

УДК 621.793:539.234:539.534.9

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА NAFION ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. В. В. Поплавский^а *, О. Г. Бобрович^а, А. В. Дорожко^а, В. Г. Матыс^а

^аБелорусский государственный технологический университет,
Минск, 220006 Беларусь

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

Поступила в редакцию 16.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

Слои на поверхности полимерной мембраны Nafion, которая используется в качестве электролита низкотемпературных топливных элементов, формировали в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины как основного каталитического металла и одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в качестве активирующей добавки. Осаждение металла и перемешивание нанесенного слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 5$ кВ) ионами того же металла осуществляли в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции паров металла и ионизированной плазмы импульсного вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда. Состав формируемых слоев исследовали с применением растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Установлено, что полученные слои содержат атомы осажденных металлов, компоненты материала полимерной подложки, а также примесь кислорода. Их толщина составляет ~ 30 нм, содержание каждого из атомов осажденного металла в слоях $\sim n \times 10^{15}$ см $^{-2}$.

Ключевые слова: мембрана Nafion, ионно-ассистируемое осаждение, платина, редкоземельные металлы, энергодисперсионный микроанализ, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния.

DOI: 10.31857/S1028096022090163

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-плазменные технологии обеспечивают возможность формирования на поверхности материалов слоев, обладающих необходимыми как механическими, так и физико-химическими свойствами. Определенный интерес представляет ионно-плазменное модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в первую очередь составом поверхности. В частности, применяют ионно-лучевое введение примесей с целью формирования активных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики – электрокатализаторов топливных элементов [1–9].

Перспективны для обеспечения резервного и автономного электропитания низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом. Основным функциональным компонентом такого топливного элемента является мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей мембраны, контактирующих с ней каталитических слоев и диффузионных слоев из пористых материалов, через которые подаются топливо и окислитель, снимают ток и удаляют

продукты электрохимической реакции [10]. В качестве электролита топливного элемента используется полимерная мембрана, в частности мембрана Nafion, представляющая собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, которая обладает протонной проводимостью во влажном состоянии [11].

Наиболее разработаны элементы, в которых в качестве топлива используют 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 органического топлива вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива.

Электрохимическое окисление топлива идет в присутствии катализатора. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов топливных элементов используют платину. Для достижения высокой активности электрокатализаторов в реакциях окисления этанола и метанола в состав каталитических слоев вводят активирующую

щие добавки, в том числе редкоземельные металлы, что обусловлено механизмом окисления топлива. Многостадийный процесс окисления спиртов включает 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 молекулами воды либо с группами OH_{ads} [12–16]. Процесс окисления этанола более сложный в сравнении с окислением метанола из-за необходимости обеспечения разрыва химической связи C–C [16]. Предполагается, что разложение адсорбированных на электрокатализаторе 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} до CO_2 электрокатализатор должен обеспечивать также адсорбцию из раствора кислородсодержащих частиц, источником которых является вода. Поэтому катализатор электрохимического окисления метанола либо этанола наряду с платиной должен содержать компонент, являющийся промотором активности воды. В качестве таких компонентов исследуют добавки различных металлов (Ru, Sn и других, их бинарные и тройные системы с платиной) [14, 15], в том числе композиции платины с редкоземельными металлами [17, 18]. Металлы наносят на углеродные носители обычно в процессе осаждения из растворов их соединений и последующей термообработки.

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 ионно-лучевой обработки позволяет получить каталитические слои в один–два приема и значительно сократить расход благородного металла.

В [19] в процессе ионно-ассистируемого осаждения из плазмы вакуумного дугового разряда платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Yb, Ho) в качестве добавки, способствующей повышению активности, сформирована каталитически активная поверхность электрокатализаторов на основе специальных углеродных носителей AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, предназначенных для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Показано, что введение в формируемые слои наряду с платиной редкоземельного металла в качестве активирующей

добавки способствует удалению адсорбированных продуктов реакции на промежуточной стадии окисления топлива и чаще всего к существенному увеличению активности электрокатализаторов в реакции окисления спиртов. Отличительной особенностью полученных электрокатализаторов является их большая активность в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом, для которого необходимо обеспечить разрыв химической связи C–C.

Поверхности мембранного электролита также подвергаются модифицированию, в том числе ионно-плазменному [20]. Для повышения эффективности работы топливных элементов целесообразно наряду с формированием каталитических слоев на поверхности диффузионных слоев мембранно-электродных блоков получить аналогичные слои и на поверхностях мембранного электролита. В [21] получены и исследованы слои, сформированные на поверхности мембраны Nafion™ N115 ионно-ассистируемым осаждением каталитических металлов – платины и иридия.

Целью настоящей работы было изучение состава каталитических слоев, сформированных на поверхности полимерного мембранного электролита Nafion™ N115 в процессе ионного ассистируемого осаждения из плазмы, образующейся в парах металлов вакуумного дугового разряда, платины в качестве основного каталитического металла и одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в качестве активирующей добавки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ионно-лучевой обработке подвергали образцы мембраны Nafion™ N115 размером 50×50 мм и толщиной 127 мкм. Материал мембраны Nafion представляет собой фторуглеродный полимер PFSA (polyfluorinesulfonic acid) – сополимер тетрафторэтилена, содержащий функциональные сульфогруппы SO_3^- [11]. В отличие от гидрофобного политетрафторэтилена Teflon PTFE (polytetrafluoroethylene) Nafion является гидрофильным полимером и обладает во влажном состоянии катионной проводимостью. Перенос заряда в полимере происходит за счет переноса катионов между сульфогруппами. Из-за инертности своей фторуглеродной основы Nafion чрезвычайно устойчив к химическому воздействию, механически прочен и термически стабилен.

Образцы мембраны подвергали предварительной термохимической обработке, включающей кипячение в 3%-ном растворе перекиси водорода для удаления органических загрязнений и в 0.5 M H_2SO_4 для удаления примесей, содержащих металлы, чередующееся с кипячением и промывкой в деионизированной воде.

Слои сформированы в процессе поочередного ионно-ассистируемого осаждения платины и од-

ного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используют ионы осаждаемого металла. 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 [22]. Испарение осаждаемого металла и ионизация его атомов происходят в низковольтном вакуумном дуговом разряде между двумя электродами из осаждаемого металла при их периодическом соприкосновении. Контакт электродов осуществляется в результате возвратно-поступательного движения одного из них под действием электромеханического привода. Подложка для осаждения металлов находится под высоким отрицательным потенциалом, ускоряющим ионы металла из плазмы дугового разряда. Частота следования импульсов разряда 50 Гц. Для ускорения ассистирующих ионов использовали напряжение 5 кВ. Плотность ионного тока составляла ~ 5 мкА/см². В рабочей камере поддерживали вакуум $\sim 10^{-2}$ Па.

Морфологию и состав получаемых поверхностных слоев исследовали методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов совместно с энергодисперсионным микроанализом проведены с применением электронного микроскопа LEO1455VP и кремний-дрейфового спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Исследовали также распределение атомов элементов по поверхности исследуемых слоев. Энергия электронов, сканирующих поверхность, составляла 20 кэВ.

Рентгеновский флуоресцентный анализ каталитических слоев с дисперсией характеристического рентгеновского излучения по длинам волн проведен с использованием спектрометра PANalytical Axios (Нидерланды). В качестве излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию, использовано RhK_{α} -излучение, в качестве монохроматора-анализатора – кристалл LiF(200). Аналитическая камера спектрометра была заполнена гелием.

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

С применением энергодисперсионного микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния установлено, что в состав модифицированных поверхностных слоев входят компоненты мембраны Nafion™ N115 (фтор, углерод, сера), атомы осажденных металлов, а также примесь кислорода.

Морфология поверхности мембраны Nafion в процессе ионно-лучевой обработки практически не изменяется. В то же время при электронно-микроскопическом анализе имеет место деструкция, и даже разрушение мембраны под воздействием электронного луча. На фоне регулярной структуры исследуемой поверхности наблюдаются включения осажденных металлов размером около 1 мкм, обусловленные осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.

На рис. 1–4 представлены кривые распределения элементов, входящих в состав анализируе-

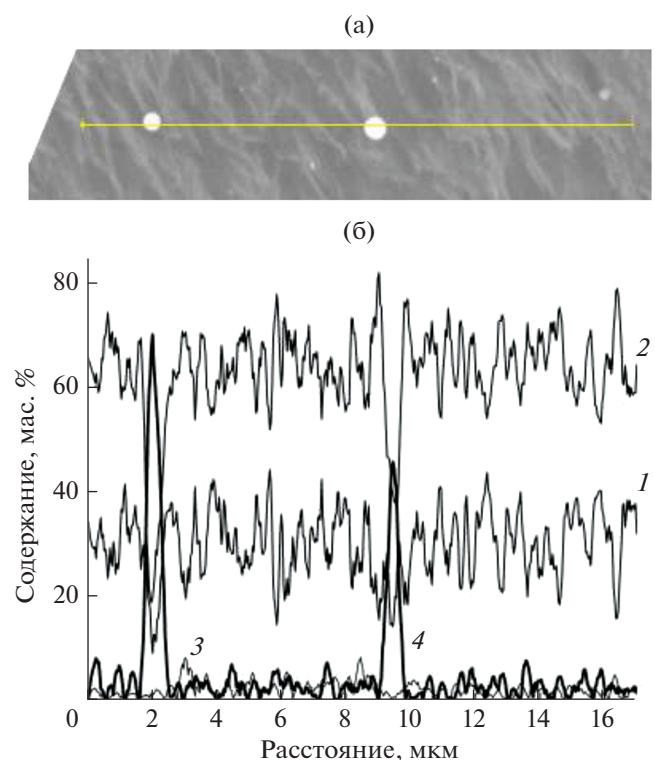


Рис. 1. РЭМ-изображение (а) и распределение С (1), F (2), S (3), Pt (4) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением платины (по данным энергодисперсионного микроанализа) [21].

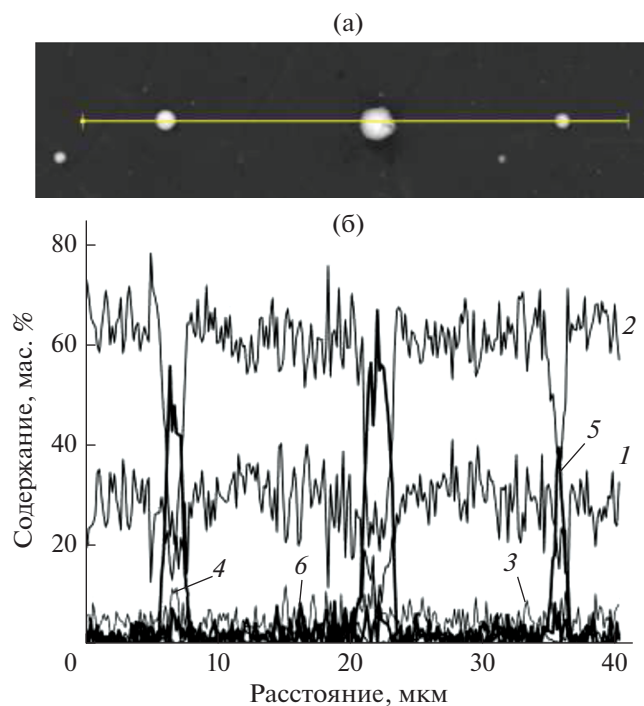


Рис. 2. РЭМ-изображение (а) и распределение С (1), F (2), S (3), O (4), Gd (5), Pt (6) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гадолиния и платины (по данным энергодисперсионного микроанализа).

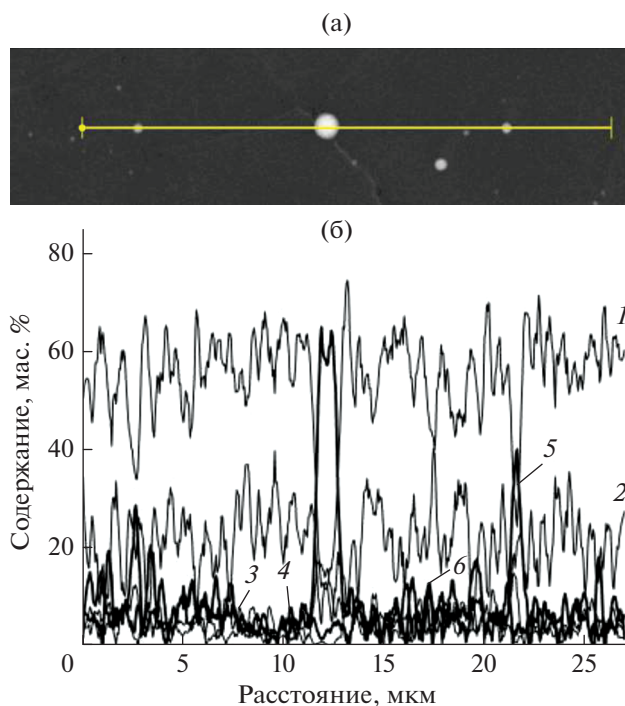


Рис. 3. РЭМ-изображение (а) и распределение F (1), C (2), S (3), O (4), Dy (5), Pt (6) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением платины и диспрозия (по данным энергодисперсионного микроанализа).

мых методом энергодисперсионного микроанализа слоев, вдоль соответствующих линий сканирования поверхности. Основное содержание приходится на компоненты мембраны Nafion™ N115 – фтор и углерод. Содержание серы, а также осажденных металлов на основной части поверхности, за исключением капельных образований, невелико – составляет несколько массовых процентов.

Более конкретные значения концентрации элементов получены при анализе спектров рентгеновской эмиссии, полученных в нескольких точках поверхности, пример которых приведен на рис. 5 и в табл. 1. Спектр 28 снят в точке, расположенной на основной части поверхности образца мембраны Nafion™ N115 со слоем, полученным осаждением гадолиния и платины, и отображает ее примерный элементный состав, в частности: Pt – 0.9, Gd – 1.3 мас. %. Аналогичны данные для образца с поверхностным слоем, полученным осаждением платины и диспрозия: Pt – 2.5, Dy – 3.6 мас. %. Составы областей вблизи капельных образований (спектры 29, 30) существенно различаются.

Данные, полученные методом рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией излучения по длинам волн (рис. 6), подтверждают эле-

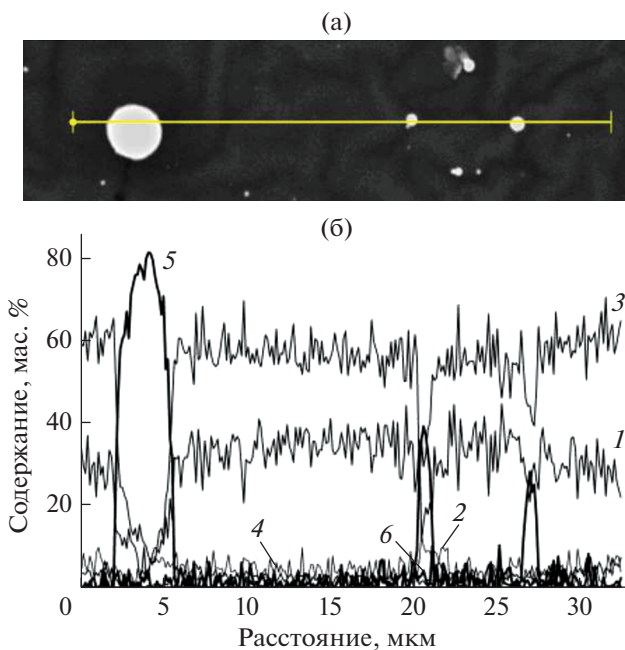


Рис. 4. РЭМ-изображение (а) и распределение C (1), O (2), F (3), S (4), Ho (5), Pt (6) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гольмия и платины (по данным энергодисперсионного микроанализа).

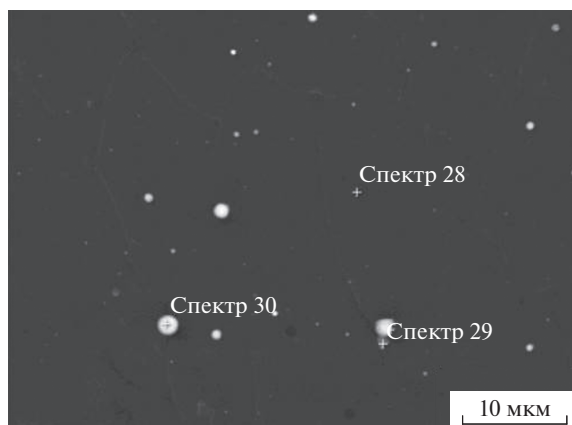


Рис. 5. РЭМ-изображение участка поверхности образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гадолиния и платины. Крестиками отмечены точки, в которых методом энергодисперсионного микроанализа получены спектры 28, 29 и 30 (табл. 1).

ментный состав поверхности исследуемых образцов. В спектрах флуоресценции регистрируются спектральные линии L - и M -серий характеристического рентгеновского излучения атомов платины, M -серии излучения атомов гадолиния, диспрозия и гольмия. Наблюдаются K -линии излучения атомов фтора, серы и кислорода, также линии отраженного излучения атомов родия, которое использовали в качестве возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию.

На рис. 7 представлены основные результаты исследований образцов методом спектрометрии резерфордского рассеяния. В спектрах наблюдаются сигналы, обусловленные рассеянием ионов ${}^4\text{He}$ на ядрах атомов всех элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности мембраны Nafion™ N115 в процессе ионно-ассистированного осаждения платины и редкоземельных металлов, что свидетельствует об ионном перемешивании всех компонентов слоя.

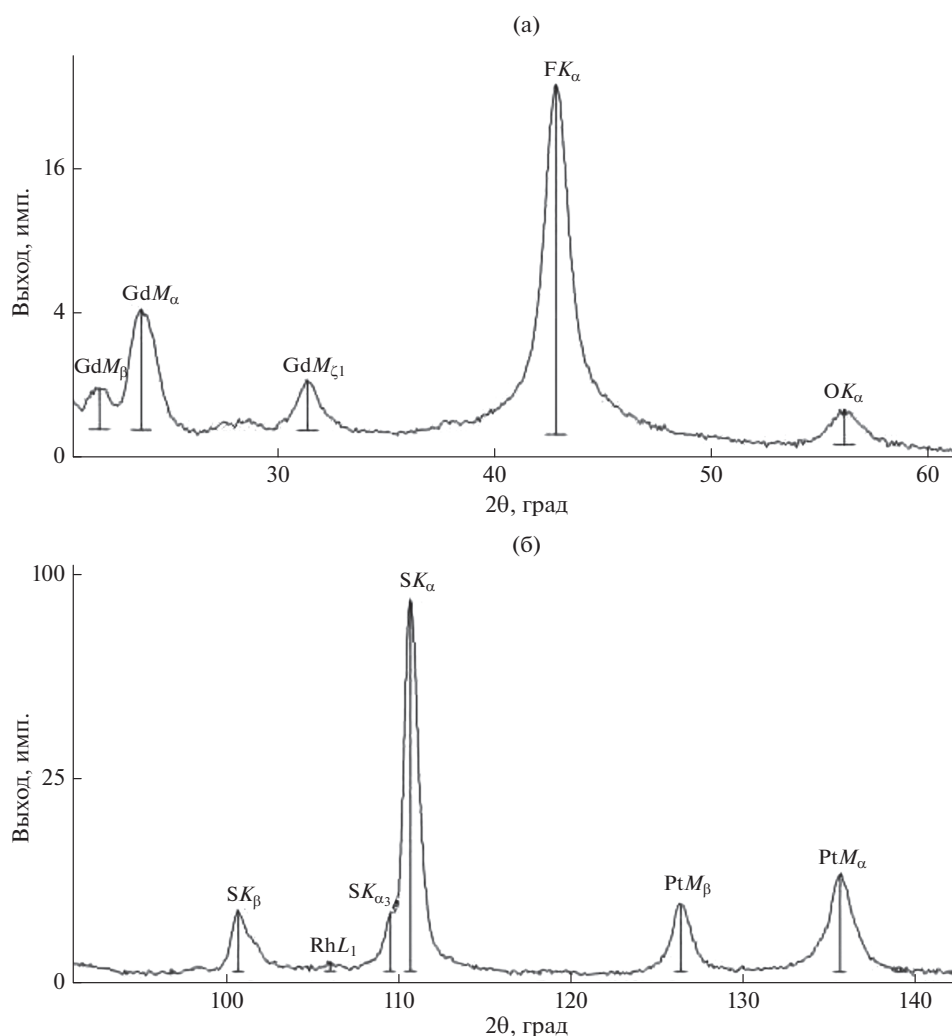


Рис. 6. Участок спектра рентгеновской флуоресценции элементов, входящих в состав образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гадолиния и платины, в интервале значений 2θ : а – 20° – 60° ; б – 90° – 140° .

Таблица 1. Содержание элементов в составе различных участков слоя, сформированного на поверхности мембраны Nafion™ N115 осаждением гадолиния и платины (рис. 5) (по данным энергодисперсионного анализа)

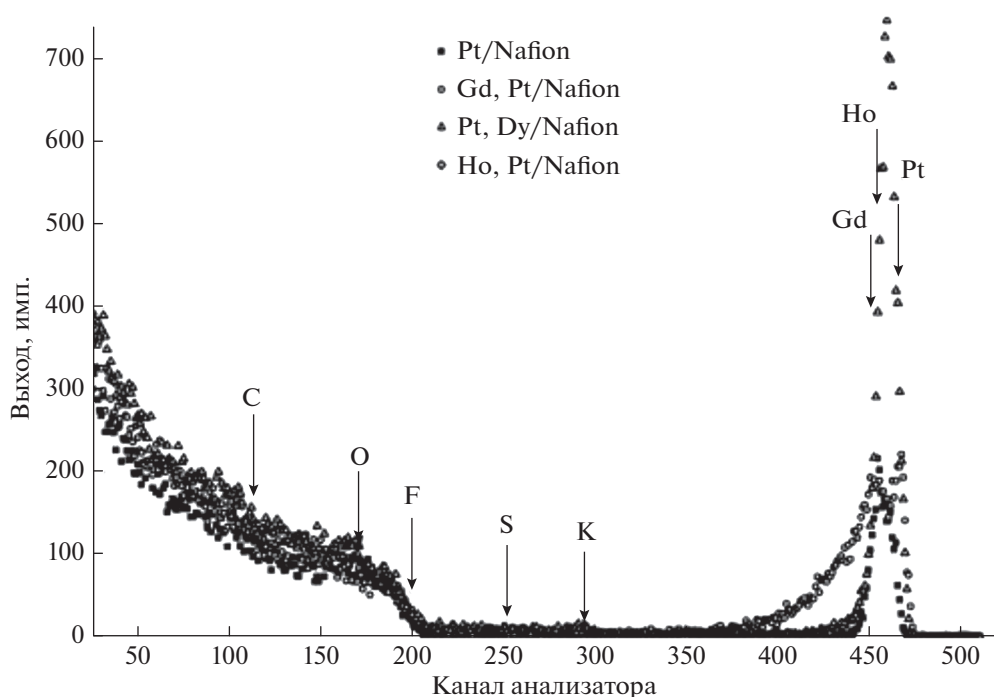
Участок образца	Содержание элементов, мас. %					
	F	C	S	O	Gd	Pt
Спектр 28	57.5	35.0	2.3	3.0	1.3	0.9
Спектр 29	52.6	23.9	2.3	10.3	8.6	2.4
Спектр 30	11.0	11.1	—	5.1	70.0	2.9

Таблица 2. Содержание атомов элементов в составе модифицированной поверхности образцов мембраны Nafion™ N115 (по данным спектрометрии резерфордского рассеяния)

Образец	Содержание атомов элементов, см ⁻²							
	F	C	S	Pt	Gd	Dy	Ho	Σ
Pt/Nafion	2.3×10^{17}	1.8×10^{18}	0.5×10^{16}	0.7×10^{16}	—	—	—	2.0×10^{18}
Gd, Pt/Nafion	2.3×10^{17}	1.8×10^{18}	0.8×10^{16}	0.9×10^{16}	0.8×10^{16}	—	—	2.0×10^{18}
Pt, Dy/Nafion	1.4×10^{17}	1.2×10^{18}	0.5×10^{16}	1.0×10^{16}	—	0.5×10^{16}	—	1.4×10^{18}
Ho, Pt/Nafion	0.6×10^{17}	0.6×10^{18}	0.3×10^{16}	0.5×10^{16}	—	—	0.2×10^{16}	0.7×10^{18}

Толщина слоев составляет ~30 нм. В табл. 2 приведены полученные при обработке спектров результаты оценочных расчетов содержания атомов элементов в исследуемых слоях. Данные колонки Σ характеризуют толщину слоя, для которой

проведен расчет. Содержание атомов платины, а также каждого осажденного редкоземельного металла в формируемых слоях составляет менее 1×10^{16} см⁻². Концентрация осажденных металлов в максимуме распределения, расположенного

**Рис. 7.** Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов ⁴Ne на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности мембраны Nafion™ N115 в процессе ионно-ассистированного осаждения: платины (Pt/Nafion); гадолиния и платины (Gd, Pt/Nafion); платины и диспрозия (Pt, Dy/Nafion); гольмия и платины (Ho, Pt/Nafion).

вблизи поверхности, зависит от содержания металла в слое и составляет несколько атомных процентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование поверхности мембраны Nafion™ N115, предназначенной к применению в качестве электролита топливных элементов прямого окисления метанола и этанола, проведено путем формирования каталитических слоев посредством ионно-ассистируемого осаждения платины как основного каталитического металла и одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в качестве активирующей добавки. Ионно-ассистируемое осаждение металлов из плазмы, генерируемой в парах металла вакуумного дугового разряда, осуществлено в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используют ускоренные ионы осаждаемого металла.

В процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов в предложенном режиме вследствие радиационного перемешивания атомов осаждаемых металлов с атомами полимерной подложки формируются многокомпонентные каталитические слои толщиной ~30 нм. Содержание осажденных металлов в слоях составляет менее $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Получение таких слоев на поверхности мембранного электролита в дополнение к каталитическим слоям аналогичного состава, сформированным на углеродных носителях AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T [19], может положительно сказаться на эффективности работы топливных элементов.

Формирование активной поверхности посредством ионно-ассистируемого осаждения двух металлов осуществляется в условиях вакуума в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановления до металлического состояния, многократной отмывке от примесей, сушке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Гусаковой за экспериментальное проведение электронно-микроскопических исследований и энергодисперсионного анализа, В.Г. Лугину – за получение спектров рентгеновской флуоресценции, Ф.Ф. Комарову и В.В. Пилько – за получение спектров резерфордовского обратного рассеяния.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gruber D., Ponath N., Müller J., Lindstaedt F. // J. Power Sources. 2005. V. 150. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.076>
2. Makino K., Furukawa K., Okajima K., Sudoh O. // J. Power Sources. 2007. V. 166. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.001>
3. Ramaswamy N., Arruda T.M., Wen W. et al. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 6756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.040>
4. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 52. <https://doi.org/10.7868/S020735281703012X>
5. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 60. <https://doi.org/10.7868/S0207352817070113>
6. Poplavsky V.V., Dorozhko A.V., Luhn V.G. et al. // Acta Phys. Polon. A. 2017. V. 132. P. 278. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.278>
7. Poplavsky V.V., Luhn V.G., Koltunowicz T.N. // Acta Phys. Polon. A. 2017. V. 132. P. 295. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.295>
8. 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.
9. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Углов В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 105. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100160>
10. Basu S. Fuel Cell Systems. <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf>
11. <https://www.nafion.com/en/products/sulfonic-membranes>
12. Iwasita T. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3663. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00336-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00336-5)
13. Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 467. P. 132. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00036-4)
14. Mukerjee, S., Urian R.C. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3219. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00242-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00242-6)
15. Teng X. Anodic Catalyst Design for the Ethanol Oxidation Fuel Cell Reactions. <http://www.formatex.info/energymaterialsbook/book/473-484.pdf>
16. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Int. Sci. J. Alternative En. Ecol. 2010. V. 87. № 7. P. 86.
17. De Souza R.F.B., Flausino A.E.A., Rascio D.C. et al. // Appl. Catal. B. 2009. V. 91. P. 516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.022>
18. Antolini E., Perez J. // Int. J. Hydrogen En. 2011. V. 36. P. 15752. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.104>
19. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 94. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100159>
20. Ramdutt D., Charles C., Hudspeth J. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.078>

21. *Poplavsky V.V., Bobrovich O.G., Dorozhko A.V. // IEEE Book Series: 7th Int. Congress "Energy Fluxes and Radiation Effects" (EFRE-2020). P. 756.*
22. *Poplavsky V.V., Mishchenko T.S., Matys V.G. // Tech. Phys. 2010. V. 55. № 2. P. 296. <https://doi.org/10.1134/S1063784210020222>*

Surface Modification of Nafion Membrane Electrolyte by Ion Beam Assisted Deposition of Platinum and Rare Earth Metals

V. V. Poplavsky^{1, *}, A. G. Babrovich¹, A. V. Dorozhko¹, V. G. Matys¹

¹*Belarusian State Technological University, Minsk, 220006 Belarus*

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

Layers on the surface of the Nafion polymer membrane, which is used as an electrolyte in low-temperature fuel cells, were prepared by ion beam assisted deposition of platinum as the main active metal and one of the rare earth metals (Gd, Dy, Ho) as an activating additive. Metal deposition and mixing of the deposited layer with the substrate surface by accelerated ($U = 5$ kV) ions of the same metal were carried out in an experimental setup, respectively, from the neutral fraction of metal vapors and ionized plasma of a pulsed vacuum ($p \sim 10^{-2}$ Pa) arc discharge. The composition of the formed layers was studied using scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis, X-ray fluorescence spectroscopy, and Rutherford backscattering spectrometry. It was found that the resulting layers contained atoms of deposited metals, components of the polymer substrate material, and oxygen impurity. Their thickness was ~ 30 nm, the content of each of the deposited metal atoms in the layers was $\sim n \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: Nafion membrane, ion beam assisted deposition, platinum, rare earth metals, energy dispersive microanalysis, X-ray fluorescence spectroscopy, Rutherford backscattering spectrometry.