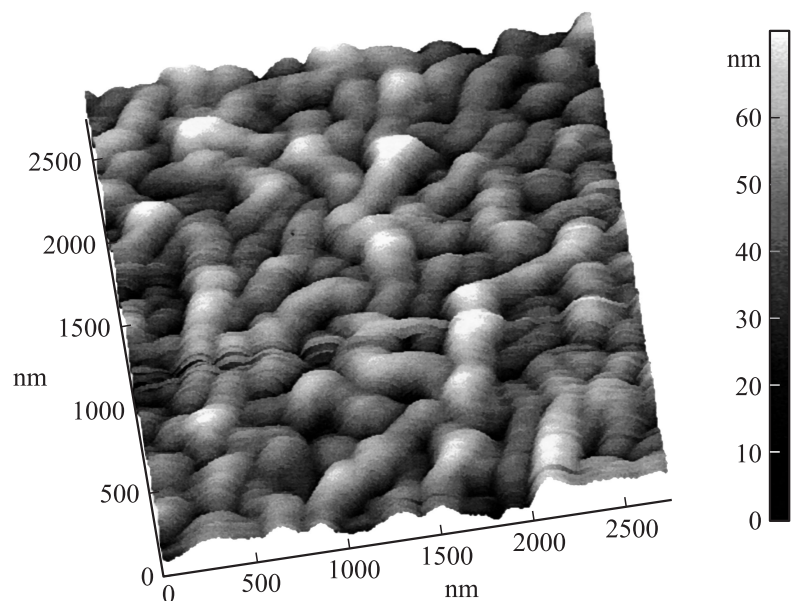


Рис. 1. Рельеф платиновой пленки, напыленной на мембранный материал Nafion 115. Средняя толщина пленки Pt — 45 nm.

для создания ТЭ. Это явилось стимулом для изучения особенностей нанесения платины на мембранный материал Nafion.

В наших экспериментах нанесение платины осуществлялось методом лазерного напыления (метод скрещенных пучков) при рабочем давлении в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Нами было установлено, что нанесенные таким способом на Nafion пленки платины обладают характерной структурой (морфологией). Изучение этой структуры и механизма ее возникновения и составило предмет данной работы.

Исследование структуры пленок осуществлялось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе „Смена“ (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме.

Специфическая морфология слоя платины, слой на поверхности Nafion, хорошо видна на рис. 1. Следует сразу сказать, что подобная структура не наблюдалась при толщинах пленки менее 15 nm. При

больших толщинах платины, нанесенной на Nafion (типично 50–60 nm), подобный рельеф возникал во всех проведенных экспериментах.

Отличительными чертами структуры, показанной на рис. 1, является присутствие удлиненных образований, близких между собой по толщине и длине, достаточно беспорядочно пересекающих друг друга. В силу плоскости пленки можно полагать, что удлиненные образования заканчиваются в местах кажущегося пересечения. Как правило, отсутствуют точки ветвления таких удлиненных образований. При более внимательном рассмотрении можно различить, что сами удлиненные образования не имеют постоянной толщины, а представляют собой сросшиеся сферические частицы. Такое специфическое строение пленок не может быть случайным; скорее всего, это свидетельствует о том, что наблюдаемая поверхностная структура образовалась в результате процессов самоорганизации, протекающих при формировании пленки.

Для проверки того, не является ли причиной обнаруженной структуры лазерный способ нанесения, контрольные пленки платины наносились в тех же условиях на поверхность (111) монокристаллического кремния КДБ. Оказалось, что на поверхности кремния ни при каких толщинах слоя платины структура пленок, подобная изображенной на рис. 1, не проявлялась.

Нами также была проверена гипотеза того, что специфическая морфология пленок платины является повторением морфологии поверхности мембраны Nafion. Типичный рельеф исходной пленки Nafion показан на рис. 2. Хорошо видно, что в исходном рельефе совершенно отсутствует специфический структурный мотив, наблюдающийся на поверхности платиновой пленки.

Фундаментальной причиной, приводящей к различному строению пленок платины на кремнии и Nafion, по нашему мнению, является, в первую очередь, различие в энергии связи атомов платины с материалом подложки. Очевидно, что адгезия платины на поверхности полимерной мембраны, представляющей собой разновидность тефлона, существенно слабее, чем на кремнии. Это будет приводить к существенно большей подвижности атомов платины на поверхности полимерной мембраны. Вторая причина, которая в конечном итоге влияет на рельеф так же, как вышеуказанная, состоит в том, что теплопроводность кремния существенно выше, чем у Nafion.

Для сравнения: при взаимодействии эрозионной плазмы с поверхностью кремния часть кинетической энергии, которой обладают ионы,

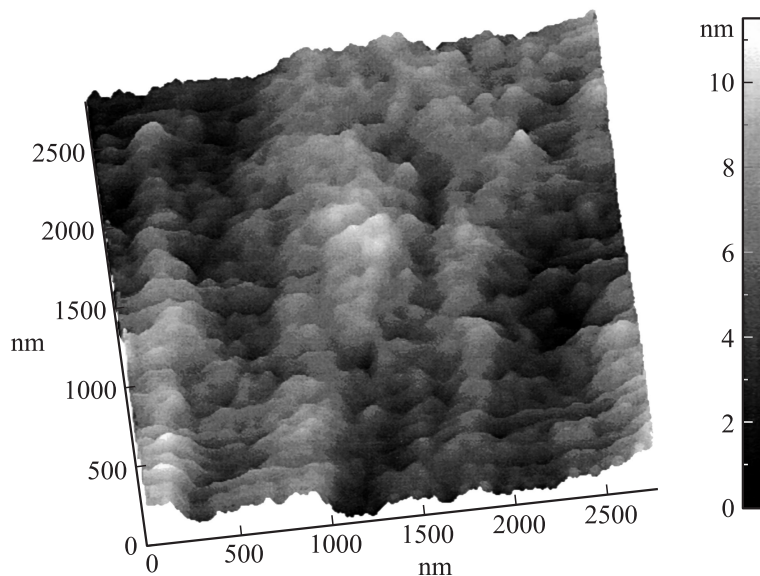


Рис. 2. Рельеф исходной пленки Nafion 115.

атомы или кластеры из атомов платины, достигающие поверхности подложки, переходит в тепловую и отводится в объем кристаллической кремниевой подложки (в силу ее достаточно хорошей теплопроводности). В результате подвижность атомов по поверхности кремния остается незначительной, синтезируется сплошная, очень мелкодисперсная пленка.

В случае же мембраны Nafion кинетическая энергия ионов или атомов платины переходит в тепловую энергию, которая сохраняется в приповерхностном слое Nafion–платина и еще больше увеличивает и без того высокую подвижность атомов платины на поверхности мембраны. Возможно, некоторую роль в избыточной подвижности атомов платины может играть и газовыделение (паров воды) из материала подложки. Известно, что Nafion содержит довольно много воды в разной степени связанности. Суммарно эти причины должны приводить к слабой связанности атомов напыляемой платины и подложки, и к образованию на самых ранних этапах роста достаточно крупных кластеров (зародышей островковой пленки).

Дополнительно, слабая связь напыляемого материала и подложки должна сказываться не только на способности отдельных атомов к активной диффузии по поверхности, но и к подвижности относительно крупных зародышей. Такое поведение (скольжение зародышей) известно и рассматривается в теории образования пленок [2].

Образование специфической структуры поверхности, наблюдавшейся в нашем эксперименте, должно обеспечиваться отдельным механизмом. Как указывалось, внешний вид рельефа позволяет предположить, что удлиненные структуры образовались при слиянии крупных сферических зародышей (кластеров). Само по себе образование крупных сферических кластеров — энергетически выгодный процесс, так как он уменьшает поверхностную энергию, поэтому при достаточной подвижности напыляемых атомов тенденция к образованию таких сферических кластеров должна проявляться.

Образование удлиненных образований из сферических кластеров, по-видимому, имеет в основе другой механизм. С ростом размера сферического кластера пропорционально его диаметру растет его электрическая поляризуемость. Если, как мы предположили, форма кластера близка к сферической, то связь его с подложкой остается слабой, кластер может сохранять способность передвигаться по плоскости. В системе, где происходит напыление, существует множество возможных причин возникновения нескомпенсированного заряда на каком-то из кластеров. Тогда близко расположенные кластеры должны поляризоваться и по диполь-дипольному механизму между кластерами должна возникнуть сила притяжения. Слабо связанные с подложкой кластеры должны притягиваться и агломерировать.

Интересно, что очевидное предположение диполь-дипольного механизма взаимодействия между кластерами без дальнейших дополнительных предположений позволяет объяснить основную особенность морфологии пленок. Из данных эксперимента видно, что кластеры не образуют единого образования большей площади, а выстраиваются в удлиненные элементы. Причина этого, по нашему мнению, также в диполь-дипольном характере взаимодействия.

Допустим, случайно образовался структурный элемент из двух или более сферических кластеров. Как известно, электрическое поле диполя, в том числе диполя индуцированного, сконцентрировано вблизи его концов. Следовательно, подвижный кластер будет притянут к торцу удлиненного кластера, и тот не просто увеличивается, а удлиняется!

По тем же причинам практически не наблюдаются точки ветвления — у диполя отсутствует поле в области между полюсами. Это должно привести к тому, что кластеры не будут притягиваться и встраиваться в середину удлиненного элемента, а будут лишь наращивать его по краям.

При этом специфические свойства Nafion как подложки, по-видимому, заключаются не только в том, что этот материал обладает плохой теплопроводностью и, возможно, газовыделением при напылении на него высокоэнергетичных атомов. Дополнительным существенным фактором является то, что Nafion, являясь протонным проводником, в то же время является изолятором по электронам. Это должно приводить к длительному сохранению заряженного состояния кластеров и усиливать проявления кулоновских взаимодействий.

Возвращаясь к проблеме нанесения платины на Nafion для целей создания топливных элементов, можно заметить, что все обсуждавшиеся механизмы способствуют самоорганизации первично напыленной платины и должны приводить к укрупнению кластеров, уменьшению их удельной поверхности, и, следовательно, к понижению удельной каталитической активности напыляемой платины. Тем самым дано объяснение малой каталитической активности платины, напыляемой непосредственно на протон-проводящие мембраны типа Nafion.

Исследования проводились при поддержке Национальной инновационной компании „Новые энергетические проекты“.

Список литературы

- [1] *James Larminie, Andrew Dicks „Fuel Cell System explained“ // John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.*
- [2] *Кужушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.*