

УДК 621.793:539.234:539.534.9

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

© 2019 г. В. В. Поплавский¹, *, А. В. Дорожко¹, В. В. Углов²

¹Белорусский государственный технологический университет, 220006 Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

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

Поступила в редакцию 26.11.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 22.02.2019 г.

Сформированы каталитические слои на поверхности углеродных носителей катализаторов Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельного металла гадолиния (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. Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением растровой электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. В результате ионного перемешивания всех компонентов получены многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение металлов, платина, гадолиний, углеродные носители, каталитические слои.

DOI: 10.1134/S0207352819100160

ВВЕДЕНИЕ

Одним из практических применений ионной имплантации и других ионно-лучевых методов легирования поверхности является формирование каталитических слоев посредством внедрения активных металлов [1–4]. В частности, представляется целесообразным ионно-лучевое формирование активных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики — электрокатализаторов топливных элементов. Перспективными для обеспечения резервного и автономного электропитания являются низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом. Основное препятствие на пути их широкомасштабного использования — пока еще высокая стоимость по сравнению с традиционными источниками тока. Причем стоимость электрокатализаторов составляет более 55% стоимости самого топливного элемента. Наиболее разработаны элементы, в качестве топлива которых используется водород. В последнее время интенсивно ведутся исследования по созданию

топливных элементов прямого окисления одноатомных спиртов — метанола и этанола (DMFC — Direct Methanol Fuel Cell; DEFC — Direct Ethanol Fuel Cell). Применение органических топлив вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива.

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 том числе редкоземельные металлы, что обусловлено механизмом окисления топлива. Процесс электрохимического окисления спиртов является многостадийным и включает следующие основные стадии: электрохимическую адсорбцию молекул спирта, их разложение путем последовательного дегидрирования в адсорбированном состоянии, образование адсорбированных молекул оксида углерода CO_{ads} и их последующее удаление при взаимодействии с хемосорбированными мо-

лекулами воды либо с группами OH_{ads} [5–8]. Причем процесс окисления этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является более сложным в сравнении с окислением метанола CH_3OH из-за необходимости обеспечения разрыва химической связи $\text{C}-\text{C}$ [9]. Предполагается, что разложение адсорбированных на электродкатализаторе молекул с образованием ионов водорода, электронов и адсорбированного CO_{ads} эффективно катализируется платиной. Но для окисления образующихся на промежуточной стадии и блокирующих поверхность адсорбированных молекул CO_{ads} , а также $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$ до CO_2 электродкатализатор должен обеспечивать также адсорбцию из раствора кислородсодержащих частиц, источником которых является вода [9, 10]. Поэтому катализатор электрохимического окисления метанола либо этанола наряду с платиной должен содержать компонент, являющийся промотором активации воды [10–13]. Исследуются добавки различных металлов (Ru , Sn и др., их бинарные и тройные системы с платиной), способствующих повышению активности катализаторов [14, 15]. В том числе широко исследуются композиции платины с редкоземельными металлами, роль которых заключается в активации процесса окисления адсорбированных промежуточных продуктов реакции до CO_2 и их удаления с поверхности электродкатализатора [16–19].

Сложность электродкаталитического процесса окисления этанола и метанола, а также высокая стоимость металлов платиновой группы выдвигают требования поиска новых методов формирования и оптимизации состава каталитических слоев, в том числе с использованием вакуумных методов нанесения металлов. Выполненными нами исследованиями [20–24] показано, что при ионно-ассистируемом осаждении активных металлов как на металлические (Al , Ti , Ta), так и на углеродные (стеклоуглерод) подложки с гладкой поверхностью образуются многокомпонентные аморфные поверхностные слои толщиной менее 100 нм, обладающие достаточно высокой активностью в процессах электрохимического окисления метанола и этанола. Достигнута также активность электродкатализаторов при ионно-ассистируемом осаждении платины, а также олова и платины, церия и других редкоземельных металлов в дополнение к платине на специальные углеродные носители [25–28]. В сравнении с традиционными многостадийными методами приготовления катализаторов, основанными на пропитке носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановлении до металлического состояния, многократной отмывке от примесей, сушке и т.д., формирование активной поверхности электродкатализаторов посредством ионно-лучевой обработки позволяет получать каталитические слои в один, два приема.

Целью данной работы явилось исследование микроструктуры и состава каталитических слоев,

формируемых на углеродных носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины – основного каталитического металла и гадолиния 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.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование исследуемых каталитических слоев осуществлялось с целью получения электродкатализаторов окисления метанола и этанола на основе специальных углеродных материалов Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray) и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (AVCarb) – носителей катализаторов, предназначенных для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Основой носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 являются нити полиакрилонитрила, который подвергается термоокислительной стабилизации и последующей карбонизации. Номинальная толщина AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 составляет 175 мкм, Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T – 190 мкм. Поверхность носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T гидрофобизирована политетрафторэтиленом, носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 не гидрофобизирован. Предварительную подготовку модифицируемой поверхности образцов углеродных носителей не осуществляли.

Каталитические слои формировали в процессе поочередного ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) гадолиния 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 ионами того же металла проводили в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 5 кВ. Плотность ионного тока составляла ~ 10 мкА/см². В рабочей камере поддерживался вакуум $\sim 10^{-2}$ Па.

Микроструктура и состав получаемых поверхностных слоев исследованы с применением растровой электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа, рентгеновского флуоресцентного ана-

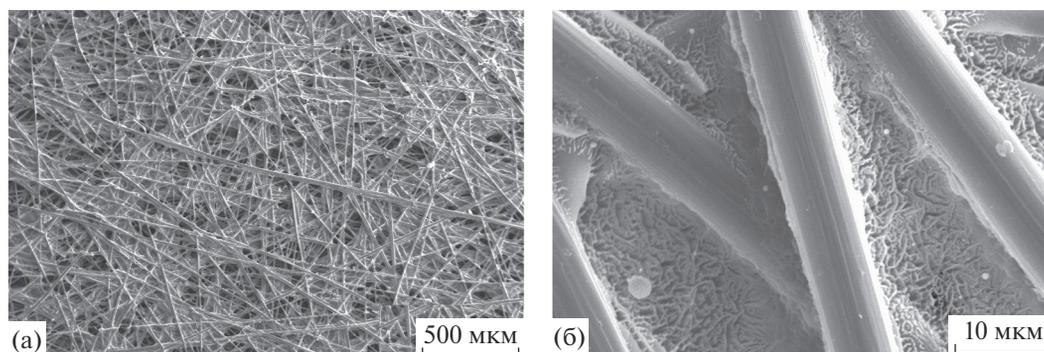


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности электрокатализатора на основе носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с каталитическим слоем, сформированным в процессе ионно-ассистированного осаждения гадолиния и платины, полученные при различной кратности увеличения: а – $\times 100$, б – $\times 5000$.

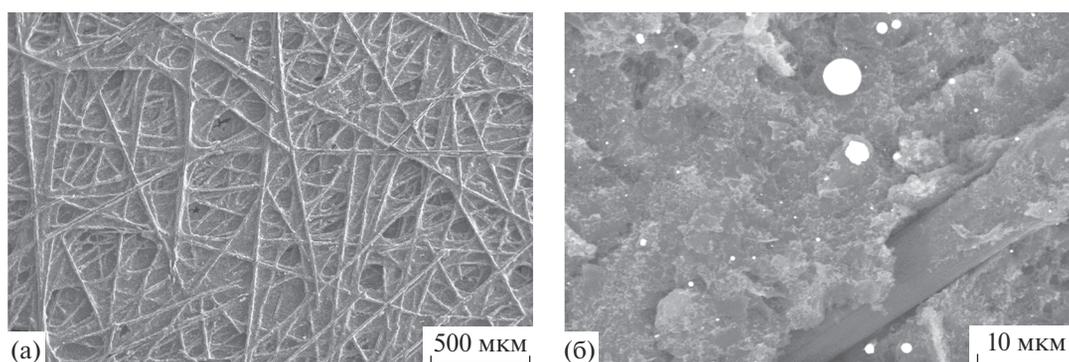


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности электрокатализатора на основе носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с каталитическим слоем, сформированным в процессе ионно-ассистированного осаждения гадолиния и платины, полученные при различной кратности увеличения: а – $\times 100$, б – $\times 5000$.

лиза и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния.

Электронно-микроскопические исследования слоев проведены совместно с электронно-зондовым микроанализом с дисперсией по энергии квантов характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами элементов, входящих в состав анализируемого слоя. Исследования выполнены с применением электронного микроскопа JSM-5610LV и спектрометра EDX JED-2201 (JEOL), а также микроскопа LEO 1455 VP (Cambridge Instruments) в сочетании со спектрометром AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Проанализировано также распределение элементов по поверхности исследуемых слоев. Энергия электронов, сканирующих поверхность материалов, составляла 20 кэВ.

Рентгеновский флуоресцентный анализ с дисперсией характеристического рентгеновского излучения атомов по длине волн проведен с помощью спектрометра PANalytical Axios. В качестве излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию, использовано рентгеновское излучение родия, в качестве монохроматора – анализа-

тора регистрируемого рентгеновского излучения – кристалл LiF(200).

Состав слоев изучен также методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). Измерены спектры рассеяния ионов ^4He при их начальной энергии $E_0 = 1.5$ МэВ. Спектры снимали 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно исследованиям методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), структура носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 различна (рис. 1, 2). Морфология поверхности носителей при формировании на них каталитических слоев не изменяется.

Исследование полученных слоев методом электронно-зондового энергодисперсионного ана-

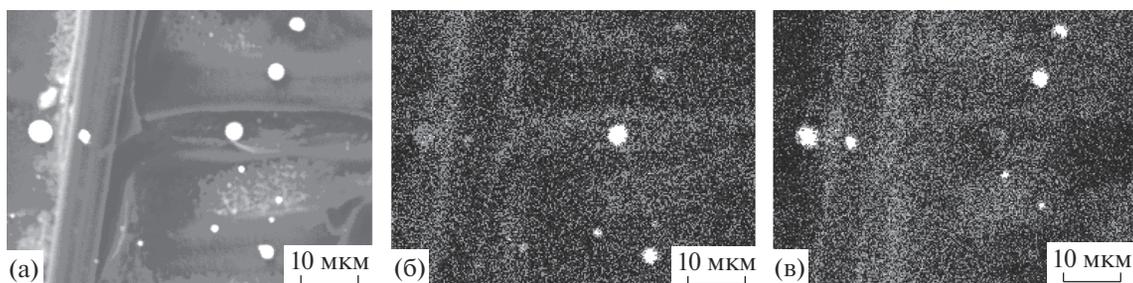


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности электрокатализатора на основе носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с каталитическим слоем, сформированным в процессе ионно-ассистированного осаждения гадолиния и платины (а) и карты распределения гадолиния (б) и платины (в) по поверхности (по данным энергодисперсионного микроанализа).

лиза 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 (рис. 3–6). На поверхности имеются включения металлов размером порядка нескольких микрометров, которые обусловлены осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. Наличие капельных образований, чаще всего, 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. Однако при этом происходит разделение ионизированной и нейтральной фракций, что не позволяет реализовать используемый режим ионно-ассистированного осаждения для получения каталитических слоев.

Представление о примерном количественном составе слоев дают данные табл. 1, в которой при-

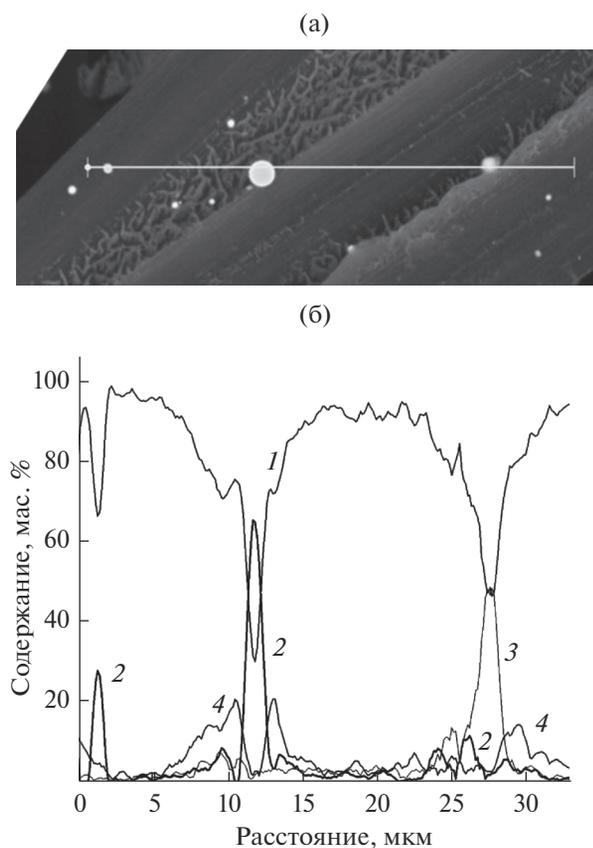


Рис. 4. Распределение углерода (1), платины (2), гадолиния (3) и фтора (4) вдоль линии сканирования поверхности электрокатализатора на основе носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T с каталитическим слоем (а), сформированным в процессе ионно-ассистированного осаждения гадолиния и платины (по данным энергодисперсионного микроанализа) (б).

Таблица 1. Содержание элементов в составе анализируемых слоев (по данным энергодисперсионного анализа)

Образец	Содержание элементов, ат. %			
	C	F	Pt	Gd
Toray (A)	68.52	31.48	–	–
Pt/Toray (A)	80.28	19.35	0.37	–
Pt/Toray (Pt)	69.27	1.79	28.94	–
Gd, Pt/Toray (A)	78.90	19.87	0.38	0.65
Gd, Pt/Toray (Gd)	72.77	4.15	0.24	22.84
Gd, Pt/Toray (Pt)	82.97	–	16.46	0.57
Pt/AVCarb (A)	98.79	–	1.21	–
Pt/AVCarb (Pt)	76.72	–	23.28	–
Gd, Pt/AVCarb (A)	96.68	–	0.73	2.59
Gd, Pt/AVCarb (Gd)	73.77	–	–	26.23
Gd, Pt/AVCarb (Pt)	88.26	–	11.14	–

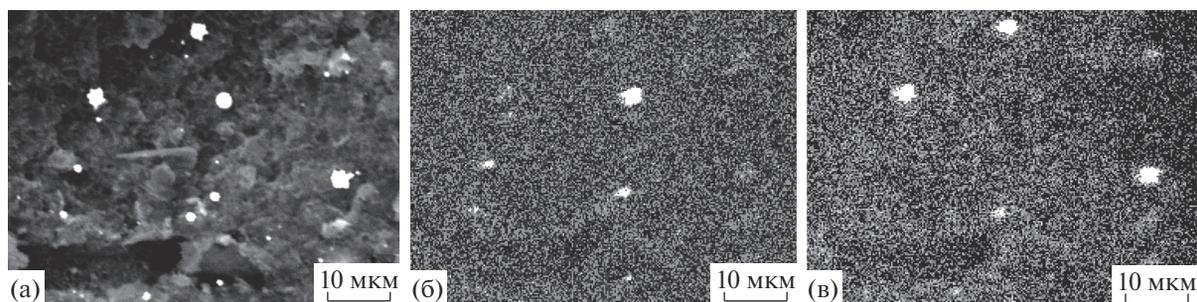


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности электрокатализатора на основе носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с каталитическим слоем, сформированным в процессе ионно-ассистируемого осаждения гадолиния и платины (а) и карты распределения гадолиния (б) и платины (в) по поверхности (по данным энергодисперсионного микроанализа).

ведены результаты измерения содержания элементов (без учета кислорода) в составе исследуемых образцов, полученные с применением энергодисперсионного анализа. Изучен состав образцов с поверхностными слоями, полученными осаждением одного металла – платины (Pt) и поочередным осаждением гадолиния и платины (Gd, Pt) на носители Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray) и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (AVCarb) соответственно. Представлены результаты анализа среднего состава по поверхности (А), полученные с площади образцов при кратности увеличения $\times 100$, а также состава участков образцов, на которых расположены капельные образования металлов: гадолиния (Gd) или платины (Pt).

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.

Данные, полученные методом рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией излучения по длинам волн, подтверждают элементный состав исследуемых образцов. На рис. 7 представлены два участка спектра рентгеновской флуоресценции атомов элементов, входящих в состав каталитического слоя, сформированного ионно-ассистируемым осаждением металлов на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50. Аналогичный спектр получен и при исследовании электрокатализатора на основе носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T. В спектрах флуоресценции регистрируются спектральные линии *L*-серии, а также *M*-серии характеристического рентгеновского излучения атомов и платины и гадолиния. Наблюдаются линии K_{α} -излучения атомов фтора и кислорода, а также линии отраженного излучения атомов родия, которое использовали в качестве возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию.

Информация о составе исследуемых каталитических слоев получена также с применением спектрометрии резерфордского рассеяния. На рис. 8 приведены спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных осаждением: платины на носители AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T; гадолиния и платины на но-

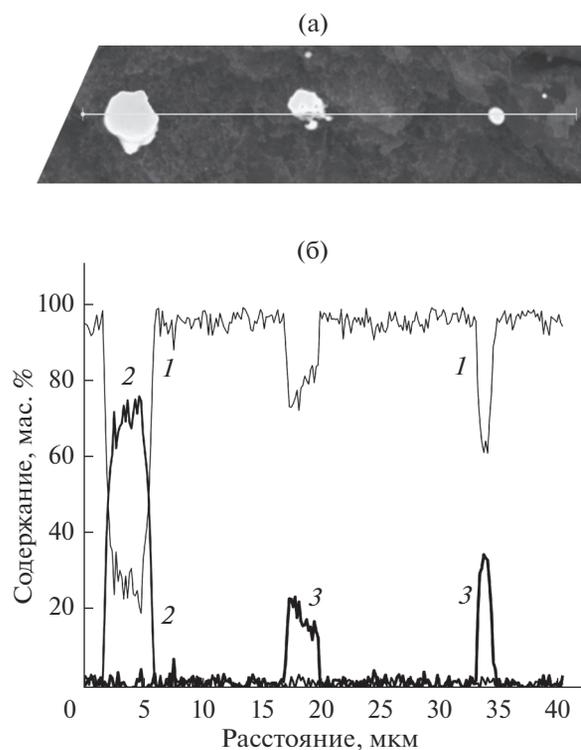


Рис. 6. Распределение углерода (1), платины (2) и гадолиния (3) вдоль линии сканирования поверхности электрокатализатора на основе носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с каталитическим слоем (а), сформированным в процессе ионно-ассистируемого осаждения гадолиния и платины (по данным энергодисперсионного микроанализа) (б).

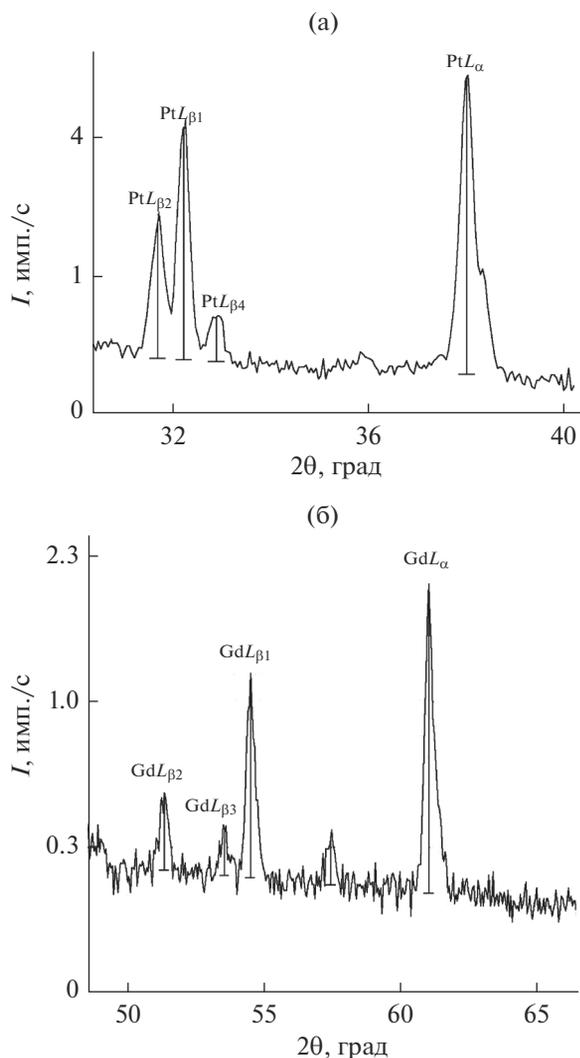


Рис. 7. Участки спектра рентгеновской флуоресценции элементов, входящих в состав электрокатализатора на основе носителя AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 с каталитическим слоем, сформированным в процессе ионно-ассистированного осаждения гадолиния и платины, в интервале 2θ : а – 30° – 40° ; б – 50° – 65° .

сители AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, 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.

Следует принять во внимание, что корректная количественная обработка спектров резерфордского обратного рассеяния исследуемых образцов затруднена вследствие нерегулярной пористой

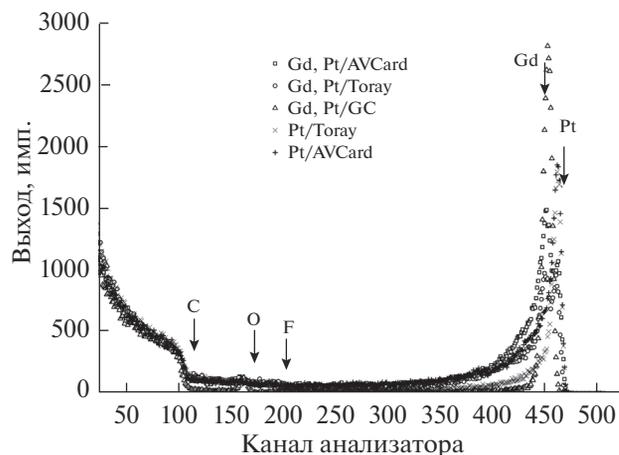


Рис. 8. Спектры резерфордского рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав каталитических слоев, сформированных осаждением: гадолиния и платины на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (квадраты); гадолиния и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (кружки); гадолиния и платины на стеклоуглерод (треугольники); платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (\times); платины на носитель AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (+).

структуры носителей Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50.

В табл. 2 представлены результаты оценочных расчетов содержания атомов элементов в составе анализируемых слоев, полученные при обработке спектров. В колонке Σ приведены значения суммарного содержания атомов в анализируемом слое, определяющие толщину слоя в атомах на квадратный сантиметр. Приведены также значения концентрации C_{max} осажденных металлов в максимуме распределения, расположенном вблизи поверхности.

Результаты обработки спектров показывают, что содержание атомов каждого из осажденных металлов в формируемых слоях составляет примерно $(1.2\text{--}2.4) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. 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 носителях Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T и AVCarb® Carbon Fiber Paper P50, в 2.5–3 раза больше толщины слоя, сформированного на стеклоуглероде. Атомы гадолиния – металла, осажденного первым, находятся на несколько большем расстоянии от поверхности. Имеет также место частичное распыление первого осажденного металла.

Определение фазового состава формируемых в используемом режиме ионно-ассистированного осаждения слоев затруднено в силу их аморфной

Таблица 2. Содержание атомов элементов в составе анализируемых слоев (по данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния)

Образец	Содержание атомов элементов, см ⁻²						C _{max} , ат. %	
	C	O	F	Pt	Gd	Σ	Pt	Gd
Pt/Toray	1.93 × 10 ¹⁸	2.11 × 10 ¹⁷	1.26 × 10 ¹⁷	1.19 × 10 ¹⁶	—	2.28 × 10 ¹⁸	6.0	—
Gd, Pt/Toray	2.34 × 10 ¹⁸	2.82 × 10 ¹⁷	1.79 × 10 ¹⁷	1.68 × 10 ¹⁶	1.55 × 10 ¹⁶	2.83 × 10 ¹⁸	3.2	3.1
Pt/AVCarb	2.59 × 10 ¹⁸	2.65 × 10 ¹⁷	—	2.10 × 10 ¹⁶	—	2.88 × 10 ¹⁸	6.6	—
Gd, Pt/AVCarb	2.06 × 10 ¹⁸	2.45 × 10 ¹⁷	—	2.41 × 10 ¹⁶	2.29 × 10 ¹⁶	2.35 × 10 ¹⁸	4.0	6.0
Gd, Pt/GC	0.85 × 10 ¹⁸	0.60 × 10 ¹⁷	—	1.45 × 10 ¹⁶		0.92 × 10 ¹⁸	15.0	

структуры [22, 23] и малой толщины. Исследованиями с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, выполненными на модельном углеродном материале с гладкой поверхностью (стеклоуглероде) установлено [23], что в получаемых при ионно-ассистированном осаждении платины в аналогичных условиях слоях атомы металла, углерода и кислорода находятся в нескольких различных валентных состояниях. Идентифицированы металлическое состояние платины, платина с хемосорбированным кислородом, платина в составе оксида PtO и в более высокой степени окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитические слои получены на поверхности специальных углеродных 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. Слои сформированы методом ионно-ассистированного осаждения основного каталитического металла (платины) и редкоземельного металла (гадолиния) в качестве добавки, способствующей повышению активности в процессе окисления органического топлива, из плазмы вакуумного дугового разряда импульсного ионного источника. Использован режим, в котором металл вводится в формируемый каталитический слой на наноразмерном уровне в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами осаждаемого металла. Установлено, что при таком режиме осаждения имеет место ионное перемешивание всех компонентов и формируются многокомпонентные слои, содержащие атомы осаждаемых металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода.

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 восстановлении до металлического состояния, многократной отмывке от примесей, сушке и т.д.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf C.K., Spiegel R., Zucholl K. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 19/20. P. 1030.
2. Poplavskij V.V. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 28. P. 534.
3. Wolf C.K. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 46. P. 369.
4. Komarov F.F., Poplavskij V.V. // Radiat. Effects. 1988. V. 106. P. 1.
5. Iwasita T., Vielstich W. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 201. P. 403.
6. Iwasita T. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 3663.
7. Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 467. P. 132.
8. Lei H.-W., Suh S., Gurau B. et al. // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 2913.
9. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Int. Scie. J. Alternative Energy and Ecology. 2010. V. 87. № 7. P. 86.
10. Watanabe M., Motoo S. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 60. P. 259.

11. *Watanabe M., Uchida M., Motoo S.* // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 229. P. 395.
12. *Mukerjee S., Urian R.C.* // Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 3219.
13. *Pereira L.G., Paganin V.A., Ticianelli E.A.* // Electrochimica Acta. 2008. V. 54. P. 1992.
14. *Xiaowei Teng.* Anodic Catalyst Design for the Ethanol Oxidation Fuel Cell Reactions. <http://www.forma-tex.info/energymaterialsbook/book/473-484.pdf>.
15. *Hariyanto, Purwanto W.W., W-Soemantojo R., Stim-ming U.* // J. Chem. and Natural Resources Engineering, FKKKSA, Universiti Teknologi Malaysia. 2007. V. 2. P. 47
16. *Wang Y., Tabet-Aoul A., Gougis, Mohamedi M.* // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 904.
17. *Liu J., Liu C.T., Zhao L., Wang Z.B.* // J. Nanomaterials. 2015. V. 2015, Article ID 963173. P. 8.
18. *Corradini P.G., Antolini E., Perez J.* // J. Power Sources. 2014. V. 251. P. 402.
19. *Yang Y., Zhang Z., Hu Z.* // J. Rare Earths. 2011. V. 29. P. 58.
20. *Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 33.
21. *Поплавский В.В., Мищенко Т.С., Матыс В.Г.* // ЖТФ. 2010. Т. 2. С. 138.
22. *Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 9. С. 45.
23. *Поплавский В.В., Дорожко А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 4. С. 9.
24. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г.* // Изв. высш. учебн. заведений. Физика. 2014. Т. 57. № 10/3. С. 216.
25. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 52.
26. *Поплавский В.В., Дорожко А.В., Матыс В.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 60.
27. *Poplavsky V.V. et al.* // Acta Physica Polonica A. 2017. V. 132. № 2. P. 278.
28. *Poplavsky V.V., Dorozhko A.V., Matys V.G.* // 232nd ECS Meeting, National Harbor, MD, USA, October 1–5, 2017. Paper_104250_manuscript_23916_0.pdf.

Composition of Catalytic Layers Prepared by Ion Beam Assisted Deposition of Platinum and Gadolinium on Carbon Fiber Catalyst Carriers

V. V. Poplavsky, A. V. Dorozhko, V. V. Uglov

Catalytic layers were prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) of active metal – platinum and rare earth metal – ytterbium as activating additive on the carbon based Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T and AV-Carb[®] Carbon Fiber Paper P50 catalyst carriers with aims of preparation of electrocatalysts for direct alcohol fuel cells (DMFC, DEFC) with polymer electrolyte membrane. Formation of layers in IBAD mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitating layer with the substrate by accelerated ions of the same metal, was carried out. Deposition of metal and mixing of the deposited layer with the substrate surface by accelerated ($U = 5$ kV) ions of the same metal have been carried in the experimental unit, respectively, from neutral fraction of metal vapor and ionized plasma of vacuum pulsed electric arc. The study of morphology and composition of the layers was performed by scanning electron microscopy and electron probe microanalysis, X-ray fluorescence analysis and Rutherford backscattering spectrometry. As a result of ionic mixing of all components, multicomponent layers consisting of atoms of deposited metals, carbon catalyst carriers and oxygen as impurity are obtained.

Keywords: ion beam assisted deposition of metals, platinum, gadolinium, carbon fiber paper catalyst carriers, catalytic layers.