

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Синяков Матвей Владимирович

**Нанесение, структура и функциональные свойства покрытий на
основе соединений титана для электродов электрохимических
устройств с твердополимерным электролитом**

2.6.7 Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент **Пак Юрий Самдорович**, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Гутерман Владимир Ефимович

главный научный сотрудник химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

кандидат технических наук,
доцент
Климова Мария Андреевна

заведующий кафедрой химии и электрохимической энергетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

Защита диссертации состоится «22» октября 2026 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ (ауд. 116) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480, г. Москва ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06
кандидат технических наук, доцент



А.Д. Стоянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Развитие современных энергосистем, интегрирующих возобновляемые источники энергии (ВИЭ), требует создания высокоэффективных, долговечных и экономичных технологий для конверсии и хранения энергии. Одним из наиболее перспективных устройств в данной области являются обратимые топливные элементы (ОТЭ) с протонообменной мембраной (ПОМ), способные работать в режиме топливного элемента (ТЭ) для генерации энергии и в режиме электролизера воды (ЭВ) для производства водорода. Однако их широкомасштабному коммерческому внедрению препятствует ограниченный ресурс работы, ключевой причиной которого является разрушение неорганических компонентов, в первую очередь углеродных газодиффузионных слоев (ГДС) кислородного электрода, в условиях высокой концентрации кислорода, высоких потенциалов (1.5 – 2 В) и температуры (~50 – 90°C).

Повышение долговечности электродов без значительного роста стоимости является критически важной задачей для обеспечения конкурентоспособности данной технологии. Традиционные решения на основе защитных покрытий из благородных металлов (Pt, Ir) характеризуются высокой эффективностью, но неприемлемы с экономической точки зрения для массового производства ввиду высокой стоимости. В связи с этим актуальным направлением является разработка технологии нанесения защитных покрытий на основе соединений переходных металлов (таких как оксиды, нитриды, карбиды), обладающих высокой химической стабильностью в агрессивных средах и существенно меньшей стоимостью.

В качестве перспективного метода получения таких покрытий выступает магнетронное распыление (МР). Данная технология основана на использовании низкотемпературной плазмы и обеспечивает точный контроль над формированием структуры, морфологии и состава наносимых слоев, позволяя получать материалы с различной плотностью и пористостью, регулируемой стехиометрией, оптимальной электропроводностью. Использование метода МР для формирования покрытий позволяет получать оптимальную конструкцию углеродных электродов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Применение модифицированных электродов позволит повысить срок работы электрохимических устройств, а также снизить затраты

на их производство за счет замены дорогостоящих покрытий на основе драгоценных металлов.

Степень разработанности темы. Несмотря на значительное количество работ, посвященных разработке и применению магнетронного распыления для получения различных видов защитных покрытий, в литературе практически не изучено влияние параметров режимов магнетронного распыления на структуру, фазовый состав и функциональные свойства получаемых покрытий, а также их применение для защиты углеродных материалов в обратимом топливном элементе.

Цель работы. Разработка способа нанесения и состава неорганического защитного покрытия на основе соединений титана с заданными техническими параметрами (структурой и составом) с целью повышения долговечности углеродных материалов в частности, и повышения ресурса работы электрохимических устройств в целом.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка способа нанесения покрытий методом магнетронного распыления, поиск наилучшего режима работы и его параметров для напыления.

2. Нанесение покрытий на основе соединений титана на углеродный материал с заданными структурой и составом.

3. Исследование физико-химических и электрохимических свойств покрытий на основе соединений титана, нанесенных на поверхность углеродного материала.

4. Испытания углеродного материала с нанесенными покрытиями в обратимом топливном элементе с целью поиска наиболее подходящего соединения титана, обеспечивающего повышение срока эксплуатации устройства.

5. Изменение архитектуры и состава кислородного электрода обратимого топливного элемента с использованием защитного покрытия известного состава в качестве подслоя с целью повышения общей эффективности.

Научная новизна

1. Впервые получено защитное покрытие состава TiC_xN_y для защиты углеродного материала методом магнетронного распыления. В основе метода нанесения лежит применение режима постоянного тока с рабочей мощностью 90 Вт с приложением отрицательного напряжения смещения -200 В на подложку. Приложение потенциала смещения -200 В способствует повышению адгезии осаждаемых частиц, а также

образованию многокомпонентного соединения карбонитрида титана. При этом мощность 90 Вт обеспечивает равномерный поток частиц и однородность покрытия.

2. Впервые исследовано влияние покрытия состава TiC_xN_y на долговечность электродов на основе углеродных материалов в условиях ускоренного стресс-тестирования в составе обратимого топливного элемента. Показано повышение дегазационной стойкости углеродных электродов за счет смещения окислительных реакций на защитный подслоя.

3. Создана многослойная архитектура кислородного электрода обратимого топливного элемента с применением подслоя на основе покрытия состава TiC_xN_y , позволяющая повысить долговечность и эффективность обратимого топливного элемента. Разделение каталитических слоев с помощью подслоя позволяет повысить их индивидуальную эффективность и защитить от взаимного разрушения.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Определены параметры магнетронного распыления, позволяющие создавать высокоэффективные износостойкие защитные покрытия электродов на основе углеродного материала. Подобные электроды могут применяться во многих электрохимических устройствах, в том числе, в обратимом топливном элементе.

2. Показано, что применение защитного покрытия состава TiC_xN_y в качестве подслоя в составе кислородного электрода может повышать количество циклов работы при переключении обратимого топливного элемента между режимами топливного элемента и электролизера воды. Результаты исследований могут быть использованы при создании высокоэффективных электродов для различных видов электрохимических устройств.

Методология и методы исследования

Методологическую основу работы составляют анализ современных научных публикаций, а также стандартные методики лабораторного эксперимента и обработки его результатов. Информационной базой исследования послужили литературные источники ведущих отечественных и зарубежных специалистов в рассматриваемой области. Исследования проводились с применением физико-химических и электрохимических методов анализа. В процессе работы использовались следующие методы: магнетронное распыление, рентгенофазовый анализ (РФА), элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), импедансная спектроскопия,

вольтамперометрия, методы УСТ, методы циклической вольтамперограммы (ЦВА), а также расчётные методы на основе уравнений для электрохимических систем.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ нанесения защитных покрытий методом магнетронного распыления с заданной структурой и фазовым составом.
2. Результаты физико-химических исследований полученных покрытий на основе соединений титана различного состава, определение наилучшего покрытия для защиты компонентов на основе углерода.
3. Результаты исследования износостойкости углеродных компонентов с нанесенным защитным покрытием состава TiC_xN_y в обратимом топливном элементе, включая проведение электрохимических и ресурсных испытаний.

Степень достоверности результатов

Надежность полученных результатов обеспечивается применением современных физико-химических и электрохимических методик, высокоточного оборудования, статистической обработкой данных и согласованностью экспериментальных данных с литературными источниками.

Апробация работы

На основе материалов диссертации были подготовлены доклады для следующих конференций: XV и XVII Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова; II Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», XXIX, XXX и XXXI Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «РАДИОЭЛЕКТРОНИКА, ЭЛЕКТРОТЕХНИКА И ЭНЕРГЕТИКА»; XVII Курчатовская молодёжная научная школа; X Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе».

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 работ, в том числе 5 публикаций в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы цитирования, также получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа

изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц и 36 рисунков. Список литературы включает 169 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен литературный обзор, включающий 7 разделов. В первом разделе описано краткое введение о перспективности водородной энергетики и возможности применения электрохимических устройств совместно с современными источниками энергии. Второй раздел полностью посвящен описанию видов электрохимических устройств: их принцип работы, тип электролита, условия эксплуатации, процессы, протекающие на аноде и катоде, их достоинства и недостатки. В третьем разделе описываются основные компоненты электрохимического устройства, их виды, коммерческие аналоги и свойства на примере ОТЭ с ПОМ. Рассмотрены основные конфигурации ОТЭ и принцип их работы, затронута проблема низкого ресурса работы компонентов при использовании конфигурации постоянных газов в ОТЭ. Четвёртый раздел описывает проблему деградации всех компонентов кислородного электрода в ОТЭ и накопление водорода в титановых коллекторах тока в ЭВ. В процессе эксплуатации ОТЭ, особенно в режиме ЭВ, характеризующийся высокой концентрацией кислорода и высоким потенциалом, происходит постепенное разрушение электрода, приводящее к снижению эффективности устройства. Постоянное выделение водорода на катоде ЭВ приводит к охрупчиванию титановых коллекторов тока и снижению эффективности устройства из-за разрушения материала и ухудшения транспорта реагентов. В пятом разделе рассматриваются способы повышения долговечности компонентов электрохимических устройств с помощью применения защитных покрытий. Описан ряд способов получения покрытий (физико-химических, термических, электрохимических, лазерных, плазменных), их достоинства и недостатки. Среди методов особое внимание уделяется магнетронному распылению, подходящему по условиям работы для нанесения покрытия на углеродные электроды ОТЭ. Шестой раздел посвящен видам защитных покрытий, которые могут быть нанесены методом МР: благородные металлы, переходные металлы IV – VI группы и их соединения [1]. Приведены научные работы, описывающие возможность получения покрытий методом МР различного состава, их свойства и возможности применения. В последнем разделе

приведены основные выводы по первой главе, основанные на анализе литературных источников. Определена задача по получению высокоэффективного покрытия для защиты электродов на основе углерода с целью повышения ресурса работы электрохимических устройств.

Во второй главе приведены используемые материалы и методы исследования компонентов электрохимических устройств. Описаны методики синтеза используемых электрокатализаторов, приготовления каталитических чернил, параметры режимов МР, нанесение защитного покрытия методом МР и сборка электрохимической ячейки. Приведены методики расчётов параметров компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) в ОТЭ и в ЭВ.

Нанесение покрытий производилось методом МР на углеродную ткань с использованием лабораторной установки МИР-1 с биполярным источником питания APEL-SB-5BP-1300. В качестве ГДС использовалась гидрофильная углеродная ткань российского производства с площадью рабочей поверхности 1 см^2 . Нанесение покрытия осуществлялось как на чистый ГДС, так и на ГДС с нанесённым слоем Ir электрокатализатора для получения слоистой структуры. Рабочие параметры установки: ток магнетронного разряда до 5 А , напряжение магнетронного разряда $350 - 600 \text{ В}$. Во всех случаях перед нанесением поверхность углеродной ткани подвергалась предварительной очистке в камере магнетрона. После загрузки образца производилась откачка системы диффузионным насосом до вакуума, равного $7.8 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ одновременно с нагревом до температуры $125 - 130^\circ\text{C}$. Затем подложка остывала до температуры $35 - 45^\circ\text{C}$, после чего начинался процесс подачи напряжения и зажигания магнетронного разряда с последующей импульсной ионной очисткой в течение 15 мин при напряжении смещения 600 В и частотой 10 кГц . Предварительная обработка подложки позволяла удалить воду и другие легколетучие примеси с поверхности образцов для лучшей адгезии напыляемого материала. Температурный режим нагрева ограничен использованием углеродных материалов с высокой степенью спекания частиц.

В качестве рабочего газа использовался аргон при давлении $9.3 \cdot 10^{-3} \text{ мбар}$. Для получения соединений различного состава в камеру магнетрона добавлялись дополнительные газы (азот, кислород и др.) для получения оксидов, нитридов и др., а также дополнительные твердые мишени (графит и др.) для получения карбидов и др.

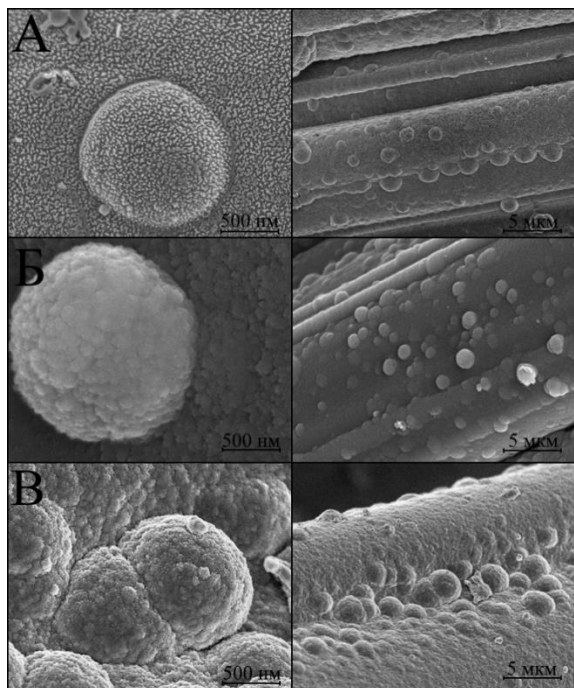


Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности углеродных ГДС с нанесенным титановым покрытием. А – режим постоянного тока, Б – импульсный режим, В – режим постоянного тока с напряжением смещения

Для сравнительных исследований покрытия получены в импульсном режиме, в режиме постоянного тока (ПТ) и в режиме ПТ с подачей напряжения смещения на подложку – 200 В. Основные рабочие параметры режимов: ток магнетрона 0.2 А, напряжение магнетрона 450 В, частота 10 кГц длительность отрицательного импульса составляет 90 мкс, положительный импульс – 10 мкс.

В третьей главе приведены результаты разработки технологии получения защитных покрытий методом МР, основанной на исследовании трех режимов работы магнетрона – режим ПТ, импульсный режим и режим ПТ с приложением отрицательного напряжения смещения на подложку. Стояла задача в определении оптимального режима работы

магнетрона и подбор параметров распыления таким образом, чтобы получаемые покрытия обладали свойствами, структурой и морфологией, необходимыми для повышения долговечности углеродных ГДС. Для этого на поверхность углеродных ГДС нанесены три покрытия на основе металлического титана тремя типами режимов и изучена их поверхность с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1).

Покрытие, полученное в режиме ПТ, представляло собой большое скопление наноразмерных зерен с малой плотностью упаковки и малой механической целостности по всей поверхности образца, имело высокопористую структуру с низкой степенью адгезии с формированием отдельных агломератов (рисунок 1 А). Подобная структура не подходит в качестве защитного покрытия из-за возможного образования точечных дефектов между титановыми зернами по всей поверхности углеродного ГДС.

Покрытие, полученное в импульсном режиме, представляло собой однородную титановую пленку со скоплением агломератов по всей площади поверхности образца (рисунок 1 Б). Получаемые плотные покрытия обладали очень низкой пористостью без

видимых микропор, что может ухудшать транспорт газовых реагентов через углеродный ГДС. Поэтому данный режим не оптимален для создания покрытий, поскольку может ухудшать транспортные характеристики углеродных ГДС.

Покрытие, полученное в режиме ПТ с подачей напряжения смещения на подложку, обладало выраженными адгезионными свойствами и состояло из плотно упакованных, хорошо сцепленных между собой частиц с наличием микропор между агломератами (рисунок 1 В). Частицы в процессе осаждения равномерно нарастали друг на друга, формируя колонновидную структуру, растущую перпендикулярно поверхности подложки с образованием агломератов в полостях между углеродными волокнами. Такая структура, лишенная межзерновых пустот, обеспечивает покрытие механическую целостность и прочность. Режим ПТ с напряжением смещения наиболее подходит для формирования наноструктурных покрытий на поверхности углеродного ГДС, обладающих необходимыми структурой, морфологией, прочностью и пористостью.

В качестве объектов исследований выступали 6 видов покрытий различного состава на основе титана и его соединений, полученных в режиме ПТ с напряжением смещения. Тип получаемого соединения определялся параметрами работы МР и используемыми компонентами в камере магнетрона: дополнительными газами (азот, кислород) или дополнительной мишенью (графит) [2, 3]. Покрытия изучены с помощью оптической микроскопии, СЭМ, РФА и элементного анализа. Список образцов и их элементный состав представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав покрытий полученных образцов

№	Соединение	Элементный состав, ат. %			
		C	N	O	Ti
1	Ti	66,04	4,01	8,7	22,83
2	TiO _x	77,53	4,27	10,75	7,22
3	TiN _y	79,4	7,67	0,75	12,6
4	TiO _x N _y	62,35	19,07	10,71	7,87
5	TiC _x	96,86	0,53	0,75	2,61
6	TiC _x N _y	85,24	6,48	1,06	7,22

При изучении поверхности образцов основное внимание уделялось морфологии и структуре покрытия, которое должно быть плотным и равномерным, что характерно при использовании режима ПТ с напряжением смещения. Подача напряжения смещения на подложку способствует равномерному осаждению распыляемой мишени и активации

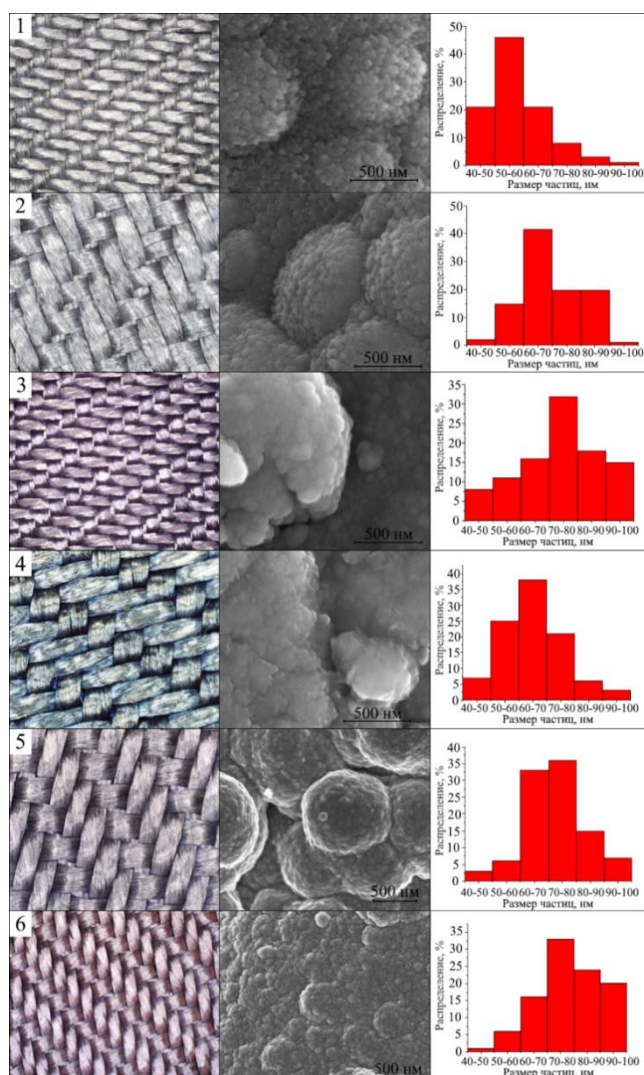


Рисунок 2 – Оптические и СЭМ изображения образцов 1(Ti), 2(TiO_x), 3(TiN_y), 4(TiO_xN_y), 5(TiC_x), 6(TiC_xN_y) и их распределение частиц по размерам

подложки, которая состоит из сферических агломератов углеродных частиц, что характерно для всех образцов.

Покрывание образца 2 (TiO_x) имеет развитую поверхность, что характерно для режима ПТ небольшой мощности (38,5 Вт) с напряжением смещения. Повышенное содержание кислорода, превышающее содержание титана говорит о преимущественном образовании оксидных фаз TiO_x. Кристаллические выступы выражены в меньшей степени по сравнению с образцом 1. Размер частиц при этом имеет немного большие размеры по сравнению с металлическим титаном (60 – 70 нм).

Образец 3 (TiN_y) получен при повышенном содержании остаточных газов в камере и самым высоким давлением в режиме ПТ при мощности 90 Вт с напряжением

химических реакций на поверхности подложки, благодаря чему могут образовываться различные соединения титана, такие как оксиды, нитриды, карбиды, а также многокомпонентные оксинитриды и карбонитриды.

Перед распылением все образцы предварительно обрабатывали в камере магнетрона для удаления возможных окислов с поверхности ГДС при повышенном напряжении магнетрона (~600 В). Образец 1 (Ti) получен в режиме ПТ со смещением при мощности 84 Вт (рисунок 2).

Содержание титана максимальное среди всех полученных образцов, содержание остальных интересующих элементов (углерод, азот, кислород) существенно меньше, чем титана. Покрывание с кристаллическими выступами с размером частиц 50 – 60 нм. Крупные сферы (~500 нм) обусловлены структурой

смещения. Пленки плотные, кристаллических выступов на поверхности не видно. Малое содержание кислорода и повышенное содержание азота говорит о преимущественном образовании нитридных фаз. Размер частиц лежит в диапазоне 70 – 80 нм.

Образец 4 (TiO_xN_y) получен в режиме ПТ при мощности 90 Вт с напряжением смещения. Для формирования сложного многокомпонентного соединения в камеру магнетрона дополнительно вводилось определенное содержание азота и кислорода. Покрытие имеет плотную структуру, без кристаллических выступов. Повышенное содержание кислорода и азота может говорить о содержании оксидных, нитридных, а также многокомпонентных оксинитридных фаз. Размер частиц лежит в диапазоне 70 – 80 нм.

Для формирования карбида титана образца 5 (TiC_x) в дополнение к титановой мишени также использовалась графитовая мишень. Нанесение осуществлялось в режиме ПТ при мощности 90 Вт с напряжением смещения. Образец обладает самым высоким содержанием углерода, присущего как составу углеродного ГДС, так и образованию карбидов титана разного состава.

Плотные пленки покрытия без кристаллических выступов обладают размером частиц 60 – 80 нм.

Образец 6 (TiC_xN_y) получен в режиме ПТ при мощности 90 Вт с напряжением смещения. В рабочую камеру магнетрона добавляли азот, а также дополнительную графитовую мишень. Повышенное содержание углерода и азота в составе покрытия может свидетельствовать об образовании как карбидов и нитридов, так и о сложном

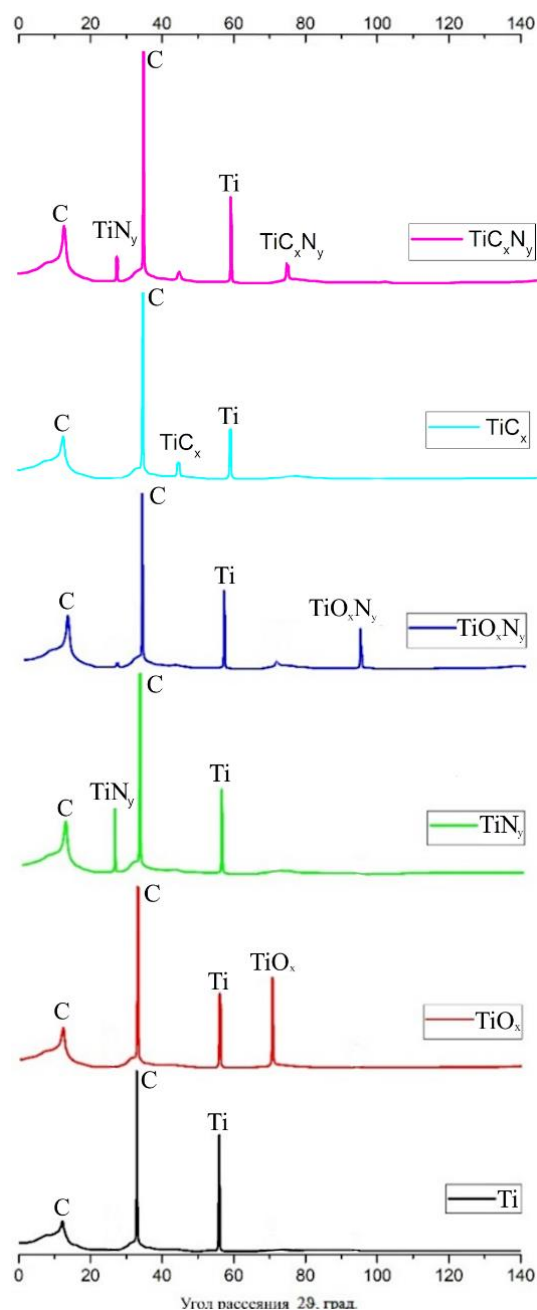


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов 1(Ti), 2(TiO_x), 3(TiN_y), 4(TiO_xN_y), 5(TiC_x), 6(TiC_xN_y)

соединении карбонитрида титана. Плотная защитная пленка обладает размером частиц 70 – 80 нм.

Для дополнительного подтверждения формирования нужного соединения титана использован метод РФА. Трактовка дифрактограмм произведена с упором на литературные данные (рисунок 3).

Опираясь на литературные источники, описывающие свойства некоторых видов покрытий, а именно нитридов и карбидов титана, обладающих хорошей механической прочностью и электропроводностью, можно сделать предварительный вывод, что покрытие карбонитридного состава, сочетающего в себе свойства обоих покрытий, наиболее подходящий вариант элементного состава для защиты углеродного материала, который может применяться в электрохимических устройствах.

В четвертой главе рассмотрена возможность применения защитных покрытий на углеродных ГДС ввиду их деградации в процессе работы электрохимических устройств на примере обратимого топливного элемента. Исследовалось влияние использования покрытий на вольтамперные характеристики (ВАХ) и ресурс работы ОТЭ. Для этого были собраны электрохимические ячейки, в которых на анодный электрод нанесено покрытие.

К первой группе исследуемых покрытий относился образец с металлическим титаном (Ti) и полученные с применением дополнительных газов в камере магнетрона (TiO_x) и (TiN_y). Среди изученных образцов наилучшими результатами обладает покрытие на основе нитрида титана. Полученные результаты демонстрируют не только улучшение ВАХ с применением покрытия, но и повышение общего ресурса работы устройства, который удалось повысить до 30 часов. Такой эффект достигается благодаря высокой электропроводности и стойкости нитрида титана в условиях работы ОТЭ в режиме ЭВ. Покрытия на основе оксидов титана оказались неподходящими для работы в электрохимических устройствах ввиду их низкой электропроводности ($<10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$). Применение оксинитридов положительно влияет на ВАХ устройства, что связано с присутствием нитридов в составе, однако оксиды титана носят противоположный характер. Данный образец характеризуется низкой устойчивостью, срок работы которого оказался крайне мал (12 ч).

Ко второй группе исследуемых образцов относились покрытия, полученные с применением дополнительной мишени в камере магнетрона (TiC_x), а также с

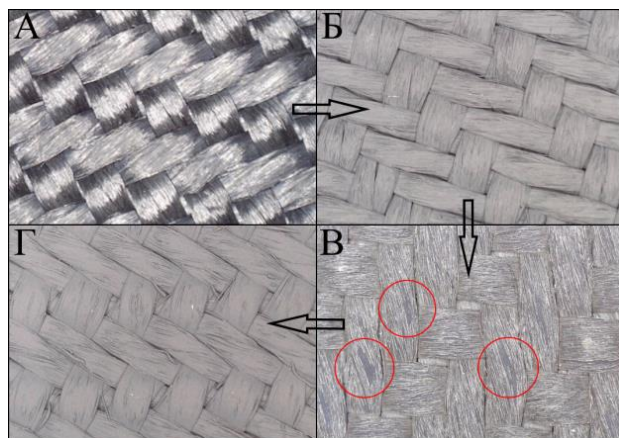


Рисунок 4 – Изображения ГДС: (А) – поверхность ГДС до нанесения КС, (Б) – поверхность с нанесенным слоем Ir-черни, (В) – поверхность с нанесенным подслоем состава TiC_xN_y , (Г) – поверхность с нанесенным слоем Pt^{40}/C

добавлением азота (TiC_xN_y). Покрытия из карбонитрида и карбида титана существенно улучшают ВАХ и рабочий

ресурс ОТЭ, превосходя по этим параметрам оксидные, нитридные и оксинитридные аналоги, при этом практически не вносят значительных дополнительных омических потерь в процессе эксплуатации устройства [3].

Дополнительно исследованы различные типы архитектуры кислородного электрода, а также возможность применения защитного покрытия в качестве подслоя между слоями электрокатализаторов Pt и Ir [5]. Так как карбонитрид титана обладает

наиболее подходящими защитными свойствами для электрохимического устройства, оно использовалось в дальнейшем в качестве подслоя.

Рассмотрены 3 типа архитектуры кислородного электрода ОТЭ: с механической смесью электрокатализаторов Pt^{40}/C и Ir ($Pt^{40}/C@Ir$), с послойной структурой ($Pt^{40}/C|Ir$) и с послойной структурой с применением подслоя состава TiC_xN_y ($Pt^{40}/C|TiCN|Ir$).

Формирование слоев осуществлялось в процессе подготовки углеродных ГДС для сборки МЭБ. На рисунке 4 изображена поверхность ГДС образца $Pt^{40}/C|TiCN|Ir$ на разных этапах нанесения слоев. При нанесении

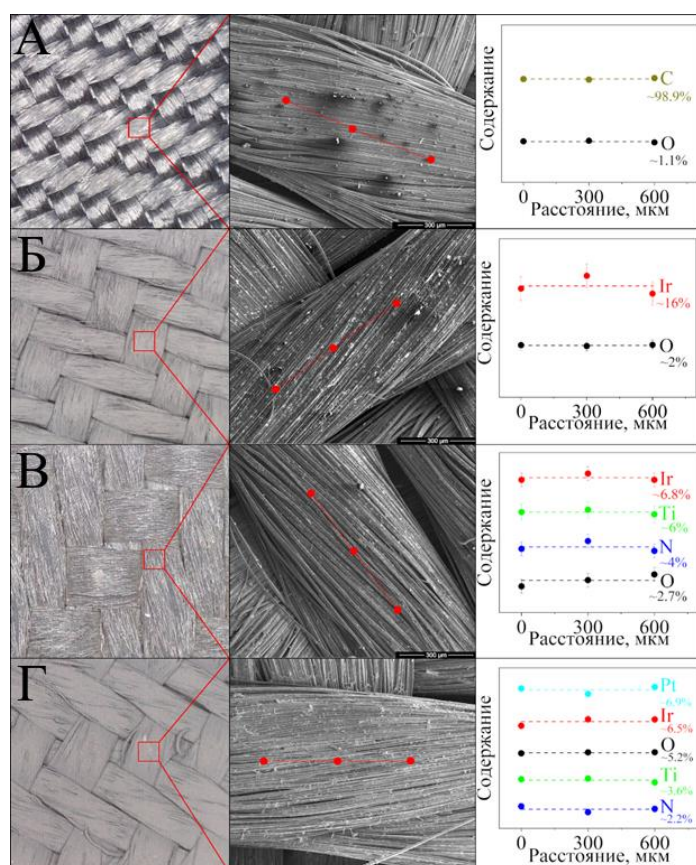


Рисунок 5 – Оптические, СЭМ изображения и элементное распределение образцов. (А) – ГДС, (Б) – ГДС|Ir, (В) – ГДС|Ir|TiCN, (Г) – ГДС|Ir|TiCN|Pt⁴⁰/C

покрытия методом МР поверхность слоя Ir-черни большая часть подслоя проникает в подповерхностные поры слоя иридия, и лишь незначительная часть подслоя виднеется на поверхности (участки выделенные красным). Подобная структура обусловлена параметрами метода МР и свойствами материала подложки (углеродной ткани), поверхность которой обладает высокой неровностью.

Также на каждом этапе формирования слоев поверхность образцов изучена с помощью СЭМ и элементного анализа для определения однородности осаждения всех слоев кислородного электрода (рисунок 5). Полученные результаты элементного распределения подтверждают незначительные отклонения в содержании элементов всех слоев кислородного электрода, что свидетельствует об их равномерном распределении по всей поверхности образцов.

Изучение влияния различных типов архитектуры кислородного электрода на ВАХ ОТЭ и ресурс работы проводилось с помощью разработанного протокола. В основе протокола лежит циклическое удержание ячейки ОТЭ в потенциостатическом режиме при напряжении 1,65 В и температуре 80°C (режим ЭВ) с периодичным измерением ВАХ в обоих режимах работы. Измерения завершались, если плотность тока в режиме ЭВ составляла $<1 \text{ А/см}^2$ при 1,65 В. Для всех образцов в начале циклирования (рисунок 6) наблюдается снижение эффективности в режиме ЭВ, поскольку процессы деградации, связанные с деградацией углерода, начинаются сразу же после запуска первого цикла протокола.

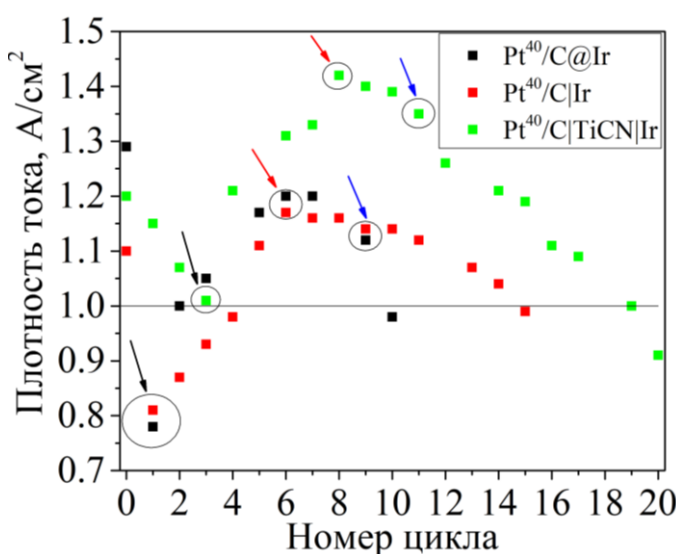


Рисунок 6 – График зависимости плотности тока в режиме ЭВ от количества циклов протокола при постоянном напряжении 1.65 В. Черные стрелки – начало перехода Ir в IrO_x , красные стрелки – пик эффективности устройства, синие стрелки – начало снижения эффективности работы ввиду процессов деградации

Однако в режиме ЭВ при продолжении циклирования происходит рост эффективности устройства, обусловленный формированием более каталитически активной оксидной формы IrO_x из Ir-черни. Так для образцов $\text{Pt}^{40}/\text{C}@\text{Ir}$ и $\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{Ir}$ улучшение производительности ЭВ

наступает после 2 цикла, при этом для образца $\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{TiCN}|\text{Ir}$ наступает только после 4 цикла (рисунок 6, черная стрелка). К пятому (для $\text{Pt}^{40}/\text{C}@\text{Ir}$) и к десятому (для $\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{Ir}$ и $\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{TiCN}|\text{Ir}$) циклу достигается максимальная характеристика устройства в режиме ЭВ (рисунок 6, красная стрелка), поскольку улучшение эффективности в результате образования IrO_x превышает влияние деградационных процессов и разрушения каталитических слоев. Дальнейшее циклирование снижает эффективность ОТЭ в режиме ЭВ из-за необратимого разрушения компонентов МЭБ (рисунок 6, синяя стрелка). Таким образом снижение плотности тока $< 1 \text{ А/см}^2$ и завершение протокола для образцов $\text{Pt}^{40}/\text{C}@\text{Ir}$, $\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{Ir}$, $\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{TiCN}|\text{Ir}$ произошло на 10, 15, 20 цикл соответственно.

Добавление дополнительного подслоя ($\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{TiCN}|\text{Ir}$) может повышать долговечность электрода за счет смещения окислительных реакций на защитный подслой. Благодаря высокой реакционной способности титана и его соединений с кислородом в первую очередь происходят реакции с образованием промежуточных соединений титана на примере TiON с дальнейшим окислением до TiO_2 , замедляя, таким образом, скорость образования IrO_x , и его дальнейшее растворение. Данный эффект может объяснять смещение точки изменения плотности тока, соответствующего началу перехода иридия в окисленную форму для электрода с подслоем относительно других типов архитектуры.

В пятой главе исследовано влияние водородного насыщения титановых коллекторов тока в электролизере воды с ПОМ на электрохимические характеристики в целом и на различные типы сопротивлений в частности. Результаты исследований показали, что преимущественный вклад наводороживания оказывается на транспортные потери в общем сопротивлении ячейки ЭВ с ПОМ, при этом рост потерь увеличивается с ростом концентрации водорода в титановом коллекторе тока (рисунок 7). Стоит отметить, что влияние гидридов титана на омическое сопротивление незначительно, поскольку в омическое сопротивление наибольший вклад вносят другие компоненты МЭБ, например мембрана. Несмотря на повышение транспортного сопротивления на $\sim 30\text{-}40\%$, потеря общей эффективности электролизера воды составила не более 5%. Таким образом, влияния наводороживания в титановых коллекторах тока носит незначительный характер на эффективность устройства при котором нет необходимости в применении защитных покрытий.

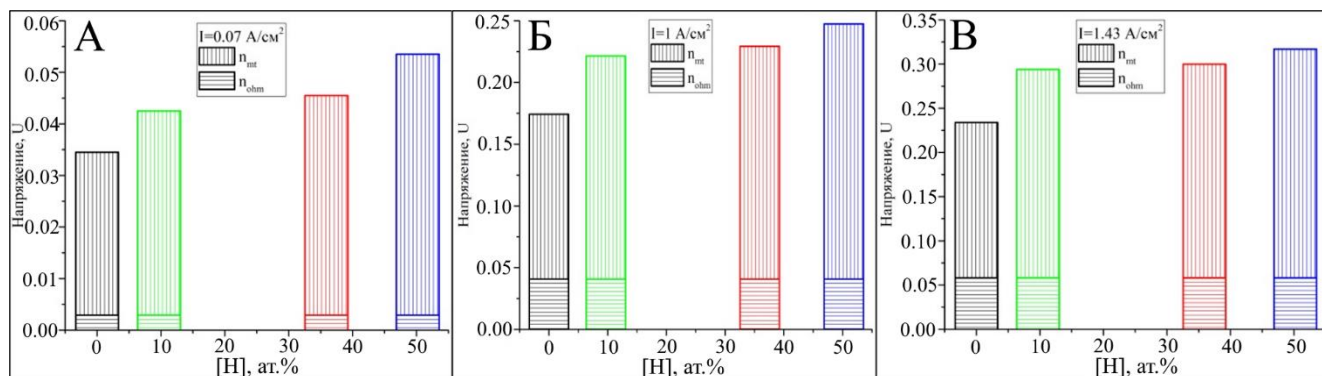


Рисунок 7 – Вклад омического и транспортного сопротивления в общее перенапряжение электролизера с ПОМ при плотностях тока 0.07 А/см² (А), 1 А/см² (Б) и 1.43 А/см² (В)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований получены следующие выводы:

1. Разработан способ нанесения покрытий методом магнетронного распыления, подобран наилучший режим работы и его параметры для напыления. На основе изученных покрытий, полученных в разных режимах, показано, что режим (ПТ) с приложением отрицательного напряжения смещения -200 В наиболее подходящий для формирования высокоэффективных покрытий.

2. Исследованы 6 типов покрытий на основе титана и его соединений, полученные в режиме ПТ со смещением. Изучены структура и состав комплексом физико-химических методов. Показана возможность применения покрытий в составе ОТЭ на кислородном электроде с целью увеличения ресурса работы углеродного материала.

3. Показано, что покрытие состава TiC_xN_y обладает наилучшими ресурсными показателями, не уступающие покрытиям на основе благородных металлов. Добавление защитного слоя на поверхность углеродного ГДС позволяет не только продлить срок службы материала более чем в 2 раза, но и улучшить общую рабочую характеристику устройства в целом.

4. Разработана послойная архитектура кислородного электрода с применением защитного покрытия в качестве подслоя, а также протокол оценки влияния подслоя на работу ОТЭ при переключении режимов работы. Архитектура с дополнительным подслоем между слоями Pt и Ir повышает долговечность электрода за счет смещения окислительных реакций на защитный подсллой и увеличивает количество циклов работы.

Перспективы дальнейших исследований связаны с внедрением и оптимизацией защитных покрытий в реальные условия работы электрохимических устройств.

Необходимо дополнительно изучить свойства покрытий в условиях работы гибридных энергетических систем, включающих применение электрохимических устройств и возобновляемых источников энергии.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus

1. Alekseeva O.K., **Sinyakov M.V.**, Ivanova N.A., et al. Nanostructured Coatings to Extend the Component Lifetime in Electrochemical Devices Based on Proton Exchange Membrane //Nanobiotechnology Reports. – 2023. – V. 18. – №. Suppl 2. – P. S225-S239. DOI:10.1134/S2635167624600147.

2. **Sinyakov M.V.**, Zasyapkina A.A., Tishkin V.V., et al. Titanium-Based Nanostructured Coatings for Electrodes of Electrochemical Devices with Proton Exchange Membrane //Moscow University Physics Bulletin. – 2023. – V. 78. – №. 2. – P. 185-191. <https://doi.org/10.3103/S0027134923020133>.

3. **Sinyakov M. V.**, Spasov D.D., Mensharapov R.M., et al. Nanostructured coatings of TiC_xN_y as a sublayer of electrodes for devices with a proton exchange membrane //2023 5th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). – IEEE, 2023. – V. 5. – P. 1-5. DOI: 10.1109/REEPE57272.2023.10086752.

4. **Sinyakov M. V.**, Mensharapov R.M., et al. Study of the water electrolyzer with proton exchange membrane performance based on Ti current collectors charged with hydrogen //Electroanalysis. – 2025. – V. 37. – №. 1. – P. e202400091. <https://doi.org/10.1002/elan.202400091>.

5. **Sinyakov M.V.**, Spasov D.D., Mensharapov R.M., et al. Effect of TiCN Sublayer in Improving the Efficiency and Durability of Bifunctional Oxygen Electrode in URFC //Electroanalysis. – 2026. – V. 38. – №. 1. – P. e70094. <https://doi.org/10.1002/elan.70094>.

Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций

6. **Синяков М.В.**, Засыпкина А.А., Спасов Д.Д. и др. Карбиды титана в качестве антикоррозионных покрытий для электродов твердополимерных электрохимических устройств // Сборник тезисов II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение». – Москва, Россия, 2022. – С. 135-136.

7. **Синяков М.В.**, Спасов Д.Д., Григорьев С.А. и др. Антикоррозионные покрытия на основе карбидов титана для электрохимических устройств с твердым полимерным электролитом // Сборник тезисов докладов XXIX Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – Москва, Россия, 2023. – С. 674.

8. **Синяков М.В.**, Засыпкина А.А., Иванов Б.В. и др. Влияние наводороживания анода на эффективность электролизеров воды с ТПЭ // Сборник тезисов докладов XVII Курчатовской молодёжной научной школы. – Москва, Россия, 2023. – С. 285.

9. **Синяков М.В.**, Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М. и др. Применение антикоррозионных покрытий на основе соединений титана в обратимом топливном элементе // Сборник тезисов докладов Десятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка, Россия, 2023. – С. 256-258.

10. **Синяков М.В.**, Пак Ю.С., Спасов Д.Д. и др. Исследование влияния водородного насыщения титановых коллекторов тока на электрохимические характеристики электролизной ячейки с ПОМ // Сборник тезисов докладов Тридцатой международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – Москва, Россия, 2024. – С. 828.

11. **Синяков М.В.**, Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М. и др. Исследование влияния водородного насыщения титановых коллекторов тока на электрохимические характеристики электролизера воды с ПОМ // Сборник тезисов докладов 8-ой Международной конференции им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». – Саров, Россия, 2024. – С. 184-186.

12. **Синяков М.В.**, Пак Ю.С., Спасов Д.Д. и др. Оптимизация электрокаталитических слоев обратимого топливного элемента с протонообменной мембраной // Сборник тезисов докладов XXXI Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика». – Москва, Россия, 2025. – С. 775.

Патент

Засыпкина А.А., Иванова Н.А., Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М., Синяков М.В., Фатеев В.Н. Способ изготовления мембранно-электродного блока с твердополимерным электролитом: пат. 2805994 Рос. Федерация. № 2023104082; заявл. 22.02.2023; опубл. 24.10.2023

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК