

**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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Пак Юрий Самдорович

Москва – 2026

Содержание

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Введение к главе 1.....	11
1.2 Электрохимические устройства и их особенности	11
1.2.1 Щелочной топливный элемент и электролизер воды	12
1.2.2 Твердооксидный топливный элемент и электролизер воды	13
1.2.3 Фосфорнокислый топливный элемент	13
1.2.4 Топливный элемент и электролизер воды с протонообменной мембраной	14
1.2.5 Обратимый топливный элемент с протонообменной мембраной	15
1.3 Основные компоненты электрохимических устройств с протонообменной мембраной.....	17
1.3.1 Биполярные пластины	18
1.3.2 Газодиффузионные слои	18
1.3.3 Каталитические слои	20
1.3.4 Протонообменная мембрана	20
1.4 Деградационные процессы материалов электрохимических устройств.....	21
1.4.1 Деградация компонентов кислородного электрода обратимого топливного элемента с конфигурацией с постоянными газами	21
1.4.2 Водородное охрупчивание титановых коллекторов тока в электролизере воды с протонообменной мембраной	22
1.5 Методы получения наноструктурных покрытий.....	24
1.5.1 Химическое осаждение из газовой фазы.....	24
1.5.2 Термическое напыление.....	25
1.5.3 Электрохимическое осаждение	26
1.5.4 Лазерная плакировка	27
1.5.5 Магнетронное распыление.....	27
1.6 Наноструктурные покрытия: состав, структура и свойства	29
1.6.1 Наноструктурные покрытия на основе благородных металлов.....	30

1.6.2 Наноструктурные покрытия на основе переходных металлов IV – VI группы	32
1.6.3 Наноструктурные покрытия на основе оксидов, карбидов и нитридов переходных металлов IV – VI групп.....	33
1.6.4 Наноструктурные покрытия на основе титана и его соединений.....	35
1.7 Выводы к главе 1	40
Глава 2. Материалы и методы.....	42
2.1 Подготовка компонентов мембранно-электродного блока	42
2.1.1 Методика синтеза электрокатализатора	42
2.1.2 Методика приготовления каталитических чернил	44
2.1.3 Методика подготовки коллекторов тока/газодиффузионных слоев и нанесение каталитических чернил	45
2.1.4 Методика подготовки мембраны	47
2.1.5 Методика нанесения защитного покрытия на поверхность газодиффузионных слоев	47
2.1.6 Методика сборки электрохимической ячейки	49
2.1.7 Методика формирования кислородного электрода обратимого топливного элемента со слоистой структурой.....	51
2.1.8 Методика насыщения титановых коллекторов тока водородом	52
2.2 Структурные методы исследования.....	53
2.2.1 Электронная микроскопия	53
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ	53
2.3 Электрохимические методы исследования	54
2.3.1 Методика регистрации вольтамперных характеристик.....	54
2.3.2 Импедансная спектроскопия	56
2.3.3 Метод циклической вольтамперометрии	56
2.3.4 Метод ускоренного стресс-тестирования.....	57
2.4 Методики расчёта параметров компонентов и мембранно-электродного блока электрохимических устройств	58
2.4.1 Расчет сопротивления титановых коллекторов тока, насыщенных водородом	58
2.4.2 Расчет сопротивлений электролизера воды	58

2.4.3 Расчет кругового коэффициента полезного действия	59
Глава 3. Получение покрытий методом магнетронного распыления и изучение их морфологических и структурных свойств.....	60
3.1 Исследование режимов магнетронного распыления для нанесения покрытий	60
3.1.1 Режим постоянного тока	60
3.1.2 Импульсный режим	61
3.1.3 Режим постоянного тока с подачей отрицательного напряжения смещения.....	61
3.2 Исследование морфологических и структурных свойств покрытий на основе соединений титана	62
3.3 Результаты рентгеноструктурного фазового анализа	69
3.4 Выводы к главе 3	71
Глава 4. Применение покрытий на основе соединений титана в обратимом топливном элементе.....	73
4.1 Исследование влияния свойств покрытий на вольтамперные характеристики и ресурс работы обратимого топливного элемента.....	73
4.1.1 Оксидные, нитридные и оксинитридные покрытия в составе МЭБ ОТЭ	73
4.1.2 Нитридные, карбидные и карбонитридные покрытия в составе МЭБ ОТЭ	75
4.2 Изучение кислородного электрода на различных этапах формирования слоев	77
4.2.1 Результаты формирования слоистой структуры кислородного электрода и исследование его состава	77
4.2.2 Изучение стабильности кислородного электрода методом ускоренного стресс-тестирования	80
4.3 Вольтамперные характеристики и ресурс работы ОТЭ с многослойным кислородным электродом.....	81
4.3.1 Электрохимические характеристики обратимого топливного элемента с различными архитектурами кислородного электрода	81
4.3.2 Испытания обратимого топливного элемента с послойной структурой кислородного электрода методом ускоренного стресс-тестирования	84
4.4 Выводы к главе 4	88

Глава 5. Исследование процессов коррозии титановых коллекторов тока на катодной стороне электролизера воды с протонообменной мембраной.....	90
5.1 Насыщение титановых коллекторов тока водородом	90
5.2 Результаты фазового анализа.....	93
5.3 Результаты электрохимических исследований.....	96
5.4 Выводы к главе 5	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	103
Список сокращений и условных обозначений	104
Благодарности.....	105
Список литературы	106

Введение

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 износостойкости 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 123 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц и 36 рисунков. Список литературы включает 169 источников.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Введение к главе 1

Глобальные энергетические вызовы, связанные с нехваткой энергии и серьезными экологическими изменениями из-за высокой нагрузки на использование ископаемого топлива, приводят к интенсивному развитию возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и комплексных энергетических систем на их основе. Переход к использованию ВИЭ дает множество преимуществ, таких как сокращение выбросов парниковых газов, развитие экономической отрасли в области ВИЭ, повышение энергетической безопасности. Однако основные системы возобновляемой энергии, такие как солнечные батареи и ветрогенераторы требуют эффективного управления энергией из-за их нестабильного и прерывистого характера. Хранение энергии на время, когда ветра или солнечного излучения недостаточно, поможет смягчить колебания этих источников и обеспечить хороший баланс между спросом и предложением энергии. С этой целью водородные технологии являются перспективными средствами получения и хранения энергии, поскольку водород может быть произведен с помощью экологически чистых процессов с использованием ВИЭ. Водород можно хранить и впоследствии применять, когда возникнет спрос на электроэнергию. С теплотворной способностью 140 МДж/кг водород превосходит по энергетическому содержанию другие доступные виды топлива, являясь при этом наиболее экологически безопасным. В настоящее время перспективным решением является развитие распределенной сети малой генерации, включающей возобновляемые источники энергии и водородные технологии: топливные элементы (ТЭ) и электролизёры воды (ЭВ) [1].

1.2 Электрохимические устройства и их особенности

Топливный элемент (ТЭ) – электрохимическое устройство, в основе которого лежит процесс перехода химической энергии топлива в электрическую энергию. Постоянно подающиеся реагенты (водород и кислород) в результате электрохимической реакции создают электродвижущую силу в ТЭ. Они представляют огромный интерес для транспортных средств, а также для

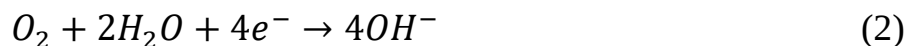
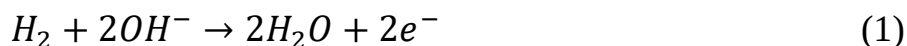
стационарного применения (для систем резервного энергообеспечения, автономного тепло- и электроснабжения) и портативной электроники [2–5].

Ещё одним примером электрохимического устройства служит электролизер воды (ЭВ), разлагающий воду под действием электрического тока. Для разложения дистиллированной воды, которая обычно используется в энергетических системах, требуется избыточная энергия в виде перенапряжения для преодоления активационных барьеров, в противном случае процесс электролиза проходит крайне медленно, либо не идёт совсем. Подобное устройство является наиболее перспективным и эффективным способом получения водорода высокой чистоты (до 99.999%), используемого в различных отраслях промышленности [2–4,6–11].

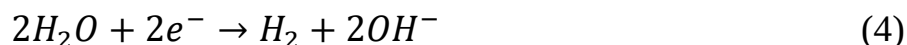
Существует несколько типов ТЭ и ЭВ, основным отличием которых является тип используемого электролита.

1.2.1 Щелочной топливный элемент и электролизер воды

В щелочных электрохимических устройствах в качестве электролита применяется водный раствор гидроксида калия (KOH). В топливных элементах при подаче кислорода и водорода в результате электрохимических реакций происходит образование электроэнергии, тепла и воды. На аноде происходит реакция окисления водорода (РОВ) по формуле (1), а на катоде реакция восстановления кислорода (РВК) по формуле (2):



В электролизере воды при подаче электрического тока происходит реакция разложения воды с образованием кислорода на аноде (3) и водорода на катоде (4):



Преимуществом таких устройств является их отработанная технология, низкая стоимость и высокий КПД. Одним из основных недостатков таких устройств является отравление щелочного электролита при взаимодействии с примесями, например с углекислым газом (CO₂) с образованием карбонатов. В

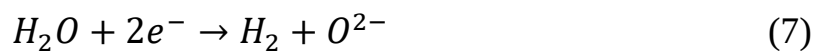
результате из-за снижения количества гидроксильных ионов, участвующих в переносе протонов, снижается проводимость электролита и, как следствие, производительность устройств.

1.2.2 Твердооксидный топливный элемент и электролизер воды

В основе твердооксидных электрохимических устройств лежит применение высоких температур (700-1000°C) с использованием электролита из керамического материала, например на основе оксида циркония, который проницаем для ионов кислорода. В топливном элементе на катоде молекулы кислорода восстанавливаются до ионов O^{2-} (5) и, после перехода через электролит, вступают в реакцию с водородом с образованием водяного пара (6):



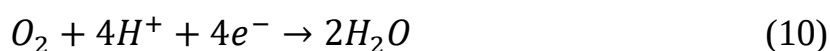
В электролизере воды происходит обратная реакция: на аноде происходит процесс разложения водяного пара на молекулы водорода и ионы кислорода (7) с образованием молекулярного кислорода на катоде (8):



Одним из главных достоинств таких устройств является их высокий КПД и отсутствие необходимости в дорогостоящих электрокатализаторах на основе платины. Однако высокие температуры сильно ограничивают их широкую применимость и распространение.

1.2.3 Фосфорнокислый топливный элемент

Фосфорнокислый топливный элемент (ФТЭ) работает при температурах 150-200°C, а в качестве электролита используется концентрированная ортофосфорная кислота, проводящая протоны. На аноде ФТЭ происходит окисление водорода до протонов (9), которые переносятся через раствор электролита и на катоде в результате реакции образуют воду (10):



Достоинством такого типа устройства является повышенная рабочая температура 150-200°C, что делает ФТЭ менее чувствительным к примесям, например к СО. Тем не менее, низкий КПД устройства (порядка 40%) и деградация жидкого электролита делают ФТЭ менее привлекательным устройством получения энергии.

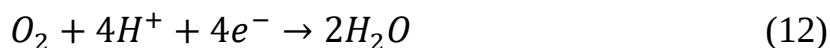
1.2.4 Топливный элемент и электролизер воды с протонообменной мембраной

Наибольшее внимание привлекают ТЭ и ЭВ, в которых в качестве электролита используется протонообменная мембрана (ПОМ). Такие устройства обладают рядом преимуществ по сравнению с их аналогами: высокий КПД, низкие рабочие температуры (70-90°C), быстрый выход на рабочие параметры и др.

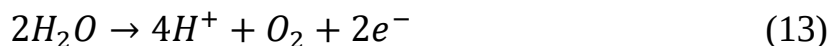
В основе работы ПОМТЭ лежит реакция окисления водорода на аноде и реакция восстановления кислорода на катоде. На аноде молекулярный водород диссоциирует на протоны и электроны по реакции (11):



Протоны мигрируют через ПОМ к катоду, а электроны движутся по внешней цепи, создавая электрический ток. На катоде протоны, электроны и кислород реагируют с образованием воды (12), при этом полезная энергия выделяется в виде электричества и тепла:



В ЭВ вода разлагается под действием электрического тока. На аноде происходит реакция выделения кислорода (13):



Образующиеся при этом протоны перемещаются через мембрану к катоду, где происходит реакция выделения водорода (14):



Перспективным электрохимическим устройством с протонообменной мембраной является обратимый топливный элемент (ОТЭ), способный совмещать в себе функционал электролизера воды и топливного элемента.

1.2.5 Обратимый топливный элемент с протонообменной мембраной

Обратимый топливный элемент с ПОМ – гибридная версия электрохимического устройства с протонообменной мембраной, включающего в себя режим работы ТЭ и ЭВ [12,13]. Сочетание двух режимов работы позволяет использовать ОТЭ как для генерации энергии в режиме ТЭ, так и получать необходимое топливо в виде чистого водорода в режиме ЭВ [12–16]. ОТЭ с ПОМ является эффективной технологией хранения и производства энергии благодаря высокой реальной и теоретической удельной плотности энергии 400 – 1000 Вт·ч и 3660 Вт·ч на 1 кг топлива (водорода), соответственно [17].

Существует две принципиальные схемы устройства: с постоянным электродом и постоянным газом (рисунок 1). В схеме с постоянным электродом катод и анод не меняют своих положений в устройстве при переключении режимов работы и выполняют окислительную и восстановительную функции соответственно. Технологическим преимуществом такой схемы является совместимость с титановыми токосъемниками на катоде, что решает проблему деградации электродов в условиях длительной эксплуатации при высоких потенциалах в режиме ЭВ. Однако необходимость продувки электродов усложняет процесс переключения режимов работы и увеличивает массогабаритные параметры устройства [18,19].

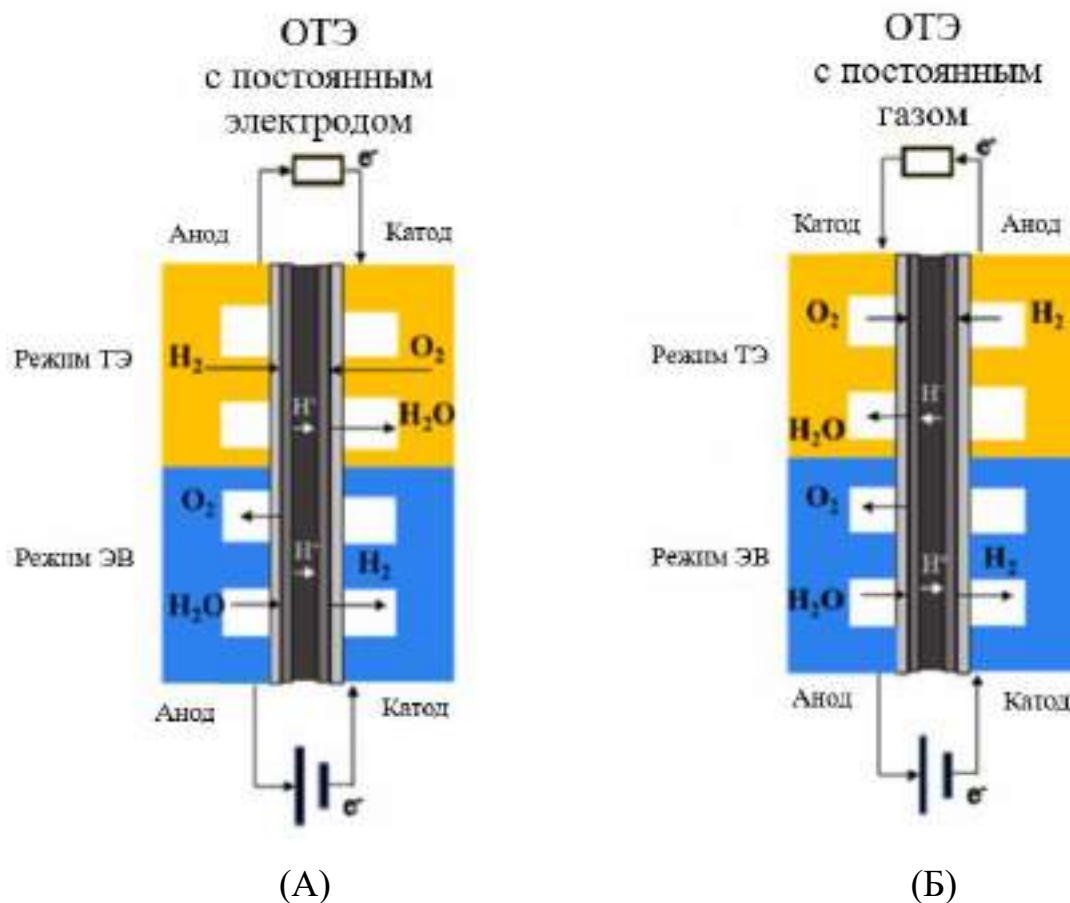


Рисунок 1 – Принципиальные схемы ОТЭ. (А) – с постоянным электродом, (Б) – с постоянным газом [19]

В основе схемы с постоянными газами лежит изменение окислительно-восстановительных свойств электродов при переключении режимов работы ОТЭ без необходимости дополнительной очистки от соответствующих газов. При реализации такой схемы вместо титановых коллекторов тока применяются углеродные газодиффузионные слои (ГДС), обладающие лучшей газопроницаемостью, что особенно важно при работе в режиме ТЭ. Однако в таком случае углеродный ГДС кислородного электрода подвергается коррозии под действием высоких потенциалов, преимущественно в режиме ЭВ (>1.5 В), что приводит к его быстрой деградации, значительно снижающей ресурс работы устройства [17,20,21].

Возможность переключения режимов работы позволяет интегрировать ОТЭ в системы с альтернативными источниками получения энергии, например с возобновляемыми источниками. Поскольку работа ВИЭ напрямую зависит от

внешних факторов (погода, ветер, приливы и отливы), существует необходимость сглаживать колебания в производстве энергии, например с помощью ОТЭ, который может запасать топливо, пока работают ВИЭ и использовать его при энергетических простоях. Подобная технология является экологичной и безопасной, поскольку не выделяет загрязняющие соединения и вещества (рисунок 2).

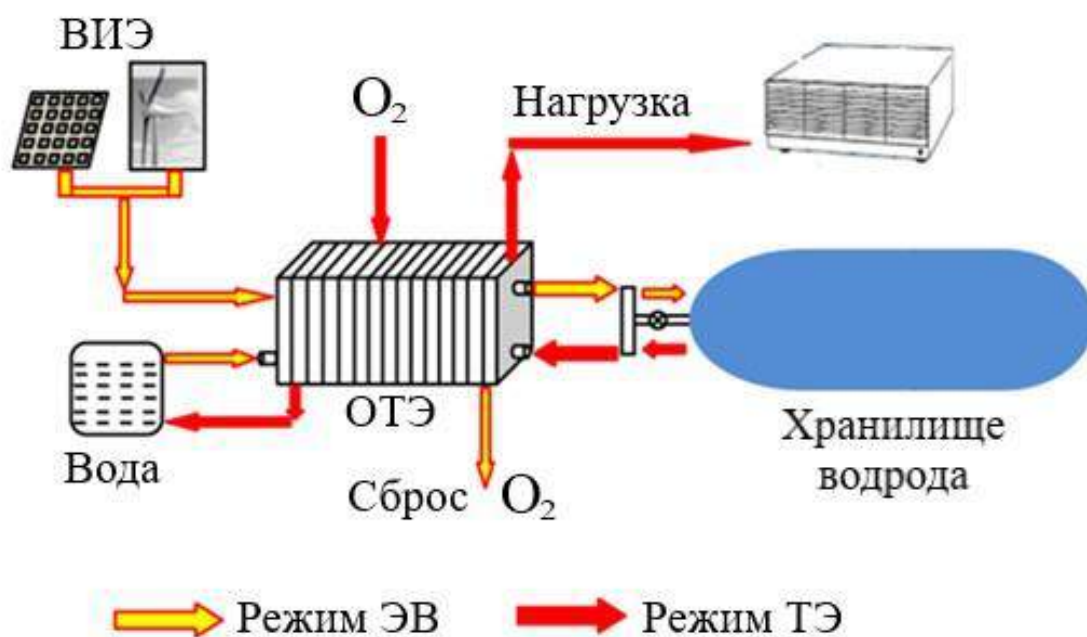


Рисунок 2 – Схема работы ОТЭ и возможности его применения [12]

1.3 Основные компоненты электрохимических устройств с протонообменной мембраной

Основными компонентами всех трёх устройств являются мембранно-электродный блок (МЭБ) и биполярные пластины (БП). МЭБ в свою очередь состоит из газодиффузионных слоев (ГДС) (для ТЭ) или коллекторов тока (для ЭВ), каталитических слоев (КС) и протонообменной мембраны. На рисунке 3 представлено схематичное изображение электрохимического устройства с ПОМ и его компонентами.

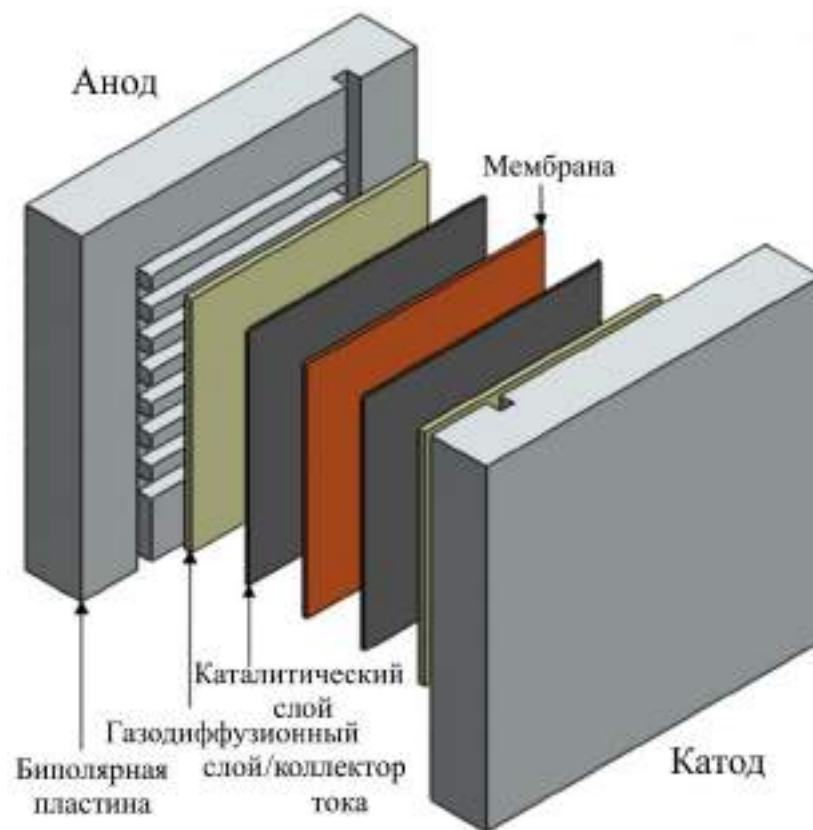


Рисунок 3 – Схематичное изображение состава электрохимического устройства с ПОМ [22]

1.3.1 Биполярные пластины

Мембранно-электродный блок располагается между двумя БП, по газовым каналам которых происходит распределение потока реагентов ко всей поверхности ГДС и отвод продуктов реакции, обеспечивая электрический контакт, водный и тепловой баланс. Материал БП должен быть электропроводным, коррозионностойким, иметь низкую газопроницаемость. Обычно используют металлы (сталь, титан) или углеродные и графитовые материалы [4]. В батарее топливных элементов/ электролизеров воды биполярные пластины разделяют соседние ячейки батареи и являются проводником электрического тока между ними.

1.3.2 Газодиффузионные слои

Газодиффузионные слои служат для эффективного подвода реагентов к активным центрам электрокатализатора в КС и отвода излишков воды. В ТЭ основным материалом для ГДС являются различные виды углеродных

материалов, например углеродная ткань/бумага, получаемая из углеродного волокна. Поскольку одним из основных параметров эффективной работы ТЭ является поддержание водного баланса, на поверхность углеродного материала могут наноситься гидрофобные микропористые слои (МПС) для более эффективного отвода воды. Наиболее коммерчески распространенными вариантами являются углеродные ткани марок ELAT[®], Panex[®] и углеродные бумаги марок Sigracet[®], AvCarb[®] [23,24].

В случае ЭВ с ПОМ углеродные материалы не имеют практической применимости ввиду жестких условий работы, при которых начинаются деградиационные процессы материала (высокая температура (80 – 90°C), высокий рабочий потенциал (до 2 В), высокая концентрация кислорода, кислая среда и др.). Учитывая приведенные условия работы, для подвода реагентов к активным центрам электрокатализатора в КС и отвода газообразных продуктов реакции в ЭВ используются пористые коллекторы тока, обладающие высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью. В качестве материалов коллекторов тока могут применяться графит, нержавеющая сталь, титан, никель, медь. Наиболее распространенным и подходящим по своим физико-химическим свойствам является пористый титан, получаемый методом спекания порошка титана марки ВТ-01, обладающий высокими прочностными и антикоррозионными свойствами. Полученные таким образом коллекторы тока обладают высокой пористостью и обеспечивают эффективный подвод воды к каталитическим центрам электрокатализатора в КС [7,25].

Поскольку ОТЭ с ПОМ является комбинацией двух устройств, для его работы могут применяться как углеродные ГДС, так и коллекторы тока, в зависимости от того, какая конфигурация ОТЭ применяется. Поскольку применение углеродных ГДС в режиме ЭВ ограничено, необходимо либо применять дополнительные материалы для их защиты от коррозии (для конфигурации с постоянным газом), либо использовать устойчивые к коррозии титановые коллекторы тока для режима ЭВ и ГДС для режима ТЭ (конфигурация с постоянным электродом) [26,27].

1.3.3 Каталитические слои

Каталитические слои в электрохимических устройствах с ПОМ располагаются между ГДС и ПОМ и служат для ускорения протекания реакции выделения кислорода и водорода для ЭВ и реакции восстановления кислорода и окисления водорода для ТЭ. Образующиеся при этом электроны по внешней цепи перемещаются между электродами. Для РВК в ЭВ основными электрокатализаторами являются элементы платиновой группы металлов, а именно Ir или Ru, их оксиды и сплавы. Несмотря на более высокую каталитическую активность Ru, в качестве электрокатализатора в ЭВ с ПОМ чаще применяется Ir за свою высокую стабильность и устойчивость к коррозии. Для реакции окисления (режим ТЭ) и выделения (режим ЭВ) водорода основным электрокатализатором является Pt на различных углеродных носителях (сажа, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна) с содержанием Pt от 20 до 60 % масс. [28,29].

1.3.4 Протонообменная мембрана

Последним важным компонентом электрохимического устройства с ПОМ является полимерная мембрана (обычно из перфторированного сульфокислотного материала), основная функция которой состоит в транспорте протонов от анодного КС к катодному. ПОМ должна обладать высокой ионной проводимостью, долговечностью и низкой газопроницаемостью. В зависимости от устройства, в котором она применяется и условий его работы, мембраны подбираются по толщине и составу. Для электролизеров воды преимущественно используются мембраны повышенной толщиной (до 200 мкм), что обусловлено более жёсткими эксплуатационными условиями, такими как значительные перепады давления между анодным и катодным пространством. При этом в ТЭ используются мембраны меньшей толщины (до 50 мкм) для меньших омических потерь и как следствие лучшей протонной проводимости. Основными коммерчески распространенными вариантами являются мембраны марки Nafion[®] (США), Aquivion[®] (Бельгия), Fumapem[®] (Германия) и др. Следует подчеркнуть,

что мембрана обладает ярко выраженными кислотными свойствами, что также определяет проблемы ресурса устройств на ее основе [2–4].

1.4 Деградационные процессы материалов электрохимических устройств

Несмотря на перспективность и теоретическую эффективность технологии ОТЭ, его широкомасштабное применение ограничено из-за низкой деградационной устойчивости компонентов устройства.

1.4.1 Деградация компонентов кислородного электрода обратимого топливного элемента с конфигурацией с постоянными газами

Деградации (механической, химической/электрохимической, термической) подвержены все компоненты электрохимического устройства с ПОМ: мембрана, каталитические слои, ГДС, и БП [30–36]. Каталитические и газодиффузионные слои кислородного электрода подвергаются значительной деградации, обусловленной комплексным воздействием механической и термической нагрузки, а также электрохимической коррозии в процессе эксплуатации [10,33,36–40]. Углеродный носитель электрокатализатора подвергается коррозии из-за большого содержания воды, высокой концентрации кислорода, температуры $\sim 50 - 90^{\circ}\text{C}$, высокого потенциала (1.5 – 2 В) в режиме ЭВ и из-за растворения и агломерирования наночастиц Pt, а также отделения частиц электрокатализатора от носителя в режиме ТЭ [41,42]. Коррозия углеродных ГДС происходит при каталитическом окислении кислородом на поверхности платинового электрокатализатора, причем частицы Pt катализируют процессы деградации на границе раздела каталитический слой/ГДС, где происходит их непосредственный контакт. Также в режиме ЭВ генерация пузырьков кислорода на поверхности электрокатализатора при высоких плотностях тока ($> 1 \text{ А/см}^2$) усиливает кинетику коррозионных процессов [10,33,37–39,43–45].

В основе деградации ПОМ лежит ее механическое разрушение в результате физического воздействия (проколы, растрескивания, низкая влажность, разность давлений), химического воздействия (разрушение функциональных групп мембраны под действием образующихся радикалов ($\text{HO}\cdot$), ($\text{HO}_2\cdot$) и термического

воздействия (вымывание сульфоновых групп под действием высоких температур) [46].

К деградации БП относятся процессы водородного охрупчивания, пассивации и коррозии. Для титановых БП наиболее характерно водородное насыщение из-за высокой реакционной способности титана с водородом. Для БП из стали/алюминия свойственны процессы пассивации и коррозии, возникающие в результате воздействия среды, которая для ТЭ и ЭВ характеризуется высокими потенциалами, влажностью и высоким содержанием кислорода [47].

При использовании ЭВ важно использование воды, очищенной от примесей. Из-за недостаточной очистки вода может содержать ионы Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} . Некоторые из этих ионов, например, Cu^{2+} , могут восстанавливаться на катоде до металлического состояния, а такие как, например, Ca^{2+} или Ti^{4+} вызывают деактивация электрокатализатора, формируя на его поверхности $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или TiO_2 [46].

1.4.2 Водородное охрупчивание титановых коллекторов тока в электролизере воды с протонообменной мембраной

В катодной зоне ЭВ образование пузырьков водорода на поверхности титановых коллекторов тока может вызвать их охрупчивание [48,49]. Коллекторы тока, предназначенные для подвода реагента в электролизерах воды с ПОМ, отвода продуктов реакции и подачи потенциала на электрокатализатор должны обладать достаточной механической прочностью, электропроводимостью, транспортными характеристиками и быть химически нейтральными, не взаимодействуя с реагентами и компонентами ЭВ. Спеченный порошок титана, как было упомянуто ранее, используют в качестве основного материала для коллекторов тока в ЭВ благодаря высокой устойчивости к коррозии, жесткой структуре и оптимальной пористости [9,11]. Однако титан является гидридообразующим материалом, который поглощает большие количества водорода, образуемого на поверхности коллектора тока в ЭВ с образованием соединения переменного состава TiH_x , где индекс (x) колеблется от 0 до 2 в зависимости от давления, температуры и способа насыщения [50,51]. Большие

концентрации водорода негативно влияют на механические свойства титана и снижают его электропроводность и газопроницаемость [52–54], что в свою очередь приводит к снижению производительности ЭВ [8,40].

Удельное сопротивление образцов титана и сплава ВТ1-0 размеренно растет в среднем на 10 – 30 % при увеличении содержания водорода от 0 до 44 ат. %. Рост удельного сопротивления связан с перераспределением водорода в объеме титана и накоплением гидридной фазы TiH_x , которая имеет более высокое электросопротивление. Интенсивное накопление гидридной фазы в приповерхностном слое снижает пластичность сплава, приводит к образованию трещин и вызывает водородное охрупчивание [55–62].

При электролитическом наводороживании в титановом сплаве ВТ1-0 формируется гидридный слой близкий к стехиометрическому составу (TiH_2) толщиной 0.4 мкм, концентрация водорода в глубине образца низкая. Образование хрупких приповерхностных гидридных фаз в процессе электролиза приводит к растрескиванию поверхности образца [63,64].

При насыщении титанового сплава из газовой среды на поверхности образца образуется тонкий гидридный слой состава TiH_2 , толщиной 0.25 мкм, при этом наблюдается равномерное повышенное содержание водорода по всей глубине образца, однако содержание TiH_2 в глубине примерно в два раза ниже, чем в приповерхностном слое [10]. Газофазное насыщение приводит к отличному от электролитического профилю распределения концентрации водорода, который характеризуется меньшим приповерхностным гидридным слоем и большей концентрацией водорода в глубине образца в виде включений TiH_2 [А4]. Данное отличие не должно значимо влиять на процессы, происходящие на поверхности титановых коллекторов тока, однако оно оказывает влияние на многие свойства, в том числе на электропроводность (рисунок 4) [65].

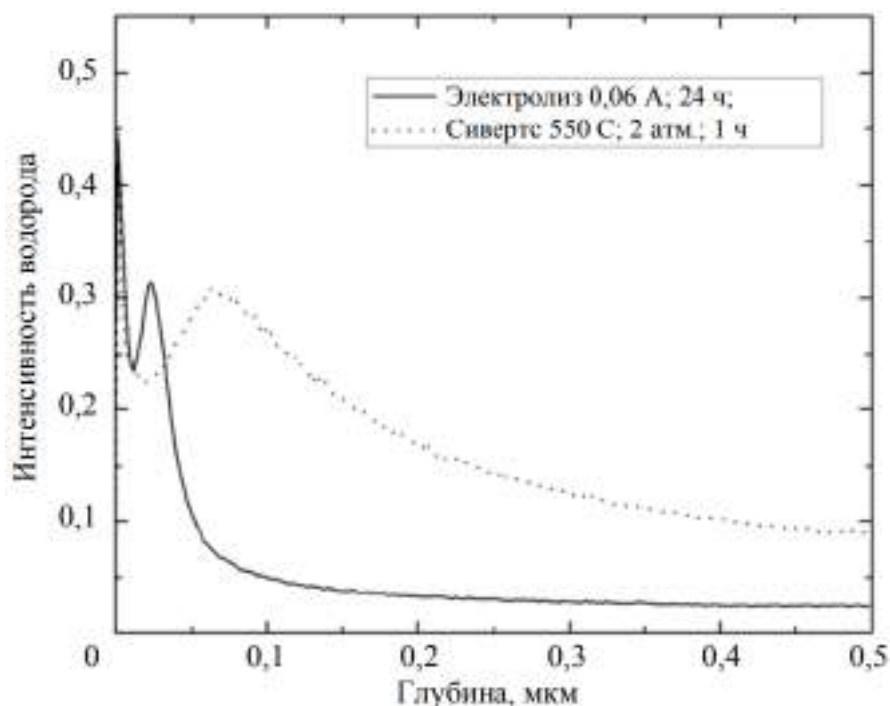


Рисунок 4 – Профили распределения водорода при насыщении электролитически и из газовой среды [65]

1.5 Методы получения наноструктурных покрытий

В последние годы огромное внимание уделяется разработке способов снижения деградации компонентов как в ТЭ, так и в ЭВ с ПОМ. Одно из важных направлений – использование наноструктурных покрытий. Наноструктурные покрытия, повышающие ресурс работы и эффективность электрохимических устройств, могут быть получены различными методами – химическими, термическими, физическими, механическими, а также использованием комбинации этих методов. Выбор в основном зависит от конкретных условий работы и, соответственно, от материала покрытия, обеспечивающего эффективность и долговечность устройства в этих условиях. Наиболее распространенными являются химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ), термическое напыление, электрохимическое осаждение, лазерная плакировка и магнетронное распыление [7,66,67].

1.5.1 Химическое осаждение из газовой фазы

Метод ХОГФ позволяет получать однородные пленки различной толщины и практически любого состава. В рабочей камере происходит термическое

разложение газообразных прекурсоров и на поверхности подложки в результате химических реакций образуется покрытие. При заполнении камеры реакционным газом можно нанести слои нитридов, карбидов. Процессы требуют высоких температур ($1000 - 1100^{\circ}\text{C}$) и давлений, что накладывает ограничения на выбор материалов. Кроме того, образуются токсичные газообразные продукты реакции, которые могут загрязнять атмосферу. Тем не менее, метод используют для нанесения покрытий (например, никелевых, углеродных), защищающих биполярные пластины от коррозии. Метод позволяет получать наноструктурные покрытия, например, на поверхности ГДС на основе углеродной ткани для повышения эффективности и стабильности работы ПОМТЭ [68].

Плазменно-химическое осаждение из газовой фазы (ПХО) лишено некоторых присущих ХОГФ недостатков. Поскольку для разложения прекурсоров используется плазма, процессы протекают при более низких температурах. Например, можно наносить нитридные, карбидные и карбонитридные покрытия при температуре $400 - 500^{\circ}\text{C}$. На свойства получаемых покрытий влияет много параметров – давление, температура прекурсоров и подложки, химический состав газов и паров, протекание химических реакций вблизи и на подложке. Недостатком системы является опасность выброса в атмосферу вредных газообразных продуктов реакций, поэтому требуется надежная система фильтрации [69].

1.5.2 Термическое напыление

Термическое напыление относится к методам вакуумного напыления, при котором частицы распыляемого материала конденсируются непосредственно на напыляемой подложке. В основе метода лежит два физических процесса: испарение исходного материала и его дальнейшее осаждение (конденсация) на подложке. Высокие температуры процесса обеспечивают необходимую подвижность распыляемого материала, что способствует формированию плотного защитного слоя. К преимуществам метода можно отнести возможность распыления химически активных материалов без изменения их химического состава, поскольку вакуум также является защитной средой, а также возможность

получения покрытий сложного состава, таких как оксиды, нитриды и др. Недостатком метода является необходимость поддержания высокого вакуума, иначе полученное покрытие будет неоднородным и пористым [70,71].

1.5.3 Электрохимическое осаждение

В основе метода электрохимического осаждения лежит явление электролиза, при котором в объеме электролита происходит растворение наносимого материала (анода) и его дальнейшее осаждение на поверхности катода. Данный метод имеет широкое применение благодаря большому выбору наносимого материала (практически все металлы) и высокой технологичности процесса. Например, методом электроосаждения получены плотные равномерные нанопокрывтия из золота толщиной 180 нм, которые улучшили стабильность титановых коллекторов тока и повысили эффективность ЭВ [72]. Существует несколько способов нанесения покрытий электрохимическим методом: ванное осаждение, местное осаждение, проточное осаждение и др. Достоинством метода является ряд различных варьируемых параметров, которые позволяют повысить производительность процесса электрохимического осаждения, например повышение температуры выше определенных значений вызывает повышенное испарение электролита и т.д. Недостатком служит образование пассивирующей пленки, которая образуется на поверхности материала в процессе осаждения [73–75]. Электроосаждение традиционно используют для получения антикоррозионных и износостойких покрытий, например, для защиты БП электрохимических устройств наносят золотые покрытия. В результате протекания электрохимической реакции на проводящей поверхности происходит выделение металла, сплава или оксида. В последнее время метод стали применять для получения композитных покрытий путем введения в электролит микро- или наночастиц оксидов, нитридов, карбидов и др. Для защиты БП были также предложены аморфные никель-фосфорные покрытия с включениями наночастиц восстановленного оксида графена [76]. Также электроосаждением можно наносить наноструктурные пленки на титановые коллекторы тока. Метод имеет некоторые ограничения: электроосаждение протекает в неравновесных условиях,

что приводит к изменениям свойств нанесенных материалов, при этом возможно образование микротрещин, а также данным методом нельзя получать многослойные покрытия. Недостатками также является использование токсичных реагентов и возможное загрязнение окружающей среды [7].

1.5.4 Лазерная плакировка

Лазерная плакировка – процесс нанесения покрытия с помощью лазера (например, CO_2 лазера или высокомощного волоконного лазера), который расплавляет металлический порошок. Метод заключается в нанесении твердого и износостойкого материала на поверхность более мягкого материала подложки без ее плавления. На качество наносимого материала влияют различные параметры процесса: мощность лазера, диаметр лазерного пятна, частота лазерного луча и др. Полученные таким образом покрытия могут обладать высокой плотностью на больших поверхностях, а также повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью [66,77]. Лазерная плакировка экологически безопасна, метод не использует химические процессы, однако существуют ограничения по наносимым материалам. Обычно это сплавы на основе никеля и кобальта или никеля и хрома, некоторые нержавеющие стали и карбиды, например карбид вольфрама. Недостатком метода является сложность получения покрытий с определённой наноструктурой поверхности и тонких покрытий. Метод может быть использован для получения защитных покрытий стальных биполярных пластин. Например, в работе [66] для таких пластин рекомендованы коррозионностойкие NiCr-покрытия с добавками титана.

1.5.5 Магнетронное распыление

В последнее время всё большее внимание привлекают плазменные методы нанесения покрытий, основанные на физическом осаждении из паровой фазы [67,68,78–82]. Использование плазмы позволяет не только получать пленки и покрытия, но также модифицировать и протравливать поверхности подложки ионами и/или электронами, добавлять другие элементы в состав, как покрытия, так и подложки (например, проводить азотирование и оксидирование). Для генерации плазмы применяют разряды от источников постоянного тока,

импульсных источников постоянного тока, высокочастотных источников тока и др. Магнетронное распыление (МР) – наиболее перспективная технология использования низкотемпературной плазмы [83–87]. Возможность контролировать и варьировать параметры плазмы позволяет наносить кристаллические и аморфные покрытия и пленки разной толщины, имеющие необходимые состав, структуру, стехиометрию, плотность и пористость. Могут быть получены покрытия сложного состава, в том числе диэлектрические (при использовании реактивного распыления). В отличие от других методов можно наносить покрытия на подложки разной формы и структуры поверхности, на дисперсные и волокнистые материалы, в том числе, на материалы, не выдерживающие нагрев. Предварительная обработка поверхности подложки, нанесение покрытия и, при необходимости, его дальнейшее модифицирование и обработка могут быть проведены в вакуумной камере в едином процессе. Метод эффективный и экологически безопасный, без выделения вредных веществ в окружающую среду. Разработаны и используются различные магнетронные распылительные системы (например, распылительная система в НИЦ «Курчатовский институт», приведена на рисунке 5). Основные режимы: режим постоянного тока (ПТ), импульсный среднечастотный режим, высокочастотный режим (ВЧ), магнетронное распыление импульсами высокой мощности [86,88–91]. Кроме того, возможна подача постоянного или импульсного положительного или отрицательного напряжения смещения на подложку, что дает дополнительные возможности регулирования свойств покрытий [92]. Существующие магнетронные системы позволяют наносить покрытия на изделия с большой площадью поверхности.

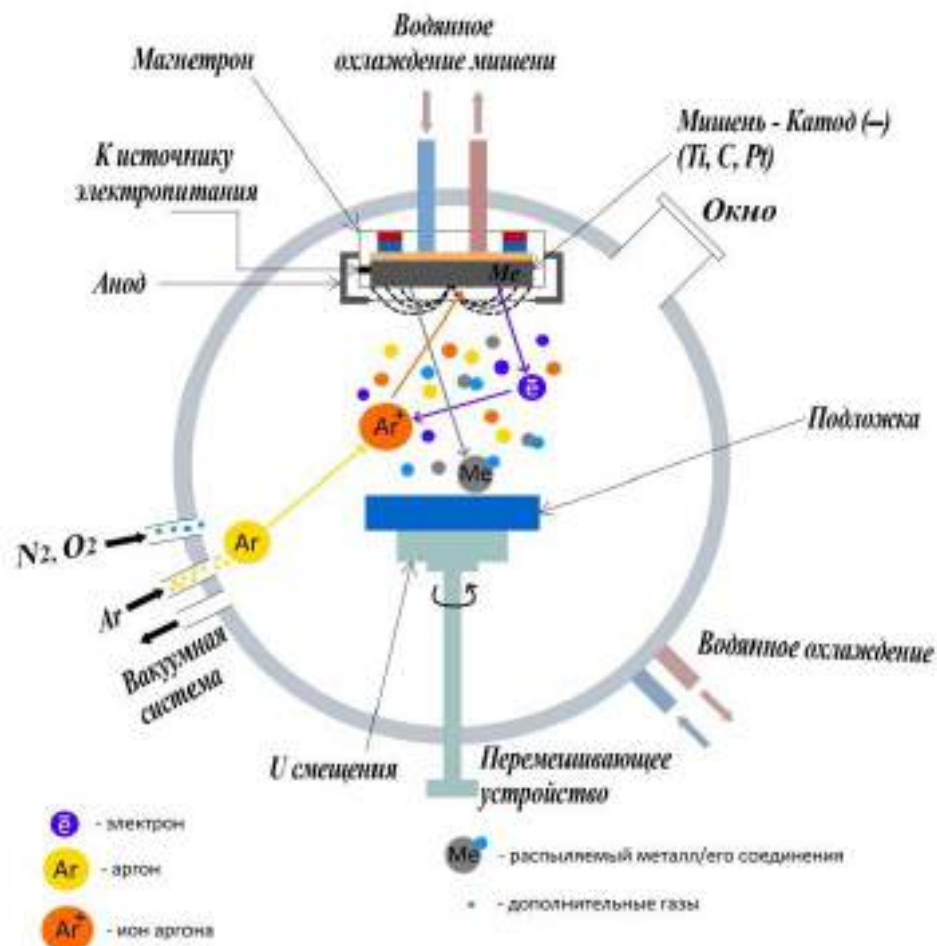


Рисунок 5 – Магнетронная распылительная система в НИЦ «Курчатовский институт» [93]

Для нанесения покрытия на углеродный ГДС метод МР является наиболее подходящим, позволяющий формировать покрытия различного состава, структуры и морфологии без негативного влияния на углеродный материал.

1.6 Наноструктурные покрытия: состав, структура и свойства

Выбор материала, структуры и толщины покрытия, обеспечивающего долговечность и эффективность работы ПОМ, КС, ГДС, а также БП зависит от конкретных условий работы соответствующего компонента электрохимического устройства. Кроме коррозионной стойкости необходимо учитывать и другие свойства компонентов (электропроводность, теплопроводность, твердость). Например, различие в коэффициентах теплового расширения покрытия и подложки биполярных пластин может существенно влиять на адгезию покрытия и способствовать проникновению агрессивных реагентов. В большинстве случаев

используют покрытия на основе благородных металлов (Pt, Pd, Au, Ir) и некоторых других переходных металлов IV – VI группы, в основном Ti и Cr. При этом активно изучается возможность применения нанопокровтий из оксидов, нитридов и карбидов переходных металлов.

1.6.1 Наноструктурные покрытия на основе благородных металлов

Благородные металлы, такие как золото, платина и иридий обладают высокой коррозионной стойкостью и электропроводностью. Эти материалы, особенно золото, традиционно применяют для защиты компонентов электрохимических устройств [84,94–96]. Золотое покрытие толщиной 1 мкм титановых БП в ОТЭ предотвращает образование пассивного оксидного слоя на поверхности титана в режиме ЭВ, а также уменьшает омическое сопротивление материала приблизительно в 1.8 раз по сравнению с титаном без покрытия (таблица 1) [95,97]. Однако использование таких покрытий сильно повышает стоимость устройства, поэтому исследования последнего десятилетия направлены на снижение содержания благородных металлов и разработку нанопокровтий.

Нанопокровтия из золота, получаемые методом магнетронного распыления, разрабатывают для повышения коррозионной стойкости БП из титана, нержавеющей стали и алюминия. Установлено, что золотое нанопокровтие БП для ПОМТЭ толщиной всего 10 нм обеспечило достаточную коррозионную стойкость и электропроводность [98,99].

Таблица 1 – Омическое сопротивление ТЭ с титановыми пластинами без покрытия и с титановыми пластинами, покрытыми золотом [97]

Образец	Напряжение на ТЭ, мВ			
	500	600	700	800
Титан без покрытий	0.169 Ом	0.172 Ом	0.172 Ом	0.186 Ом
Титан + Au	0.093 Ом	0.097 Ом	0.098 Ом	0.1 Ом

Кроме золота методом МР могут быть получены наноструктурные покрытия из других благородных металлов (Pt, Pd) для защиты титановых

компонентов электрохимических устройств с ПОМ [3,100,101]. Модифицирование платиной для повышения стабильности титана в условиях окислительного/коррозионного может быть более эффективным при сочетании магнетронного распыления и ионной имплантации платины [3]. Испытания наноструктурных покрытий из Pt и Pd, нанесенные методом МР на электроды из титана показали, что покрытия толщиной менее 100 нм существенно повышают устойчивость анодных коллекторов тока из пористого титана в электролитах с кислой средой. Наилучшую устойчивость демонстрируют образцы с покрытием из платины, нанесенной при подаче отрицательного импульсного напряжения смещения на подложку благодаря высокой плотности нанесения и меньшей пористости покрытия [100].

Для защиты титановых коллекторов тока от наводороживания, поверхностного окислительного и коррозионного подобраны режимы нанесения плотных платиновых нанопокрывов (режим ПТ с подачей импульсного напряжения смещения на Ti подложку), а также нанесения каталитически активных слоев с большой удельной поверхностью (импульсный режим нанесения). Покрытия были испытаны в растворах серной кислоты и в электрохимических ячейках с ПОМ, показан рост долговечности титановых коллекторов тока [101].

Разработана технология МР для получения наноструктурных платиновых покрытий, проявляющих каталитические свойства. ГДС с нанесенным Pt-покрытием были изготовлены методом одноступенчатого МР в различных режимах, при этом размер частиц составляет около 1 – 2 нм, а толщина покрытия не более 200 нм. Пленки Pt (Рисунок 6а) и Pt-углерод (Рисунок 6б) (95 – 97 масс. % Pt) наносили непосредственно на газодиффузионные слои. Нанесенные покрытия характеризуются повышенной стабильностью, определяемой методом ускоренного стресс-теста (УСТ) на долговечность [102].

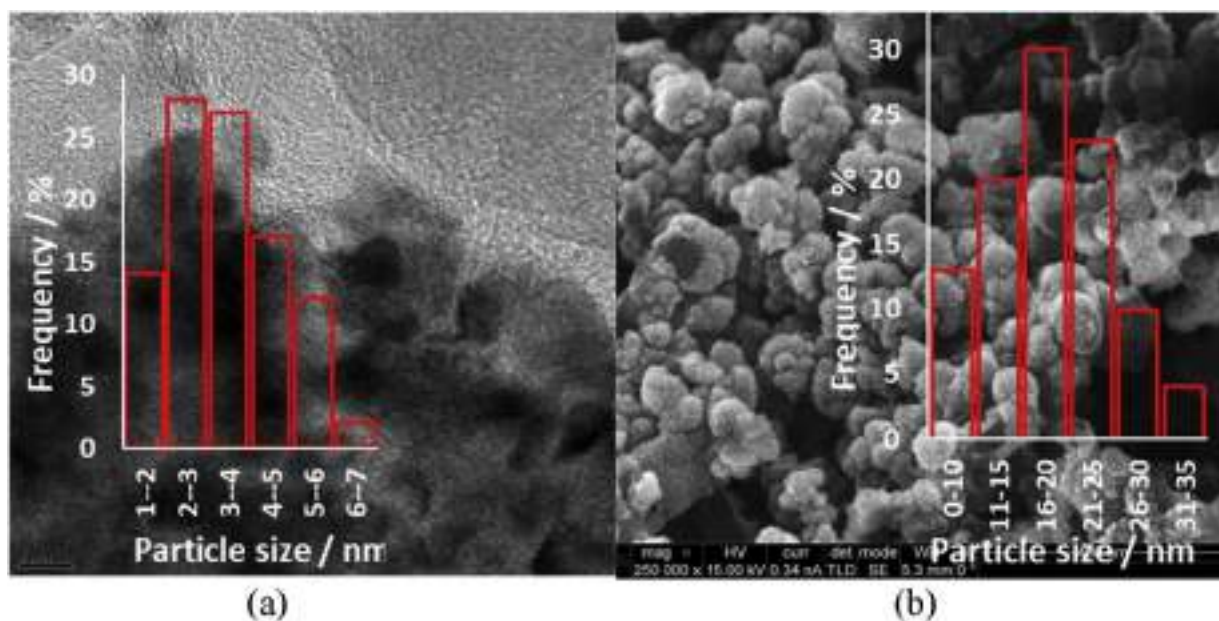


Рисунок 6 – ПЭМ изображения наноструктурных платиновых покрытий. (a) – нанопленка Pt, (b) – нанопленка смеси Pt-углерод [102]

Титановые коллекторы тока с нанесенными методом МР наноструктурными слоями Ir или Pt при загрузке 0.1 мг/см^2 обладают долговечностью в 10 раз выше, чем у ЭВ с коллекторами тока без нанесенного слоя [103,104]. Результаты испытаний показали, что даже после 4000 часов работы устройства стабильно работали. Слой Ir, полученный методом МР с загрузкой 0.025 мг/см^2 , обеспечивает защиту, аналогичную коммерческим ЭВ с ПОМ с загрузкой Au или Pt в 40 раз больше [105].

1.6.2 Наноструктурные покрытия на основе переходных металлов IV – VI группы

Для повышения коррозионной стойкости также используются покрытия на основе переходных металлов на примере хрома, ниобия и тантала [A1]. Исследования показали, что защитные свойства сильно зависят от наноструктуры покрытия. Для нанесения хрома на стальные биполярные пластины в ПОМТЭ использовали метод МР. Благодаря нагреву подложки (до 300 и 500°C) удалось получить покрытия из нанохрома: при температуре 300°C получились островковые покрытия с размером зерна нанохрома 50 нм (рисунок 12 (a)), а при 500°C плотные покрытия с более крупными зернами пирамидальной структуры

(рисунок 12 (б)). Скорость коррозии нержавеющей стали с покрытиями из нанохрома на 1 – 2 порядка ниже, чем скорость коррозии стали без покрытия [106].

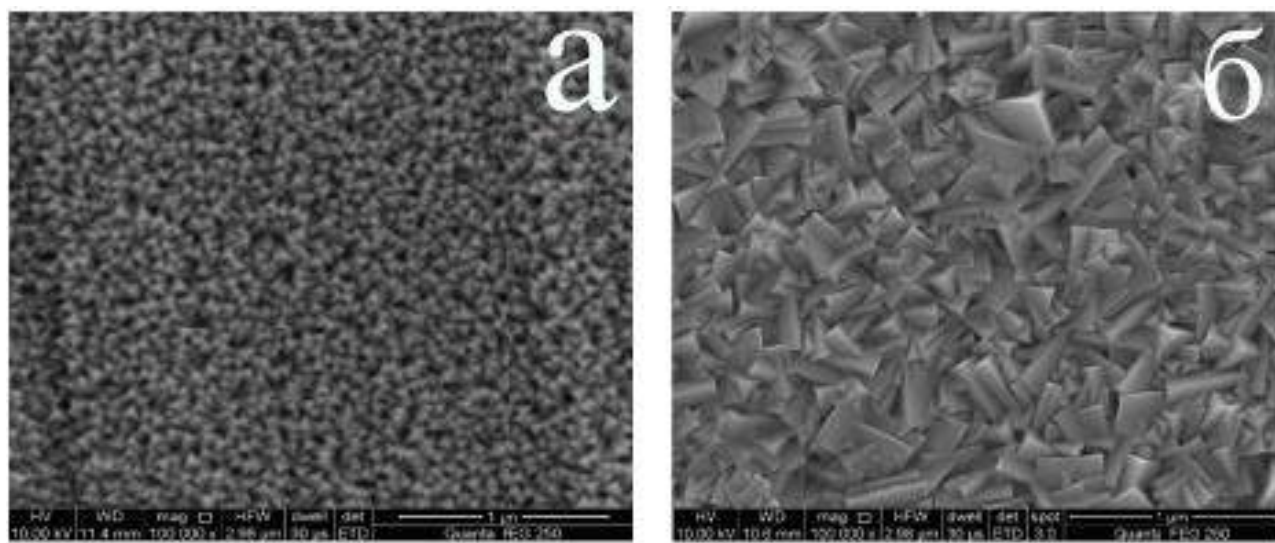


Рисунок 7 – СЭМ изображения структуры покрытия на основе Cr, полученного при различной температуре. (а) – нанохром при 300°C, (б) – нанохром при 500°C [106]

Ниобий и тантал также обладают высокой химической стабильностью и имеют высокую коррозионную стойкость, что позволяет использовать их в качестве антикоррозионного материала. Методом МР можно получить наноструктурные покрытия с плотной структурой, состоящей из мелких зерен при использовании отрицательного напряжения смещения на подложке. Покрытия позволяют повысить коррозионную стойкость, которая необходима для повышения ресурса работы компонентов ПОМТЭ [107,108].

1.6.3 Наноструктурные покрытия на основе оксидов, карбидов и нитридов переходных металлов IV – VI групп

Снижение долговечности ПОМТЭ часто обусловлено коррозией углеродных материалов ГДС в результате оксидирования с образованием CO_2 . В качестве альтернативного варианта предлагают использовать карбиды и нитриды переходных металлов IV – VI групп (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W), которые обладают механической и химической стабильностью, а также высокой

электропроводностью. Более того, карбиды переходных металлов IV – VI групп проявляют каталитические свойства, и ведут себя как благородные металлы в таких электрохимических реакциях как выделение кислорода и выделение водорода (в зависимости от состава и структуры карбидов) [108–114]. Карбиды имеют высокую твердость, теплопроводность и электропроводность. Среди них самую высокую электропроводность имеет карбид вольфрама (WC), который стабилен в условиях термического и электрохимического окисления. Однако карбиды, получаемые традиционными металлургическими способами, имеют очень низкую удельную поверхность. Одним из решений данной проблемы является синтез наноструктурных частиц, например методом МР, однако работы по получению нанокристаллических покрытий из карбидов переходных металлов IV – VI групп связаны в основном с повышением твердости, износостойкости и снижением коэффициента трения конструкционных материалов. Лишь в нескольких исследованиях нанесение карбидов методом МР использовали для повышения стабильности и коррозионной стойкости компонентов электрохимических устройств. Так, распыление мишени из W на углеродный порошок и последующий отжиг при 1100°C позволяет получить стабильный носитель электрокатализатора для ПОМТЭ. В результате углеродный носитель покрылся защитным слоем карбида вольфрама, обладающий высокой удельной поверхностью и коррозионной устойчивостью [115].

Карбиды и нитриды переходных металлов используют в качестве защитных покрытий БП в ПОМТЭ, поскольку они обладают необходимой электропроводностью и коррозионной стойкостью [84,116,117]. Например применение карбидов молибдена и нитридов хрома, нанесённых методом МР на БП из нержавеющей стали для ПОМТЭ позволяет повысить их коррозионную стойкость, сохраняя высокую электропроводность [117–123].

Представляют интерес и покрытия из нитридов тантала. По результатам электрохимических исследований наноструктурные покрытия TaN, полученные методом реактивного МР при разных потоках азота повысили коррозионную стойкость БП из нержавеющей стали в большей степени, чем покрытия из чистого

тантала [124]. БП из нержавеющей стали без покрытий и с покрытиями из тантала и его соединений были исследованы с помощью электрохимических испытаний при комнатной температуре и при 80°C [124]. Нанокристаллические пленки значительно улучшили не только электрохимические характеристики, но и электропроводность БП. Независимо от атомного соотношения Ta:N скорость коррозии всех покрытий относительно низкая. Следует отметить, что наилучшую коррозионную стойкость всё же показали не однослойные, а многослойные покрытия TaN/TiN/Ta/Ti из зерен колончатой структуры. Многослойные наноструктурные покрытия действительно открывают большие возможности, особенно при защите БП, так как не позволяют агрессивным реагентам проникнуть сквозь поры однослойных пленок [125,126].

1.6.4 Наноструктурные покрытия на основе титана и его соединений

Среди переходных металлов IV – VI групп особое внимание заслуживает титан и его соединения [A2]. Такие свойства как высокая прочность, термостабильность, коррозионная стойкость, высокая твердость и теплопроводность делают покрытия на его основе наиболее привлекательными, в том числе для защиты компонентов электрохимических устройств [127].

Получение пленок металлического титана требует условий высокого базового вакуума ($<10^{-7}$ Па), так как наличие остаточных газов в камере может привести к формированию нитридных, оксидных и смешанных фаз [128,129]. Поскольку толщина может влиять на связь покрытия с подложкой, структурные и поверхностные свойства, исследовалась зависимость структуры от толщины пленки в диапазоне 100 – 720 нм с помощью МР в режиме ПТ. При толщинах 153 – 205 нм пленки представляли собой плотный кристаллический металлический титан с примесями оксидных фаз, при этом с дальнейшим увеличением толщины пленки приобретали поликристаллическую структуру [129].

Одной из особенностей применения покрытий на основе титана, полученных методом МР, является возможность их применения для улучшения эффективности и долговечности ПОМТЭ, например, нанося покрытие на углеродный ГДС. Лучшее покрытие толщиной 220 нм имело колончатую

структуру с угловатыми выступами размером 29 – 43 нм. В результате было показано, что нанесение титанового покрытия на ГДС приводит к улучшению вольтамперной характеристики (ВАХ) мембранно-электродного блока по сравнению с МЭБ без титанового покрытия. Авторы связывают это с образованием трехфазной границы раздела между ГДС, титановым покрытием и слоем катализатора на аноде, в результате чего электрохимическая реакция протекает легче [130].

Также титан может использоваться в качестве тонкого подслоя в каталитическом слое для повышения адгезии платинового электрокатализатора. Проведенные исследования показали, что включение титанового подслоя толщиной даже 33 Å привело к существенному увеличению каталитической активности в РВК напыленных пленок Pt [131].

На рисунке 8 представлено изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) полученного наноструктурного покрытия титана, нанесенного методом МР в режиме ПТ на поверхность углеродного ГДС (толщина покрытия не превышает 100 нм). Авторами показан рост долговечности ГДС, а также рост ресурса и производительности устройства в целом [132].

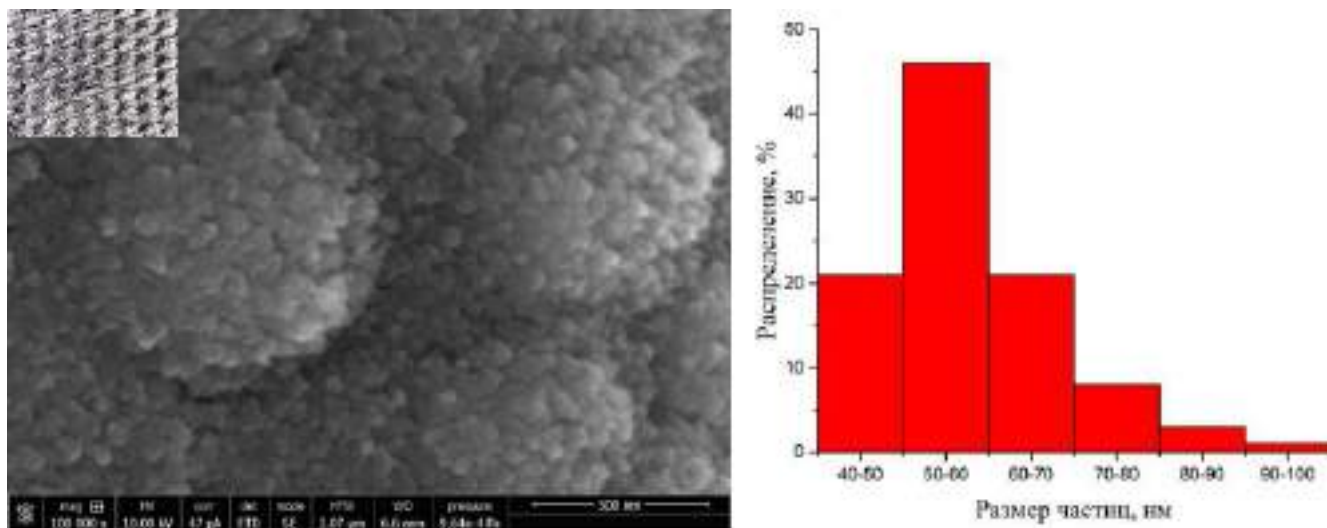


Рисунок 8 – СЭМ изображение поверхности ГДС с нанесенным защитным покрытием методом МР [132]

Порошок титана может успешно применяться в составе ГДС для увеличения его коррозионной стойкости. Однако использование частиц большого

размера (порошка) приводит к значительному изменению свойств материала и неоднородности нанесения [24].

Методом реактивного МР могут быть получены пленки диоксида титана TiO_2 определенной кристаллической фазы (как правило, анатаз или рутил) [133,134]. При создании защитных покрытий для компонентов электрохимических устройств с ПОМ оксиды титана, соответствующие фазам TiO_2 , не подходят из-за низкой электропроводности (удельная электропроводность $<10^{-6}$ См/м). Однако, такие оксиды как Ti_4O_7 могут быть успешно использованы для этих целей, так как их удельная электропроводность достигает 1.0×10^5 См/м [134].

Недавние исследования показали, что покрытия на основе титана могут служить эффективной антикоррозионной защитой биполярных пластин. На титановые биполярные пластины ЭВ с ПОМ нанесли Ti_4O_7 . Использовалось ВЧ распыление в плазме аргона порошка Ti_4O_7 , помещенного в держатель для мишени. Титановые БП с покрытием были помещены в электролизную ячейку и изучено влияние покрытия на производительность электролизера воды. Эффективность оказалась сравнимой с эффективностью при использовании БП, покрытых золотом или платиной. Была показана стабильность ВАХ для МЭБ электролизера с нанесенным покрытием окиси титана в течение 20 часов [135].

Поликристаллические пленки нитрида титана (TiN), полученные методом реактивного МР, обладают полупроводниковым n -типом проводимости, поскольку четвертый валентный электрон атома титана (три электрона образуют ковалентные связи с азотом Ti-N) при небольшом тепловом возбуждении отрывается от атома титана. Эти электроны создают в запрещенной зоне мелкие донорные уровни. Для их перевода в зону проводимости достаточно энергии активации 0.15 эВ (при $210 < T < 330 \text{ K}$). Таким образом, в TiN имеется большая концентрация электронов проводимости [136].

Оксинитриды титана (TiO_xN_y) обладают механическими, оптическими и электронными свойствами, которые можно регулировать, меняя соотношение x/y . Пленки/покрытия TiO_xN_y в основном получают для целей оптоэлектроники и

медицины, однако в последнее время возник интерес к возможности модифицирования с их помощью электродов устройств для хранения энергии, а также к использованию оксинитридов для защиты от коррозии благодаря их термической и химической стабильности [137,138]. При разных условиях нанесения (уменьшение содержания кислорода x от 2 до 0 и увеличение содержания азота y от 0 до 1) могут быть получены диэлектрические пленки, пленки с высокой электропроводностью (TiN) и различные промежуточные варианты. Таким образом, меняя соотношение N_2/O_2 , добавляемых к аргону, методом ПТ реактивного распыления при комнатной температуре можно получать покрытия различного состава, в том числе TiO_xN_y [139]. Исследования оксинитридных покрытий титана, полученных методом импульсного реактивного МР показали, что структура, элементный и фазовый состав покрытий зависят не только от соотношения кислород/азот в составе реактивного газа, но также от величины отрицательного напряжения смещения на подложке [140]. Несмотря на возросший интерес к оксинитридам титана, возможности их использования в качестве антикоррозионных покрытий электродов пока практически не изучены.

К одному из немногочисленных исследований по данной тематике относится работа, в которой рассматриваются покрытия на основе оксидов, нитридов и оксинитридов титана, полученные методом МР. Структура полученных покрытий на основе соединений титана представлена на рисунке 9. Подобные покрытия продемонстрировали способность существенно повышать коррозионную стойкость углеродных ГДС и тем самым увеличивать ресурс работы электрохимического устройства [132]. В результате время работы устройства удалось увеличить в 2 раза, при этом удалось снизить напряжение устройства при плотности тока 0.5 A/cm^2 с 1.85 В до 1.65 В.

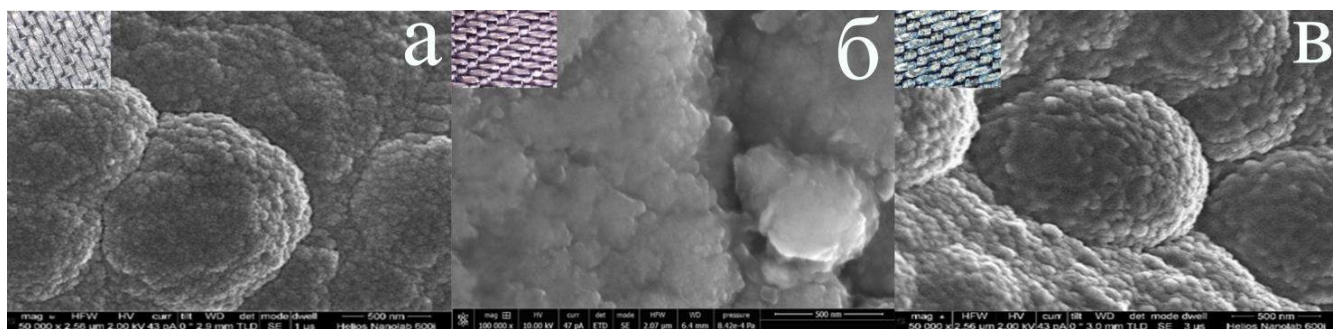


Рисунок 9 – СЭМ изображения поверхностной структуры ГДС с нанесённым покрытием. а – титан, б – нитрид титана, в – оксинитрид титана [132]

Покрyтия из карбида титана (TiC) отличаются механической прочностью, жаропрочностью, химической стойкостью и достаточно высокой электропроводностью, что позволяет их использовать для защиты от коррозии углеродных тканей и волокон. Формирование покрытия состава TiC возможно методом реактивного МР с использованием титановой мишени в смеси газов Ar и CH_4 . Полученные покрытия позволяют повысить износостойкость и химическую стойкость углеродных материалов. Образец с покрытием TiC проявил стойкость даже в такой агрессивной среде как H_2S при температурах до 900°C [93,141].

Сформированный ГДС для ОТЭ с использованием металлической керамики на основе карбида титана (80 масс. % TiC и 20 масс. % IrTiO_x) продемонстрировал хорошие электропроводность и газопроницаемость. Было показано, что использование ГДС на основе карбида титана не оказывает существенного влияния на первоначальные характеристики. Продemonстрирована эффективная работа устройства в режиме ТЭ и ЭВ в течение 60 часов. Таким образом используемый ГДС на основе карбида титана позволил увеличить стабильность электрохимических характеристик ОТЭ и снизить потери характеристик вследствие коррозии углеродного ГДС [26].

Одним из наиболее перспективных титановых покрытий является многокомпонентное соединение – карбонитрид титана (TiC_xN_y) [А3]. Этот материал, имеющий высокую электропроводность, механические свойства и химическую стойкость лучше, чем у TiC и TiN , представляет интерес для

использования в качестве антикоррозионных покрытий электродов и может быть получен методом реактивного МР [142,143].

Применение TiC_xN_y в качестве покрытия электродов в электрохимических устройствах подробно описано в [144,145]. Полученный методом МР, карбонитрид титана позволил повысить ресурс работы ОТЭ с ПОМ с 12 часов работы до 32. Также показано, что использование TiC_xN_y в качестве подслоя на кислородном электроде ОТЭ позволяет повысить эффективность электрокатализаторов за счёт образования трехфазной границы раздела, благодаря которой электрохимическая реакция протекает легче.

1.7 Выводы к главе 1

Проведенный обзор литературных источников показывает, что на данном этапе эксплуатация ОТЭ с ПОМ ограничена ввиду низкой коррозионной стойкости его компонентов, а именно углеродных ГДС, подвергающихся деградации из-за высоких потенциалов ОТЭ в режиме ЭВ, достигающих 2 В. Однако существует возможность повышения деградационной устойчивости за счёт применения антикоррозионных покрытий, которые могут быть нанесены различными методами.

Магнетронное распыление – наиболее перспективная технология нанесения покрытий. Возможность контролировать параметры плазмы позволяет наносить кристаллические и аморфные покрытия и пленки разной толщины, имеющие необходимые состав, структуру, стехиометрию, плотность и пористость. Методом МР получают покрытия/пленки толщиной несколько нанометров на основе благородных металлов (Pt, Au, Ir, Pd), которые традиционно применяют для защитных покрытий, однако их применение повышает стоимость устройств. Как показывают результаты исследований, использование МР позволяет получить наноструктурные покрытия практически из всех материалов и композитов, которые обладают нужными для электрохимических устройств свойствами (коррозионной стойкостью, высокой электропроводностью, стабильностью, твердостью и др.). Перспективны наноструктурные покрытия из более экономически доступных карбидов и нитридов переходных металлов IV – VI

групп (Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W), синтезированные в различных режимах магнетронного распыления с использованием плазменных и термических методов обработки. Испытания показали их эффективность и долговечность.

Для создания защитных наноструктурных покрытий необходимо использовать и совершенствовать разные подходы, однако представленный обзор литературных данных подтверждает перспективность плазменных методов, и, конкретно, технологии магнетронного распыления и ионного модифицирования для получения наноструктурных покрытий для компонентов электрохимических устройств.

Соединения титана, полученные методом МР, представляют собой наиболее перспективный вид защитного материала для компонентов электрохимических устройств, благодаря своим физико-химическим свойствам. Особое внимание привлекает многокомпонентное карбонитридное покрытие, объединяющее в себе свойства карбидов и нитридов титана, свойства которых подходят для защиты электродов электрохимических устройств.

Глава 2. Материалы и методы

2.1 Подготовка компонентов мембранно-электродного блока

Для сборки МЭБ необходимо подготовить компоненты и произвести ряд технологических процессов. На рисунке 10 представлена блок-схема всех технологических процессов, необходимых для сборки МЭБ.



Рисунок 10 – Блок-схема технологических процессов для изготовления МЭБ

2.1.1 Методика синтеза электрокатализатора

Для сборки МЭБ были синтезированы платиновый и иридиевый электрокатализаторы, обозначаемые как Pt^{40}/C и Ir-чернь, где С – углеродный

носитель, а верхний индекс 40 – массовая доля Pt. Синтез электрокатализаторов включал подготовку углеродного носителя (для Pt) и синтез наночастиц.

Наиболее широко распространенным углеродным носителем является сажа марки Vulcan XC-72. Для устранения физических и химических примесей (ионов металлов и органических соединений) носитель подвергали глубокой очистке. Процедура заключалась в кипячении сажи в концентрированной серной кислоте с добавлением 5 мл пероксида водорода на протяжении 8 часов в условиях постоянного перемешивания. После обработки остатки кислоты удаляли последовательной промывкой и трехкратным кипячением в бидистиллированной воде. Очищенный носитель высушивали и подвергали механическому измельчению с использованием химических измельчителей. Завершающим этапом подготовки являлся отжиг носителя при температуре 450°C в течение одного часа, целью которого было обогащение поверхности кислородсодержащими функциональными группами.

Синтез наночастиц Pt и Ir проводился методом химического восстановления гексахлорплатиновой кислоты ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в этиленгликоле и химического восстановления гексахлориридиевой кислоты (H_2IrCl_6) в боргидриде натрия соответственно.

Для синтеза наночастиц платины водный раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ заданной концентрации добавляли по каплям к суспензии носителя в атмосфере инертного газа (аргона) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После 30 минут перемешивания при комнатной температуре, систему нагревали до 75°C со скоростью 1°C/мин и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Последующее быстрое повышение температуры до 180°C и выдержка в течение 1 часа приводили к восстановлению ионов платины до металлической формы на поверхности носителя. После полученную реакционную смесь охлаждали и по каплям добавляли 2 М раствор HCl до снижения pH ~ 6. Полученный твердый продукт отделяли фильтрованием, тщательно промывали бидистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 70°C до полного удаления влаги.

Для синтеза иридиевой черни в стакан добавляли водный раствор H_2IrCl_6 с разбавлением в бидистиллированной воде. Данный раствор при постоянном перемешивании при помощи магнитной мешалки доводили до температуры 60°C и добавляли КОН (может также использоваться NaOH) для создания щелочной среды ($\text{pH}=13$). После достижения необходимой среды в растворе температуру увеличивали до 90°C . После достижения раствором темно-фиолетового цвета в стакан добавляли расчетное количество раствора NaBH_4 2М в NaOH 2М. При добавлении раствора боргидрида натрия наблюдалось обильное газовыделение. Смесь выдерживали при 90°C до прекращения газовыделения. Полученный твердый продукт отделяли фильтрованием, тщательно промывали бидистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 70°C до полного удаления влаги.

В результате синтеза были получены образцы электрокатализаторов состава Pt^{40}/C и Ir-чернь.

2.1.2 Методика приготовления каталитических чернил

Каталитические чернила представляли собой суспензию электрокатализатора с раствором иономера в изопропанол. Содержание иономера в композиции составляло 15% масс. от массы электрокатализатора для катода (электрокатализатор Pt^{40}/C на углеродном носителе с масс. содержанием Pt 40%) и анода (смесь - электрокатализатора Pt^{40}/C и электрокатализатора Ir-чернь).

Необходимое количество электрокатализатора для катода определялось исходя из расчета плотности нанесения металлов платиновой группы (Pt) – 1.5 мг/см^2 . Потери при нанесении составляли 10% от полезного расхода.

Для анодного каталитического слоя, где в качестве электрокатализатора использовалась Ir-чернь с платиной в соотношении 1:1, необходимое количество определялось исходя из расчета плотности нанесения – 3.0 мг/см^2 . Потери при нанесении составляли 10% от полезного расхода.

Исходя из этого, количество электрокатализатора для катодного и анодного каталитического слоя $M_{\text{ЭК}}$ составило (15):

$$M_{\text{ЭК}} = m_0 \cdot S \cdot \frac{1}{\eta} \quad (15)$$

Где m_0 – масса электрокатализатора (г), S – площадь рабочей поверхности МЭБ (см^2), η – массовая доля металлов платиновой группы в электрокатализаторе.

Следующим этапом являлось приготовление каталитической суспензии. В бюкс объёмом 10 мл помещалась навеска электрокатализатора, масса которого зависит от площади нанесения. В данной работе применялись круглые ГДС площадью 1 см^2 и круглые коллекторы тока площадью 7 см^2 для которых среднее количество электрокатализатора составило ~ 0.045 г. Данная масса рассчитывалась в зависимости от площади нанесения и кратности запаса электрокатализатора, который учитывается при приготовлении. После с помощью стеклянной лабораторной палочки в бюкс добавлялось нужное количество 10 % водного раствора иономера, рассчитанного исходя из массы электрокатализатора.

Далее в бюкс добавлялись 3 – 4 капли бидистиллированной воды для первичного смачивания электрокатализатора. Это необходимо, чтобы при дальнейшем добавлении изопропилового спирта не произошло воспламенение электрокатализатора. После смачивания электрокатализатора в бюкс добавлялся 5 мл изопропанола.

Каталитическая суспензия подвергалась обработке ультразвуком частотой 22 – 25 кГц с помощью ультразвукового диспергатора Bandelin (Berlin, Germany) в течение 20 – 30 минут. Во время диспергирования бюкс для охлаждения помещался в емкость с водой. Дополнительным подтверждением полноты диспергирования являлось отсутствие осадка электрокатализатора на дне бюкса после выливания суспензии в емкость для каталитических чернил.

2.1.3 Методика подготовки коллекторов тока/газодиффузионных слоев и нанесение каталитических чернил

Перед нанесением каталитических чернил коллекторы тока и ГДС предварительно отмывались в изопропиловом спирте от поверхностных примесей при температуре 100°C в течение часа. После этого образцы высушиваются и

взвешиваются. На рисунке 11 изображены оптические и СЭМ изображения используемых углеродных ГДС.

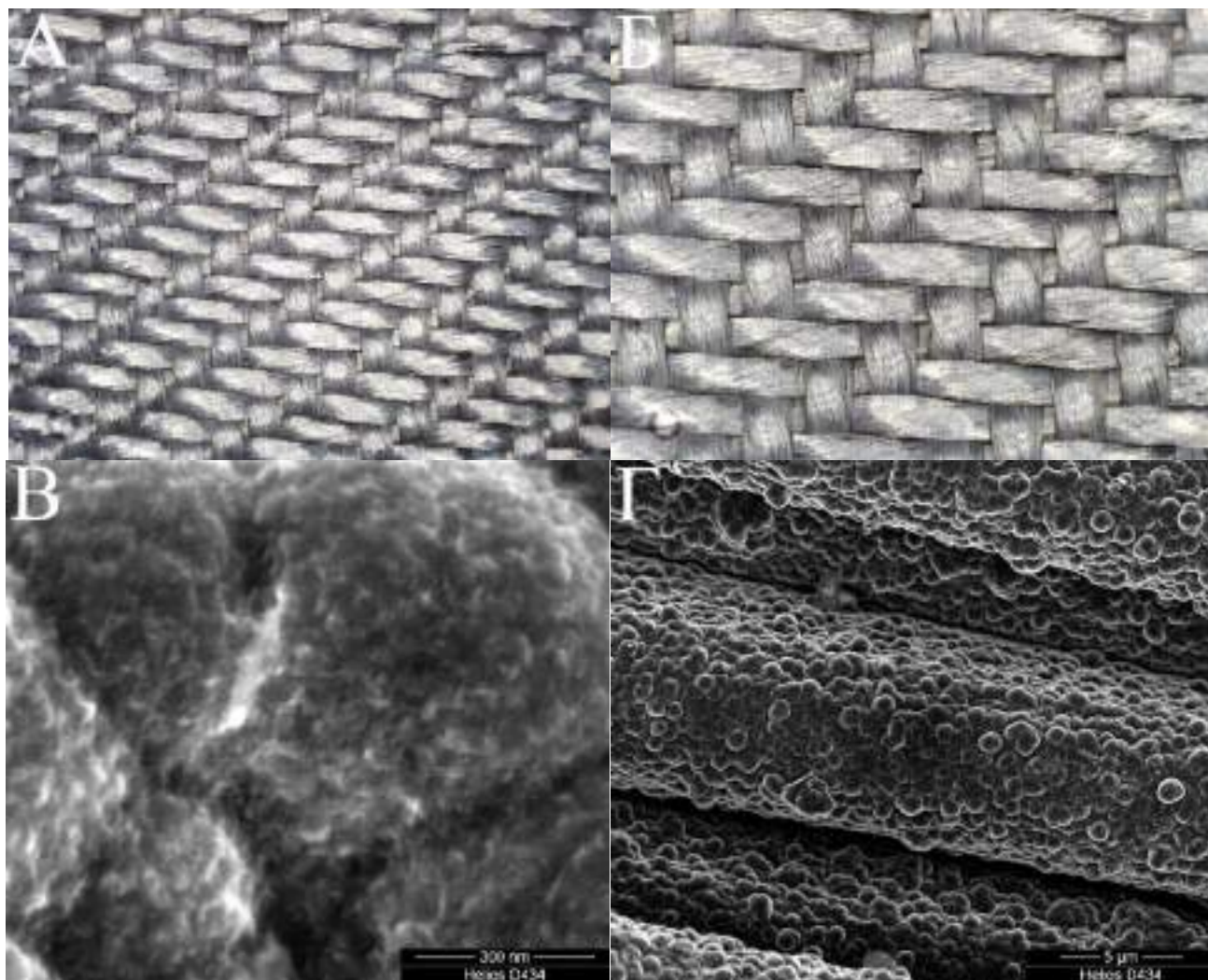


Рисунок 11 – Оптические изображения (А и Б) и СЭМ – изображения (В и Г) углеродного ГДС

Нанесение чернил производилось с помощью воздушного аэрографа равномерно по всей площади поверхности коллектора тока/ГДС, помещенного на поверхность разогреваемой до $\sim 80^{\circ}\text{C}$ плитки. Подогрев нужен для испарения изопропанола в составе чернил, равномерного высыхания и распределения электрокатализатора на поверхности ГДС. Также с учетом применения защитных покрытий каталитические чернила кислородного электрода наносились по-разному: стандартный вариант с напылением чернил поверх модифицированного с покрытием ГДС и с использованием послойной структуры, при которой покрытие находилось между двумя слоями электрокатализаторов (Ir-чернь и

Pt⁴⁰/C). Количество нанесенного электрокатализатора рассчитывается по разности массы ГДС до и после напыления.

2.1.4 Методика подготовки мембраны

В составе МЭБ ОТЭ в качестве ПОМ применялась мембрана марки Nafion[®] 212 (DuPont, США), толщиной 50 нм. Изначально мембрана находится в Na⁺ форме и для переноса протонов необходимо перевести её в H⁺ форму. Для этого несколько кусков мембраны размером 1 см² погружались в 10% раствор азотной кислоты и выдерживались при температуре 95°C в течение часа. После мембрана промывалась бидистиллированной водой также при температуре 95°C в течение часа. Процедуру промывки водой повторяли до нейтральной среды воды с pH=7. Отмытые мембраны хранятся в бидистиллированной воде.

2.1.5 Методика нанесения защитного покрытия на поверхность газодиффузионных слоев

Нанесение покрытий производилось методом МР на углеродную ткань с использованием лабораторной установки МИР-1 (собственная сборка НИЦ КИ) с биполярным источником питания APEL-SB-5BP-1300. В качестве ГДС использовалась гидрофильная углеродная ткань российского производства с площадью рабочей поверхности 1 см². Нанесение покрытия осуществлялось как на чистый ГДС, так и на ГДС с нанесенным слоем Ir электрокатализатора для получения слоистой структуры. Рабочие параметры установки: ток магнетронного разряда до 5 А, напряжение магнетронного разряда 350 – 600 В. Во всех случаях перед нанесением поверхность углеродной ткани подвергалась предварительной очистке в камере магнетрона: после загрузки образца производилась откачка системы диффузионным насосом (для заливки ловушек насоса используется жидкий азот) до вакуума, равного $7.8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. одновременно с нагревом до температуры 125 – 130°C. Затем подложка остывает до температуры 35 – 45°C, после чего начинается процесс подачи напряжения и зажигания магнетронного разряда с последующей импульсной ионной очисткой в течение 15 мин при напряжении смещения 600 В, частота 10 кГц. Предварительная обработка подложки позволяет 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 [146].

В качестве рабочего газа использовался аргон при давлении $9.3 \cdot 10^{-3}$ мбар. Для получения соединений различного состава в камеру магнетрона могут добавляться 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. Для сравнительных исследований покрытия были получены в импульсном режиме, в режиме постоянного тока, в режиме постоянного тока 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.

Используемые режимы, основные параметры процесса и материалы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Режимы нанесения для образцов и их условия

№	Предварительная обработка подложки		W, Вт	t, мин	P _{раб.} , Па	T, °C нач. - конеч.	Материал мишени и газовая смесь	Режимы распыления
	P _{баз.} , Па	T, °C						
1	$1.04 \cdot 10^{-2}$	120	84	30	0.93	32 – 77	Титан	Постоянный ток
2	$1.04 \cdot 10^{-2}$	120	38.5	30	0.93	28 – 79	Титан + O ₂	Постоянный ток Смещение – 200В 10 кГц, 90/10 мкс
3	$4.4 \cdot 10^{-2}$	123	122	30	0.93	34 – 102	Титан + N ₂	Постоянный ток Смещение – 200В 10 кГц, 90/10 мкс
4	$1.1 \cdot 10^{-2}$	123	90	30	0.93	34 – 104	Титан + O ₂ + N ₂	Постоянный ток Смещение – 200В 10 кГц, 90/10 мкс
5	$1.3 \cdot 10^{-2}$	120	90	30	0.93	30 – 95	Титан + графит	Постоянный ток Смещение – 200В 10 кГц, 90/10 мкс
6	$2.4 \cdot 10^{-2}$	125	90	30	0.93	27 – 86	Титан + графит + N ₂	Постоянный ток Смещение – 200В 10 кГц, 90/10 мкс

2.1.6 Методика сборки электрохимической ячейки

Сборка электрохимической ячейки начинается с формирования МЭБ – полимерная мембрана располагается между двумя коллекторами тока/ГДС, обращенными каталитическими слоями к мембране. МЭБ помещается между двумя биполярными пластинами с газораспределительными сетками и фиксируется уплотнительными резинками. Ячейка стягивается болтами по периметру с силой 2.5 Н/м. В дальнейшем для достижения лучшей характеристики в процессе приработки ячейки сила затяжки может увеличиваться. На рисунке 12 представлена электрохимическая ячейка в разобранном состоянии с изображением её составляющих.

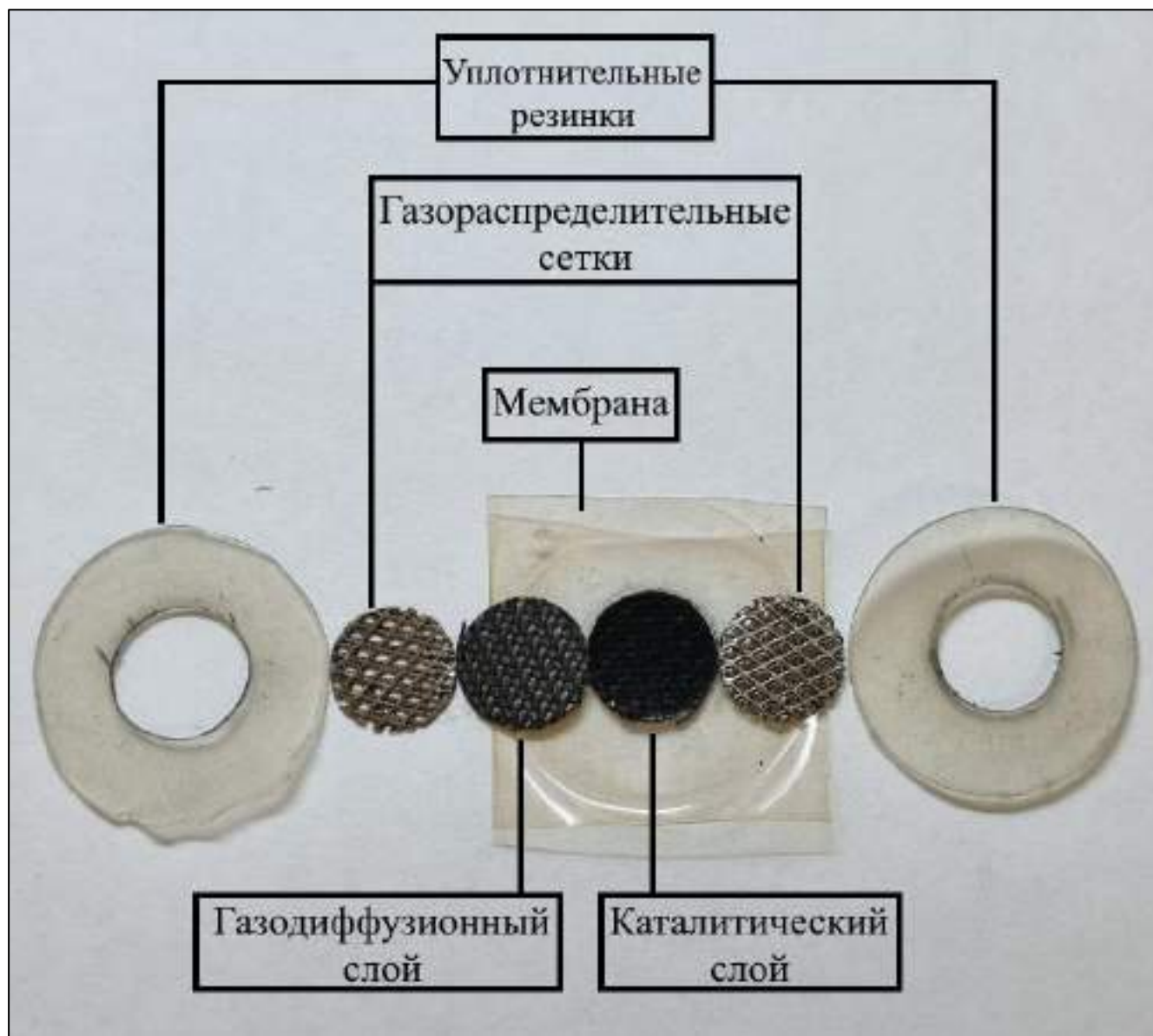


Рисунок 12 – Компоненты электрохимической ячейки

После того, как ячейка собрана, осуществлялось спекание МЭБ – термостатирование при 80°C в течение часа. Это необходимо для образования каналов для эффективного перемещения протонов от ГДС к мембране. Перед началом работы ячейка стабилизировалась для достижения максимальной характеристики, для этого ячейка выдерживалась при напряжении 1.8 В в течение двух часов.

2.1.7 Методика формирования кислородного электрода обратимого топливного элемента со слоистой структурой

При исследовании покрытий в составе ОТЭ были изучены различные архитектуры кислородного электрода с применением покрытия в качестве подслоя. Было изготовлено три образца с различной архитектурой каталитического слоя (рисунок 13): механическая смесь платинового электрокатализатора и иридиевой черни ($Pt^{40}/C@Ir$), послойная загрузка ($Pt^{40}/C|Ir$), причем при формировании слоев слой платинового электрокатализатора располагается поверх иридиевого – ближе к мембране, а также послойный с промежуточным карбонитридным подслоем ($Pt^{40}/C|TiCN|Ir$) (таблица 3).

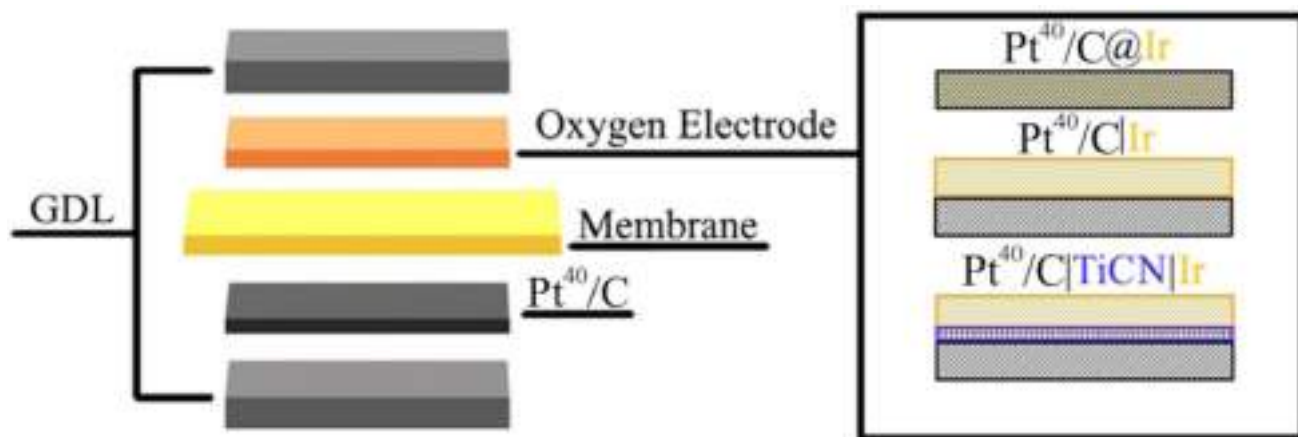


Рисунок 13 – Типы архитектуры исследуемого кислородного электрода ОТЭ с ПОМ

Для формирования кислородного электрода с подслоем применялась методика, основанная на послойной компоновке системы ГДС – Ir-чернь – карбонитридный подслой – Pt^{40}/C (рисунок 13). Применяемый подслой имеет толщину не более 100 нм. Нанесение подслоя проводили методом МР на установке МИР-1 (сборка НИЦ “Курчатовский институт”).

Таблица 3 – Состав и архитектура исследуемых кислородных электродов ОТЭ

Образец	Архитектура каталитического слоя	Содержание Pt ⁴⁰ /C	Содержание Ir	Содержание иономера
Pt ⁴⁰ /C@Ir	Механическая смесь	2 мг/см ²	2 мг/см ²	15 мас. %
Pt ⁴⁰ /C Ir	Послойная (ГДС-Иридий-Платина)			
Pt ⁴⁰ /C TiCN Ir	Послойная с промежуточным подслоем			

2.1.8 Методика насыщения титановых коллекторов тока водородом

Для получения насыщенных водородом титановых коллекторов тока использовались прессованные титановые образцы из порошка ВТ1-0 круглой геометрии, характеристики которых представлены в таблице 4 [147].

Таблица 4 – Характеристики образцов коллекторов тока

Характеристика	Значение
Толщина образца	0.90 ± 0.02 мм
Общая пористость	30 ± 3 %
Размер зерен порошка	70 – 100 мкм
Площадь образца	7 см ²

Насыщение образцов водородом проводили методом сорбции из газовой фазы при нагревании на установке «АтлаН», НИЦ «Курчатовский институт» [148]. Установка представляет собой прогреваемую вакуумную камеру с безмасляной системой откачки насосами ТМН-400 и НОРД-400. Напуск газа в установку осуществляется с помощью калиброванного импульсного пьезоклапана. Перед насыщением образцы дегазировали в вакууме (10^{-5} – 10^{-6} мбар) при температуре 550°C в течение 40 минут для удаления сорбированной воды и окислов титана с поверхности образцов. Далее проводили нагрев контейнера-хранилища водорода с интерметаллическим соединением (ZrCo) до

250 – 350°C с последующим напуском известного количества водорода в реакционный объем с образцом коллектора тока.

Количества подаваемого и поглощенного образцом водорода регистрировали объемным методом с помощью датчика давления ASG (Edwards, Великобритания), в основе которого лежит изменение давления водорода до и после насыщения сорбционным методом. Также использовался массовый метод, основанный на измерении массы титанового коллектора тока до насыщения и после.

2.2 Структурные методы исследования

2.2.1 Электронная микроскопия

Структура защитного покрытия разного состава на поверхности ГДС и поверхность насыщенных водородом коллекторов тока исследовалась с помощью сканирующего электронно-ионного микроскопа Helios (TFC, США) (разрешение электронной колонны 0.9 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ; разрешение ионной колонны 5 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ). Путем обработки СЭМ изображений было получено распределение наночастиц по размерам с использованием программного средства ImageJ. Исследования элементного состава поверхности образцов проводилось с помощью дополнительного модуля методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX, США) с чувствительностью элементов от В до U и энергетическим разрешением на уровне 128 эВ.

Оценку морфологии поверхности ГДС и коллекторов тока проводили с помощью цифрового оптического микроскопа Levenhuk DTX 90 (США) с увеличением 10 – 300х.

2.2.2 Рентгеноструктурный анализ

Дифрактограммы поверхности ГДС и коллекторов тока были получены с помощью метода рентгеноструктурного фазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker, США) с использованием монохроматического излучения (Co K α , λ = 1.7889 Å) в диапазоне дифракционных углов 2θ = 20 – 120° с шагом 0.07°. В качестве эталонов

сравнения использовали данные из картотеки JCPDS. Определение параметров решётки проводили по дифракционному пику с HKL.

2.3 Электрохимические методы исследования

2.3.1 Методика регистрации вольтамперных характеристик

Для оценки эффективности электрохимической ячейки (ТЭ, ЭВ, ОТЭ) применялся метод регистрации вольтамперных характеристик. Для измерения ВАХ в режиме ТЭ использовалась электрохимическая станция CorrTest CS350 (CorrTest Instruments, Китай). Измерения ВАХ выполнялись в диапазоне напряжений от 0.9 до 0.1 В, со скоростью развертки $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве источника реагентов (водорода и кислорода) использовали ЭВ с ПОМ. Увлажнение газов проводили путем барботирования через емкость с бидистиллированной водой, степень увлажнения регулировалась разницей температур между увлажнителем и ячейкой. Температуру ячейки поддерживали термостатом ELMI[®] (Латвия).

Регистрацию ВАХ в режиме ЭВ проводили по изменению напряжения в диапазоне 1.4 – 1.8 В с шагом измерения $\sim 0.05 \text{ В}$ при температуре 80°C . Порог в 1.8 В выбран для того, чтобы не усиливать процессы коррозии углеродного ГДС. Измерения проводились с помощью источника тока MAISHENG[®] MS-3010D (Китай) и мультиметра METEX[®] MXD-4660A (США). На рисунке 14 изображена экспериментальная установка для испытаний ОТЭ в разных режимах работы.

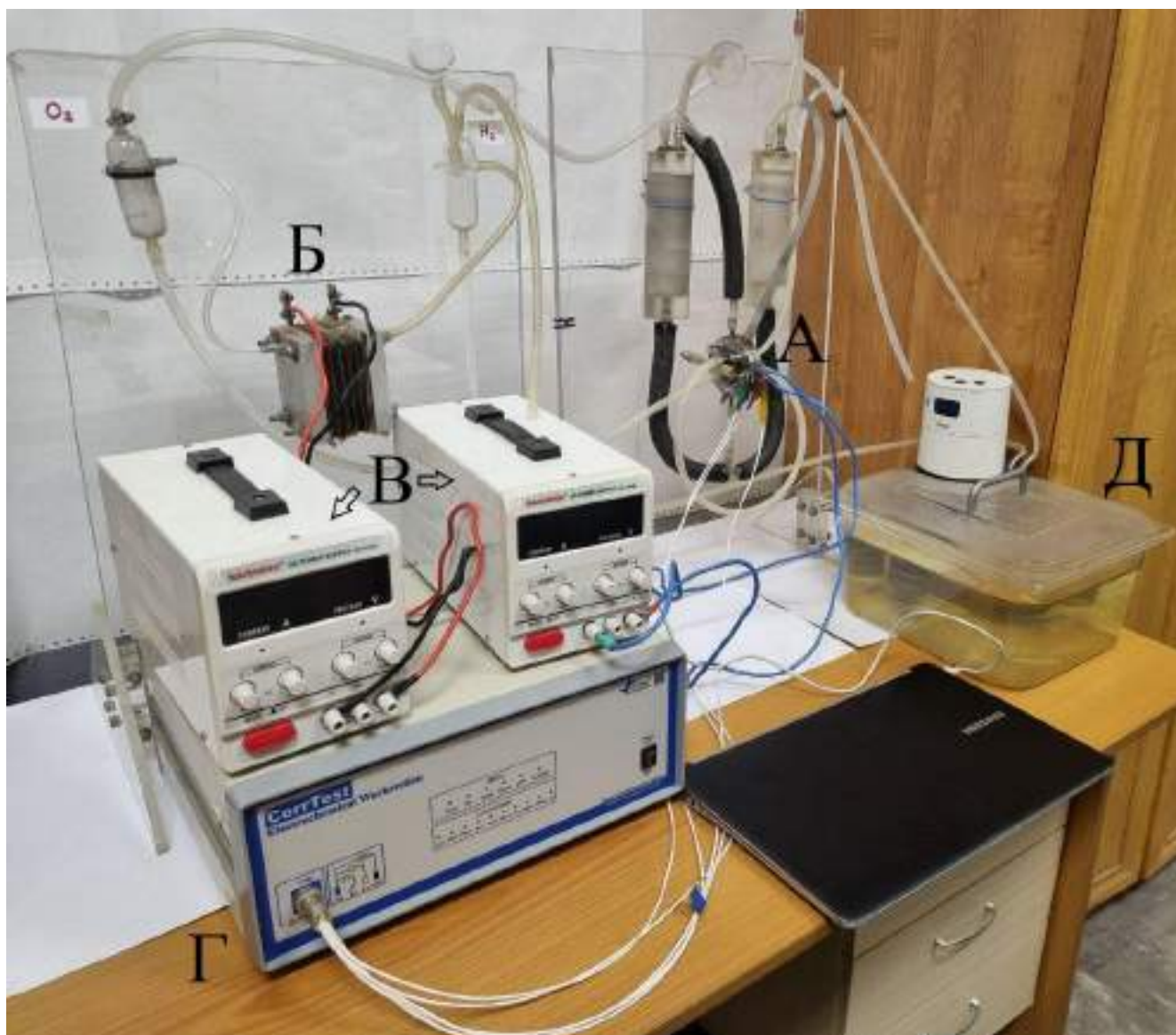


Рисунок 14 – Экспериментальная установка для испытаний ОТЭ в разных режимах работы. А – ячейка ОТЭ, Б – электролизер воды, В – источники тока, Г – потенциостат, Д – водяной термостат

При исследовании ЭВ с пористыми титановыми коллекторами тока, насыщенными водородом, регистрация ВАХ отличалась от ОТЭ в режиме ЭВ. В составе МЭБ в ЭВ использовалась тонкая протонообменная мембрана Nafion[®] 212 толщиной 50.8 мкм, вместо стандартной Nafion[®] 117 толщиной 183 мкм. Использование более тонкой мембраны в ЭВ позволяет снизить вклад омического сопротивления и более точно выделить отличие в регистрируемых напряжениях при заданном токе для различных концентраций водорода в образцах. Также с

помощью источника тока и мультиметра производилась регистрация ВАХ по току при значениях в диапазоне от 0.5 до 10 А и температуре 80°C.

2.3.2 Импедансная спектроскопия

Метод импедансной спектроскопии при изучении ОТЭ позволяет определить вклады омических, поляризационных, а также транспортных потерь в общее внутреннее сопротивление устройства. Измерение годографов импеданса проводили в режиме ТЭ с использованием электрохимической станции CorrTest CS350 с импедансным модулем (CorrTest Instruments, Китай). Диапазон исследуемых частот составил $0.1 - 10^5$ Гц с амплитудой сигнала 20 мВ при постоянной составляющей напряжения 0.5 В, что соответствует рабочему напряжению ТЭ. При описании полученных экспериментальных данных была использована эквивалентная схема $R_{\Omega}(R_A, CPE_A)(R_C, CPE_C)$ (рисунок 15).

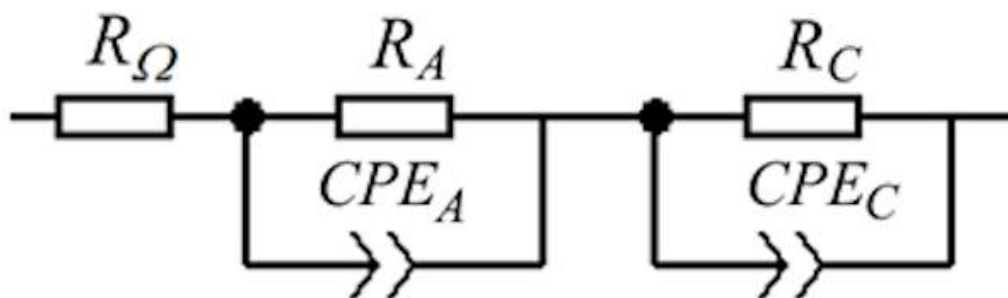


Рисунок 15 – Эквивалентная схема годографа импеданса. R_{Ω} , R_A , R_C – вклады омических и поляризационных (анода и катода) потерь

2.3.3 Метод циклической вольтамперометрии

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) является эффективным методом определения электрохимически активной площади поверхности электрокатализатора (ЭАП). Исследование проводили в составе электрохимической ячейки при комнатной температуре и атмосферном давлении. Рабочим электродом выступал кислородный электрод ОТЭ, продуваемый инертным газом (N_2). В качестве электрода сравнения и противоиэлектрода выступал водородный электрод, образующий динамический электрод сравнения.

Измерения проводили с использованием электрохимической станции CorrTest CS350 (CorrTest Instruments Corp., Ltd., Китай). Перед регистрацией ЦВА

проводили активацию рабочего электрода путем циклического изменения потенциала в пределах 0.05 – 1.20 В со скоростью развертки $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 50 циклов до стабилизации формы поляризационной кривой. Регистрация ЦВА проводилась при скорости развертки $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в аналогичном диапазоне потенциалов.

2.3.4 Метод ускоренного стресс-тестирования

Для определения стабильности и коррозионной устойчивости ГДС на кислородном электроде ОТЭ проводили УСТ при фиксированном потенциале. После регистрации исходных характеристик ОТЭ запускали протокол испытаний, выдерживая ячейку в потенциостатическом режиме при напряжении 1.65 В и температуре 80°C . После потенциостатического эксперимента в режиме ЭВ регистрировали промежуточную ВАХ до 1.8 В. Перед сменой на режим ТЭ для воспроизводимости результатов эксперимента ячейку предварительно продували инертным газом в течение 10 минут с анодной и катодной стороны для удаления излишков влаги, далее регистрировали ВАХ и годограф импеданса. Описанные операции составляли 1 цикл тестирования и повторялись, если плотность тока в режиме ЭВ составляла $>1 \text{ А/см}^2$ при 1.65 В. Данная точка выбрана в качестве порога, после которого деградационные процессы критически снижали эффективность работы устройства как в режиме ЭВ, так и в режиме ТЭ. При снижении плотности тока $<1 \text{ А/см}^2$ производили итоговые измерения характеристик ОТЭ. Скорость и величину деградации оценивали исходя из изменения ВАХ с ростом номера цикла УСТ.

Для оценки стабильности кислородного электрода на различных стадиях формирования слоев проведено испытание методом УСТ. Методика УСТ включала циклические изменения потенциала в диапазоне 1.0 – 1.4 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) со скоростью развертки $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 3000 циклов. Регистрацию ЦВА проводили после каждого 300 цикла. Измерения проводились в 0.5 М растворе H_2SO_4 при комнатной температуре. Затем были проведены измерения УСТ в диапазоне потенциалов 0 – 1 В со скоростью сканирования $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

2.4 Методики расчёта параметров компонентов и мембранно-электродного блока электрохимических устройств

2.4.1 Расчет сопротивления титановых коллекторов тока, насыщенных водородом

Удельное сопротивление отдельных наводороженных пористых титановых коллекторов тока осуществлялось с помощью метода ван дер Пау на 4-зондовой ячейке с помощью потенциостата Solartron model 1285 (в диапазоне силы тока 1 – 1.5 А). Для этого плоский титановый коллектор тока помещался между четырьмя контактами, подсоединенными по периметру образца. Таким образом, зная толщину проводящего слоя можно определить трехмерное удельное сопротивление, умножив двухмерное сопротивление на толщину проводящего слоя.

2.4.2 Расчет сопротивлений электролизера воды

Общее напряжение ЭВ с ПОМ можно рассчитать, как сумму равновесного напряжения E^0 и перенапряжения, связанного с активационными ($\eta_{\text{акт}}$), омическими ($\eta_{\text{ом}}$) и транспортными ($\eta_{\text{т}}$) потерями (16):

$$U_{\text{яч}} = E^0 + \eta_{\text{акт}} + \eta_{\text{ом}} + \eta_{\text{т}} \quad (16)$$

где E^0 при температуре $80^\circ\text{C} = 1.18 \text{ В}$.

Активационные потери $\eta_{\text{акт}}$ рассчитываются по формуле (17):

$$\eta_{\text{акт}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (17)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$), T – рабочая температура (К), n – валентное число ионов, F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), i – плотность тока (А/см^2), i_0 – плотность обменного тока (А/см^2).

Омические потери $\eta_{\text{ом}}$ рассчитываются по формуле (18):

$$\eta_{\text{ом}} = i \cdot \frac{l}{\sigma_m} + (i \cdot \rho \cdot h \cdot 2) \quad (18)$$

где i – плотность тока (А/см^2), l – толщина ПОМ (см), ρ – удельное сопротивление титанового коллектора ($\text{Ом} \cdot \text{см}$), h – толщина коллектора тока (см), σ_m – удельная проводимость мембраны (См/см), зависящая от температуры и степени влажности

мембраны λ , которая принимает значение от 2 до 22 и рассчитывается по уравнению (20):

$$\sigma_m = (0.005139\lambda - 0.00326)e^{1268(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})} \quad (19)$$

Транспортные потери η_t рассчитываются с использованием уравнения (16) как разница между общим перенапряжением электролизной ячейки и другими видами потерь.

2.4.3 Расчет кругового коэффициента полезного действия

Расчёт коэффициента полезного действия (КПД) кругового процесса показывает эффективность преобразования энергии в ОТЭ. Для определения кругового КПД необходимо рассчитать КПД ОТЭ в режиме ЭВ (20) и в режиме ТЭ (21):

$$\eta_{ЭВ} = \frac{\Delta H}{W_{ЭВ}} \quad (20)$$

$$\eta_{ТЭ} = \frac{W_{ТЭ}}{\Delta H} \quad (21)$$

$$\text{КПД} = \eta_{ЭВ} \times \eta_{ТЭ} \quad (22)$$

Где $\eta_{ЭВ}$ – КПД ЭВ, $\eta_{ТЭ}$ – КПД ТЭ, $\Delta H = 285.8$ кДж/моль при стандартных условиях, $W_{ЭВ}$ – электрическая работа ЭВ (Дж), $W_{ТЭ}$ – электрическая работа ТЭ (Дж).

Глава 3. Получение покрытий методом магнетронного распыления и изучение их морфологических и структурных свойств

3.1 Исследование режимов магнетронного распыления для нанесения покрытий

Метод магнетронного распыления обладает несколькими режимами работы, применение которых зависит от того, какой структурой, составом и морфологией должно обладать покрытие. К основным режимам относятся: режим ПТ, режим ПТ со смещением и импульсный режим. Выбор конкретного режима определяет не только скорость осаждения, но и фундаментальные характеристики формирующегося покрытия: его фазовый состав, кристаллическую структуру, морфологию, плотность, адгезию и функциональные свойства. Для изучения структуры и морфологии покрытия проводилось осаждение металлического титана без применения дополнительных газов и твердых мишеней в камере магнетрона.

3.1.1 Режим постоянного тока

В режиме ПТ получено титановое покрытие, структура которого изучена с помощью СЭМ фотографий (рисунок 16).

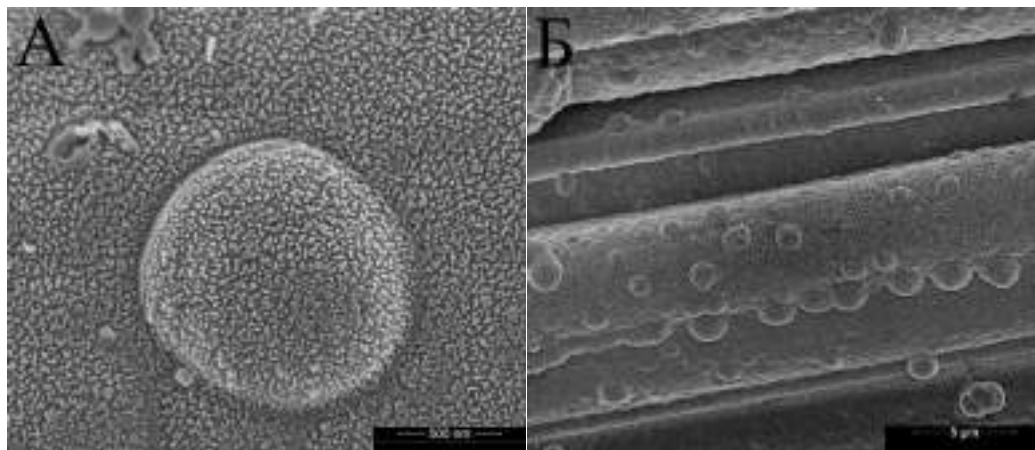


Рисунок 16 – Поверхность углеродной ГДС с нанесенным покрытием в режиме ПТ. А – 500 нм, Б – 5 мкм

Режим постоянного тока больше всего подходит для нанесения проводящих материалов, например металлов и их соединений. Полученное покрытие представляло собой высокопористую структуру с низкой степенью адгезии с формированием отдельных агломератов (рисунок 16 Б). Образованная структура

представляет собой большое скопление наноразмерных зерен с малой плотностью упаковки и механической целостности. Подобная структура не подходит в качестве защитного покрытия из-за возможного образования точечных дефектов между титановыми зернами по всей поверхности углеродного ГДС.

3.1.2 Импульсный режим

В импульсном режиме было получено покрытие на основе титана, структура которого изучена с помощью СЭМ фотографий (рисунок 17).

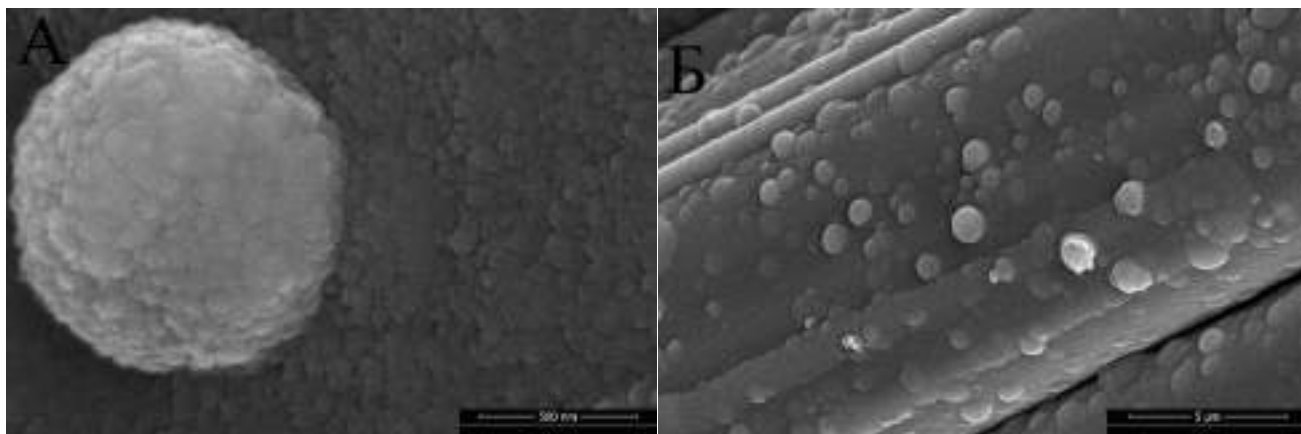


Рисунок 17 – Поверхность углеродной ГДС с нанесенным покрытием в режиме ПТ. А – 500 нм, Б – 5 мкм

Данный режим осаждения приводит к образованию плотного, однородного титанового покрытия со скоплением агломератов по всей площади поверхности образца. Получаемые плотные покрытия обладают очень низкой пористостью без видимых микропор, что может ухудшать транспорт газовых реагентов (кислорода и водорода) через углеродный ГДС. Поэтому данный режим не оптимален для создания покрытий, сочетающих высокую механическую прочность с необходимыми транспортными параметрами.

3.1.3 Режим постоянного тока с подачей отрицательного напряжения смещения

В режиме ПТ с подачей отрицательного напряжения смещения получено покрытие на основе титана, структура которого также изучена с помощью СЭМ фотографий (рисунок 18).

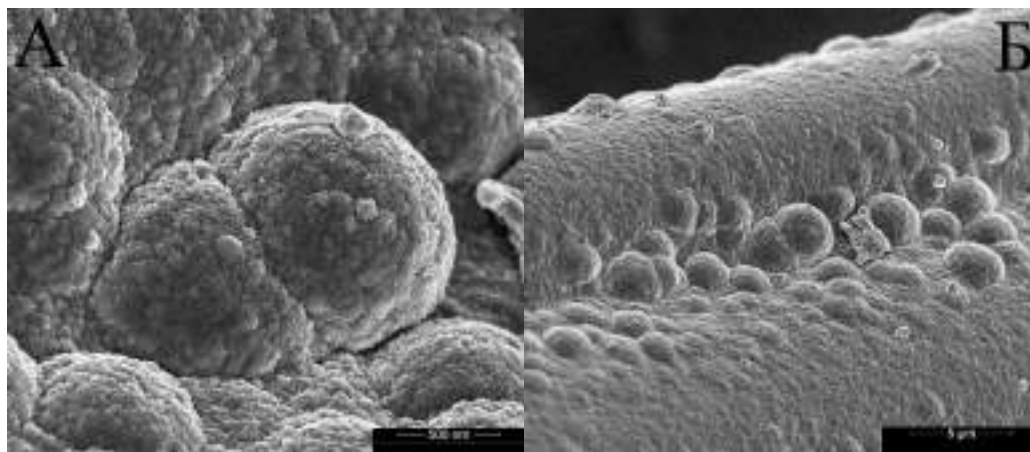


Рисунок 18 – Поверхность углеродной ГДС с нанесенным покрытием в режиме ПТ. А – 500 нм, Б – 5 мкм

Полученное покрытие представляет собой сплошной слой металлического титана с выраженными адгезионными свойствами, состоящий из плотно упакованных, хорошо сцепленных между собой частиц (кристаллитов) с наличием микропор между агломератами. Частицы в процессе осаждения равномерно нарастают друг на друга, формируя колонновидную структуру, растущую перпендикулярно поверхности подложки с образованием агломератов в полостях между углеродными волокнами. Такая структура, лишенная межзерновых пустот, обеспечивает покрытию механическую целостность и прочность. Отсутствие микродефектов свидетельствует об оптимальном балансе параметров осаждения (плотность тока, температура, давление в камере), что характерно для режима постоянного тока с подачей отрицательного напряжения смещения. Подобный режим наиболее подходящий для формирования тонких покрытий на поверхности углеродного ГДС.

3.2 Исследование морфологических и структурных свойств покрытий на основе соединений титана

Методом магнетронного распыления получен ряд образцов углеродной ткани с нанесенным защитным покрытием с различной морфологией, структурой и свойствами. Для формирования покрытия определенного состава использовались как дополнительные газы в камере магнетрона (кислород, азот), так и дополнительные распыляемые мишени, добавляемые к основному материалу – титану. Применение режима ПТ позволило получить равномерные

пленки на поверхности ГДС, а использование напряжения смещения позволило достигнуть стехиометрического соотношения элементов при образовании покрытий более сложного состава.

Таким образом, были исследованы 6 покрытий различного состава, начиная с металлического титана и заканчивая сложными многокомпонентными соединениями, такими как оксинитриды и карбонитриды титана. В таблице 5 представлены образцы, которым присвоен соответствующий номер с распределением элементного состава покрытий.

Таблица 5 – Элементный состав покрытий 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

Образец 1 (Ti) получен в режиме ПТ при мощности 84 Вт. Для удаления остаточных газов после достижения базового вакуума в камеру дважды напускали и откачивали аргон. Мишень предварительно обрабатывали в камере магнетрона для удаления возможных окислов с поверхности ГДС. Цвет факела магнетрона ярко-бирюзовый, характерный для распыления титана. Наибольшее содержания углерода обусловлено составом ГДС, состоящего из углеродных волокон. Содержание титана максимальное среди всех исследованных образцов, содержание остальных интересующих элементов (углерод, азот, кислород) существенно меньше, чем титана. Покрытие поликристаллическое с размером частиц 50 – 60 нм (рисунок 16). Крупные сферы (~500 нм) обусловлены

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

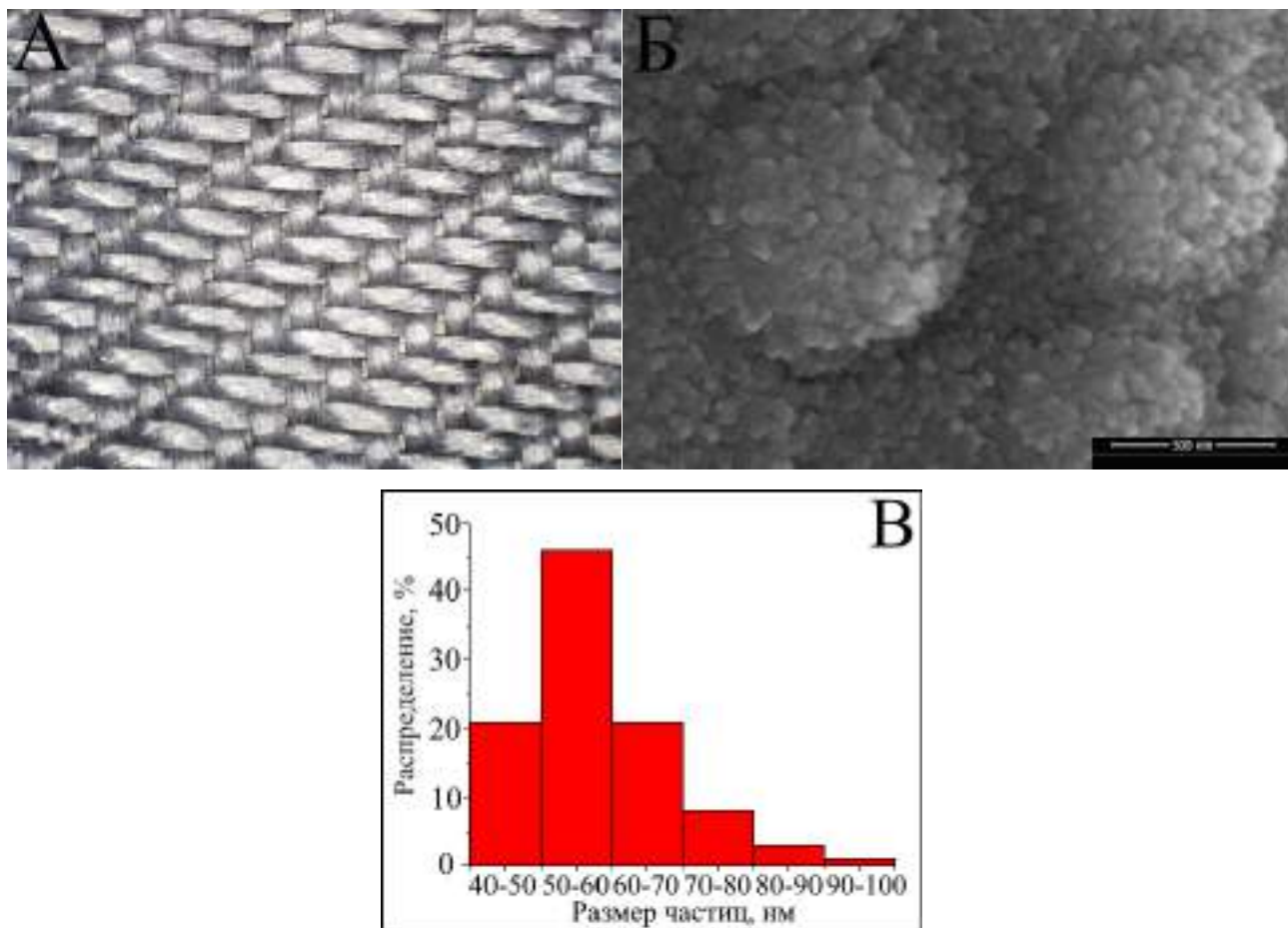


Рисунок 16 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображение поверхности образца 1.

Распределение частиц по размерам (В)

Покрытие образца 2 (TiO_x) имеет очень развитую поверхность (рисунок 17), что характерно небольшой мощности (38.5 Вт). Аналогично предыдущему образцу наибольшее содержание углерода связано с составом углеродного ГДС. Повышенное содержание кислорода, превышающее содержание титана говорит о преимущественном образовании оксидных фаз TiO_x . Размер частиц при этом имеет немного большие размеры по сравнению с чистым титаном (60 – 70 нм).

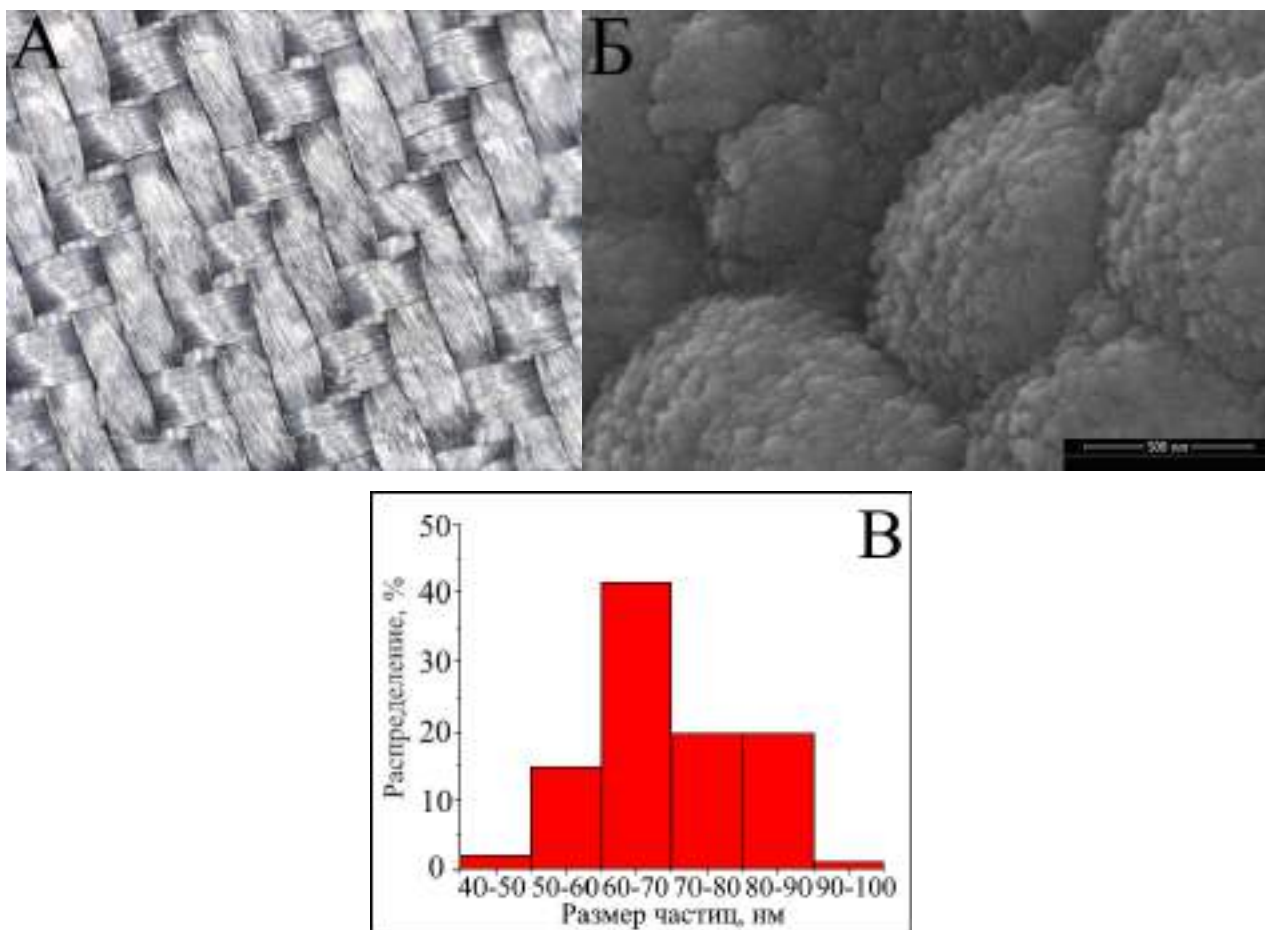


Рисунок 17 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображение поверхности образца 2.

Распределение частиц по размерам (В)

Образец 3 (TiN_y) получен при повышенном содержании остаточных газов в камере и самым высоким давлением в режиме ПТ при мощности 122 Вт и с подачей напряжения смещения на подложку. Пленки плотные, кристаллических выступов на поверхности не видно (рисунок 18). Малое содержание кислорода и повышенное содержание азота говорит о преимущественном образовании нитридных фаз. Исходя из элементного анализа, среднее содержание азота в образцах составляет около 4 масс. %. Превышение данного значения можно отнести к образованию соединений азота с титаном (нитридов различной пропорциональности).

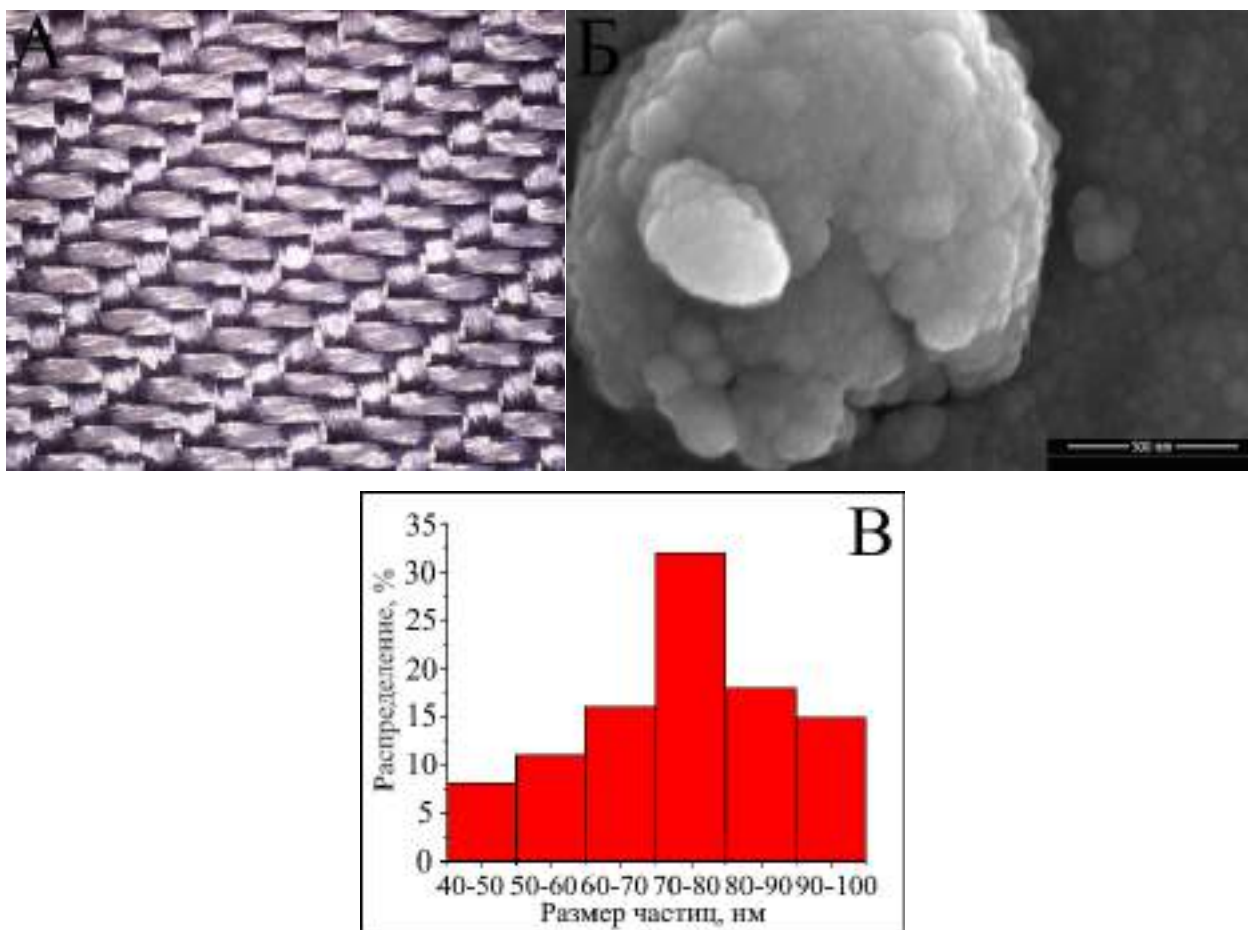


Рисунок 18 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображение поверхности образца 3.

Распределение частиц по размерам (В)

Образец 4 (TiO_xN_y) получен в режиме ПТ с подачей напряжения смещения на подложку при мощности 90 Вт. Для формирования сложного многокомпонентного соединения в камеру магнетрона дополнительно вводилось определенное содержание азота и кислорода. Покрытие имеет плотную структуру, характерную для режима ПТ. Повышенное содержание кислорода и азота может говорить о содержании оксидных, нитридных, а также многокомпонентных оксинитридных фаз. Размер частиц лежит в диапазоне 70 – 80 нм (рисунок 19).

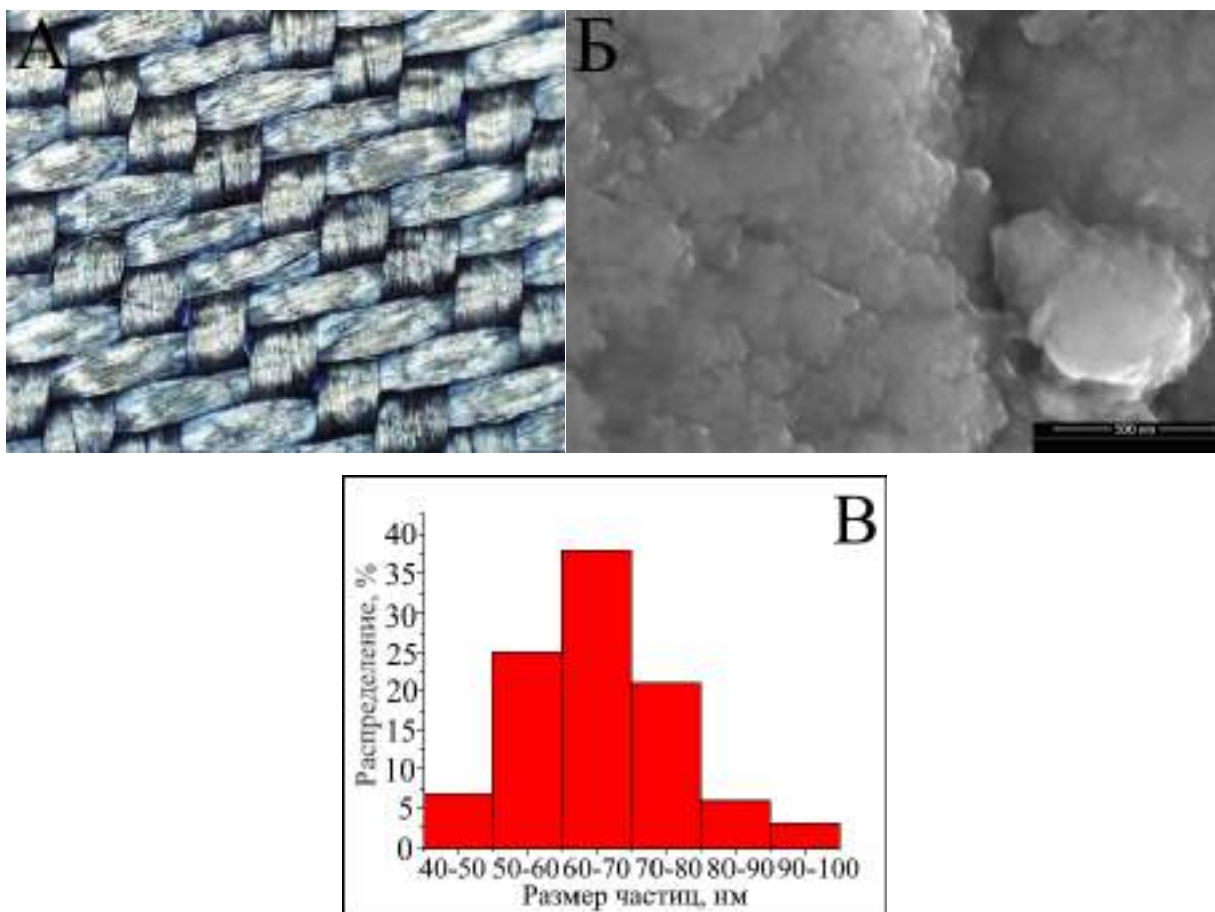


Рисунок 19 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображение поверхности образца 4.

Распределение частиц по размерам (В)

Для формирования карбида титана образца 5 (TiC_x) в дополнение к титановой мишени также использовалась графитовая мишень. Нанесение осуществлялось в режиме ПТ с напряжением смещения на подложке при напряжении 90 Вт. Состав образца обладает самым высоким содержанием углерода, присущего как составу углеродного ГДС, так и образованию карбидов титана разного состава. Плотные пленки покрытия, характерные для режима ПТ обладают размером частиц 60 – 80 нм (рисунок 20).

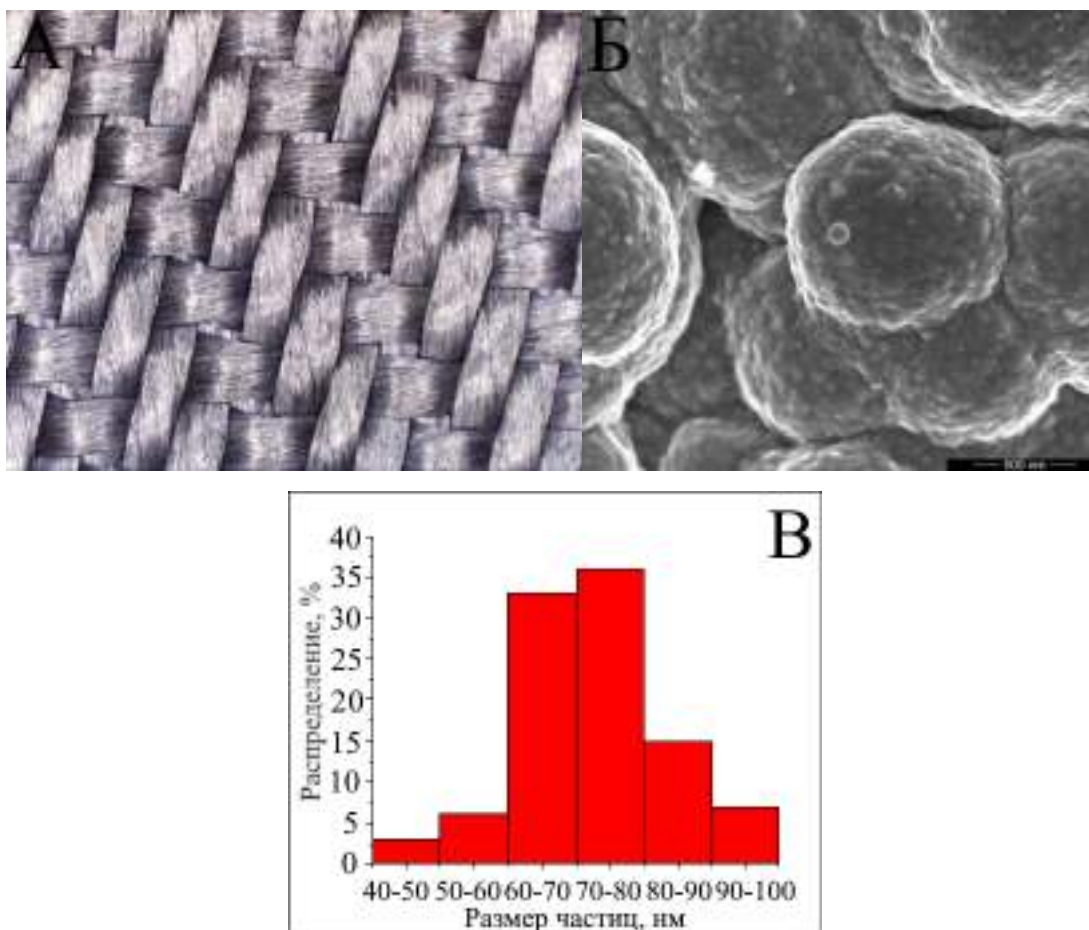


Рисунок 20 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображение поверхности образца 5.

Распределение частиц по размерам (В)

Образец 6 (TiC_xN_y) был получен в режиме ПТ с подачей напряжения смещения на подложку при напряжении 90 Вт. В рабочую камеру магнетрона добавляли азот, а также дополнительную графитовую мишень. Повышенное содержание углерода и азота свидетельствует об образовании карбидов, нитридов, а также сложного соединения карбонитрида титана. Плотная защитная пленка обладает размером частиц 70 – 80 нм (рисунок 21).

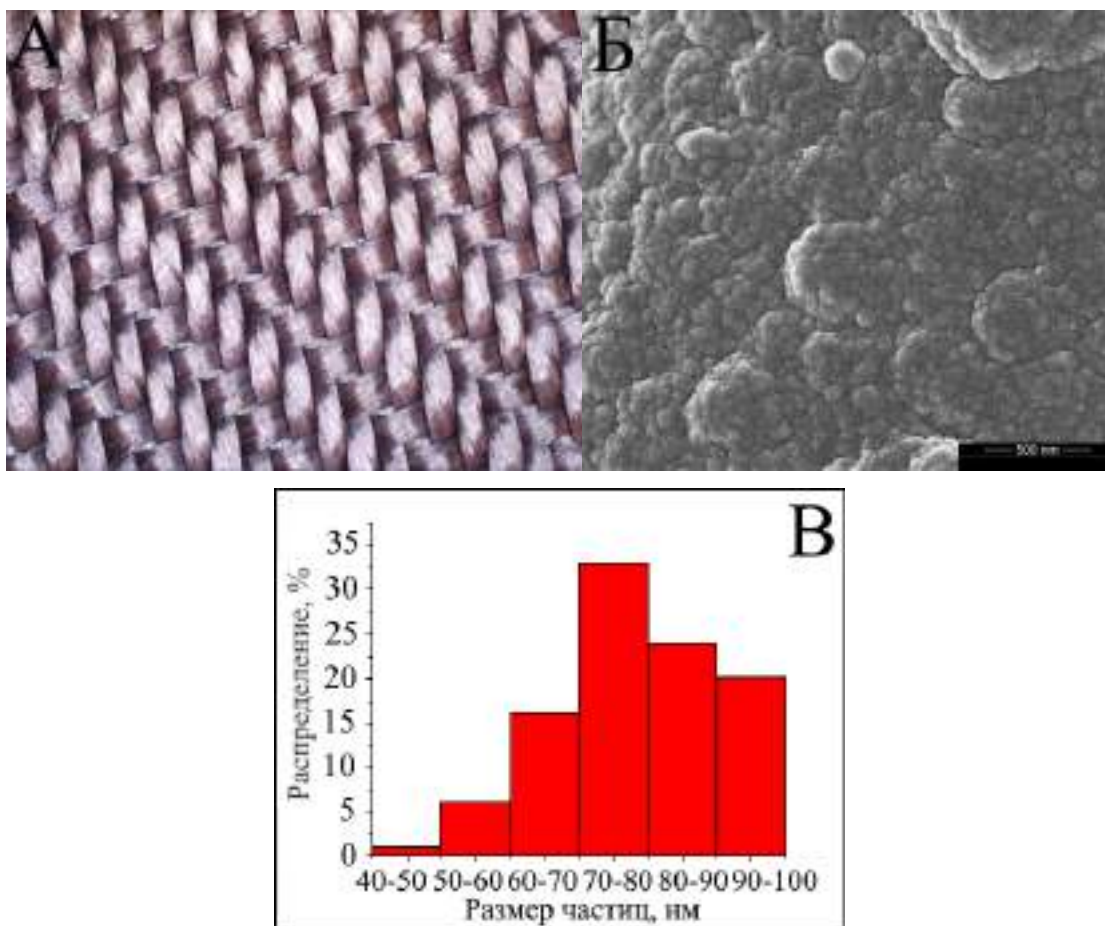


Рисунок 21 – Оптическое (А) и СЭМ (Б) изображение поверхности образца 5.

Распределение частиц по размерам (В)

3.3 Результаты рентгеноструктурного фазового анализа

На рисунке 22 изображены результаты рентгеноструктурного фазового анализа. Дифрактограммы тонких пленочных покрытий, особенно в случае магнетронного нанесения покрытия, зависят от морфологии подложки, текстуры, температуры подложки, толщины пленки (если образовалась пленка), напряжений в ней, размера зерен, даже от угла, под которым наносится покрытие [149]. Все эти факторы в значительной степени затрудняют анализ полученных результатов. Однако опираясь на литературные данные, возможно оценить фазовый анализ полученных покрытий с высокой точностью, учитывая также морфологию и состав, указанные в предыдущем разделе.

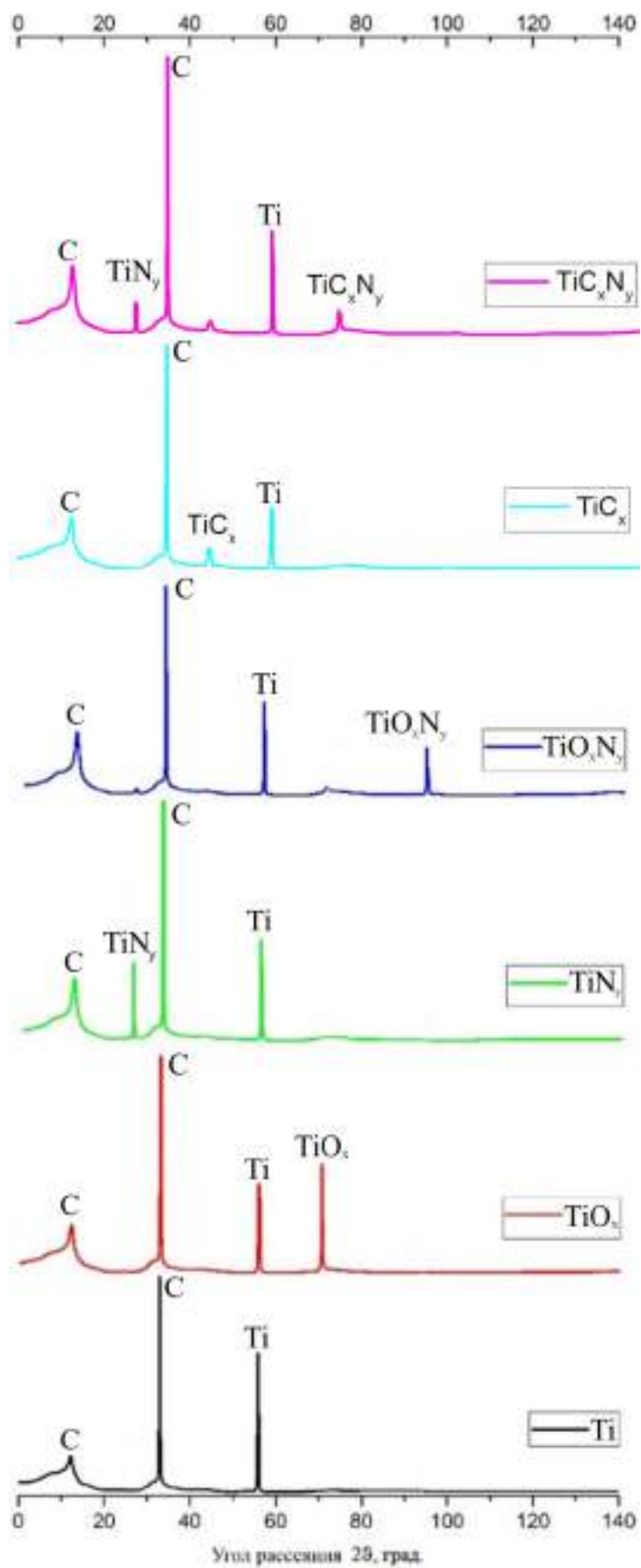


Рисунок 22 – Дифрактограммы образцов 1(Ti), 2(TiO_x), 3(TiN_y), 4(TiO_xN_y), 5(TiC_x), 6(TiC_xN_y)

Предполагается, что область углов $15-33^\circ$ (аморфный пик) относится к углероду, а значит характеризует подложку образцов. Однако пики в районе угла 25.9° и 30° можно отнести к соединениям титана с азотом (TiN_y), поскольку в работе [150] аналогичные пики присутствуют без использования углеродных подложек, при этом авторы получили нитриды титана. Помимо ярко выраженной фазы титана в области угла 33.1° , на графике присутствуют фазы нитридов (угол 22°) и оксинитридов титана (угол 94.8°), а также оксиды (угол 71.9°) в некристаллической/аморфной форме. Небольшие пики в областях 43° и 75° можно отнести к соединениям карбида и карбонитрида титана, также описанные в работах [151,152]. Представленные дифрактограммы и анализ литературы в целом подтверждают выводы, сделанные ранее о составе и структуре нанесенных покрытий.

Таким образом, применение различных условий магнетронного распыления позволило получить ряд покрытий на основе титана разного состава (металлический титан, оксиды титана, нитриды титана и оксинитриды титана) и структуры (от агломератов ярко выраженной кристаллической структуры до чешуйчатых плотных пленок). Полученные данные позволяют прогнозировать состав и структуру покрытий в зависимости от условий распыления [A1].

3.4 Выводы к главе 3

Наиболее оптимальным режимом работы метода МР для формирования покрытий на основе соединений титана, в том числе многокомпонентных, является режим ПТ с приложением отрицательного напряжения смещения на подложку. Подача отрицательного смещения на подложке позволяет лучше притягивать положительные ионы из плазмы, способствуя формированию соединений со стехиометрическим соотношением элементов. Методом МР получены 6 видов покрытий на основе различных соединений титана с целью повышения долговечности углеродных ГДС электрохимических устройств. Покрытия изучались с помощью ряда физико-химических методов анализа: оптической микроскопии, элементного анализа, сканирующей-электронной микроскопии, рентгеноструктурным фазовым анализом. Также по полученным

СЭМ изображениям были рассчитаны размеры формируемых частиц на поверхности ГДС.

Глава 4. Применение покрытий на основе соединений титана в обратимом топливном элементе

4.1 Исследование влияния свойств покрытий на вольтамперные характеристики и ресурс работы обратимого топливного элемента

Для изучения свойств покрытий и их влияния на параметры электрохимических устройств были изготовлены несколько МЭБ с применением модифицированных ГДС и испытаны в электрохимической ячейке. Измерения параметров проводили в электрохимической ячейке на основе ОТЭ в режиме ЭВ. Выбор ОТЭ связан с наиболее выраженными процессами коррозии углеродного ГДС на кислородном электроде в режиме ЭВ при высоких потенциалах.

4.1.1 Оксидные, нитридные и оксинитридные покрытия в составе МЭБ ОТЭ

В качестве первых объектов исследований были отобраны образцы с 1 по 4, образование покрытий которых осуществлялось с применением дополнительных газовых фаз в камере магнетрона (кислород, азот, их смесь). Подготовлены МЭБ с применением покрытий на основе титана и его соединений (оксида, нитрида и оксинитрида) в составе электрохимической ячейки ОТЭ и исследованы в режиме работы ЭВ для определения производительности и ресурса работы устройства. На рисунке 23 представлены вольтамперные кривые и ресурс работы ОТЭ в режиме ЭВ с использованием покрытий № 1 – 4.

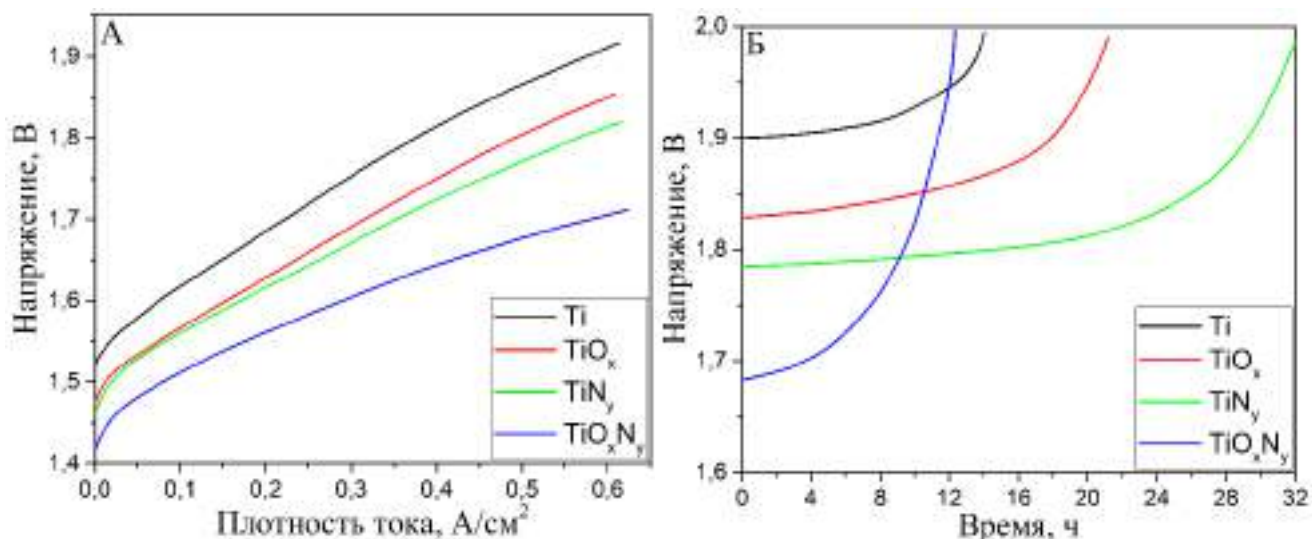


Рисунок 23 – Вольтамперные кривые (А) и ресурс работы (Б) ОТЭ с применением покрытий состава № 1 – 4

На рисунке 23 (А) представлены вольтамперные характеристики работы МЭБ электрохимического устройства, работающего в режиме ЭВ. ГДС с нанесенным покрытием использовались на кислородном электроде в качестве анода. Ресурс работы электродов с нанесенными покрытиями в аналогичных условиях представлен на рисунке 23 (Б).

По представленным данным можно сделать вывод об улучшении производительности ОТЭ при использовании ГДС с нанесенным покрытием на основе нитрида титана, что отражается как на ВАХ (при плотности тока 0.64 А/см² напряжение в ячейке составило 1.8 В), так и на увеличении ресурса работы, который удалось повысить до 30 ч. Данный образец демонстрирует наиболее оптимальные характеристики среди всех представленных. Полученный эффект связан с высокой электропроводностью и стойкостью нитрида титана, а также структурой полученного покрытия. Ресурс удалось увеличить на 10 часов по сравнению с результатом, полученным в работе [134].

При использовании покрытия на основе оксидов титана наблюдается ухудшение ВАХ за счет высокого сопротивления покрытия, при этом ресурс работы практически аналогичен МЭБ с образцом 1. Для создания защитных покрытий электрохимических устройств с ПОМ оксиды титана, соответствующие TiO₂ фазам, не подходят из-за их низкой электропроводности (удельная

электропроводность $<10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$). Однако авторы [135] показали, что такие оксиды титана как Ti_4O_7 могут быть успешно использованы для этих целей, т. к. их удельная электропроводность достигает $1.0 \cdot 10^5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Полученные оксидные пленки титана, несмотря на похожую морфологию, близки по составу к TiO_2 .

При использовании покрытия на основе оксинитрида титана улучшение ВАХ объясняется присутствием в составе нитридов, улучшающие проводящие свойства образца, однако вклад оксидов носит противоположный характер. Данный образец характеризуется низкой устойчивостью, что связано как с составом покрытия, так и с его высокопористой рыхлой структурой, из-за чего срок работы оказался крайне мал (12 ч).

Полученные результаты свидетельствуют о невозможности использования покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана, так как основная образующаяся фаза оксида является TiO_2 , обладающая низкой электропроводностью, что снижает общую характеристику ОТЭ в режиме ЭВ [A1].

4.1.2 Нитридные, карбидные и карбонитридные покрытия в составе МЭБ ОТЭ

Следующая серия образцов № 5 – 6 была подготовлена с применением дополнительных твердых фаз (мишеней) в камере магнетрона. Помимо распыляемого титана одновременно с ним использовалась мишень графита в качестве источника углерода для формирования карбидов титана. Для получения более сложного соединения карбонитрида титана дополнительно применялись как газовый компонент (азот), так и графитовая мишень. Аналогичным образом полученные образцы были изучены в составе МЭБ ОТЭ в режиме ЭВ (рисунок 24). Поскольку среди первых исследованных образцов нитридное покрытие показало наилучшие результаты, как для производительности, так и для ресурса работы ОТЭ, оно было использовано для сравнения с новыми соединениями титана вместе с образцом №1.

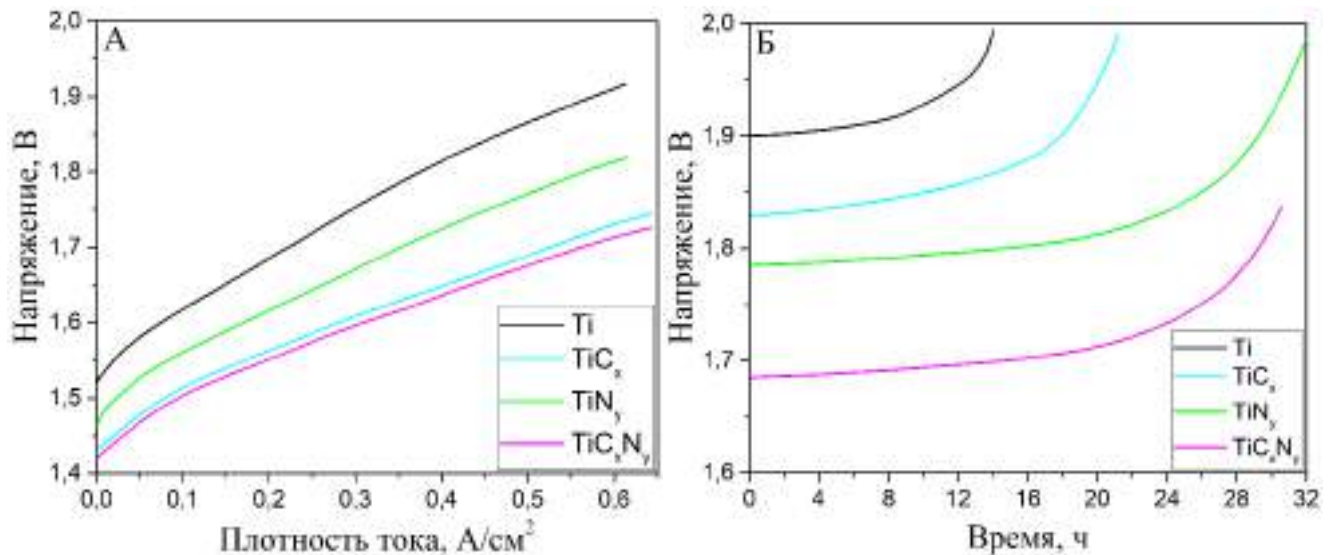


Рисунок 24 – Вольтамперные кривые (А) и ресурс работы (Б) ОТЭ с применением покрытий состава № 1,3, 5–6

Полученные образцы с покрытиями нитридного, карбидного и карбонитридного состава обладают высокой механической прочностью, химической инертностью, а также высокой коррозионной стойкостью. Эти свойства наиболее выражены в покрытиях из карбонитрида титана (TiC_xN_y). Представленные на рисунке 24 (А, Б) результаты проведенных измерений демонстрируют, что использование покрытий на основе карбонитрида и карбида титана позволяет значительно улучшить как ВАХ, так и ресурс работы ОТЭ. Полученные характеристики значительно превышают параметры оксидов, нитридов и оксинитридов титана. Такой эффект связан с высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью, а также структурой получаемого покрытия, которое не вносит значительных дополнительных омических потерь в процессе эксплуатации устройства.

Среди изученных покрытий особое внимание заслуживает карбонитрид титана TiC_xN_y , обладающий как высокой электропроводностью, так и коррозионной стойкостью, что делает его перспективным кандидатом для защиты углеродных ГДС кислородного электрода в ОТЭ.

С другой стороны, покрытия на основе титана могут использоваться в качестве подслоя для повышения эффективности использования

электрокатализатора при работе ОТЭ [A5]. Исследование [153] продемонстрировало влияние подслоя TiC на характеристики ОТЭ с ПОМ при его нанесении между слоями электрокатализаторов Pt/C и Ir-чернь в бифункциональном кислородном электроде. Наблюдаемое повышение долговечности устройства в обоих режимах работы объясняется пространственным разделением электрокатализаторов, что помогает снизить процессы разрушения кислородного электрода ОТЭ. Согласно исследованию [154], применение подслоя TiN_x на титановых токосъемниках в электролизерах для воды с ПОМ также повышает эффективность электрокатализатора за счет увеличения площади трехфазной границы между подслоем и электрокатализатором.

4.2 Изучение кислородного электрода на различных этапах формирования слоев

4.2.1 Результаты формирования слоистой структуры кислородного электрода и исследование его состава

Для выявления эффекта использования покрытия в качестве подслоя на ВАХ и ресурс работы ОТЭ были исследованы МЭБ с различной архитектурой кислородного электрода. Собраны три ячейки ОТЭ: с механической смесью электрокатализаторов Pt/C и Ir: ($Pt^{40}/C@Ir$), с послойной структурой ($Pt^{40}/C|Ir$) и с послойной структурой с применением карбонитридного подслоя TiC_xN_y ($Pt^{40}/C|TiCN|Ir$). На рисунке 25 показано последовательное формирование архитектуры слоев кислородного электрода с нанесением подслоя: ГДС перед нанесением электрокатализатора (А), ГДС с нанесенным слоем иридиевой черни (Б), ГДС с подслоем карбонитрида титана (В) и ГДС с нанесенным слоем Pt^{40}/C (Г).

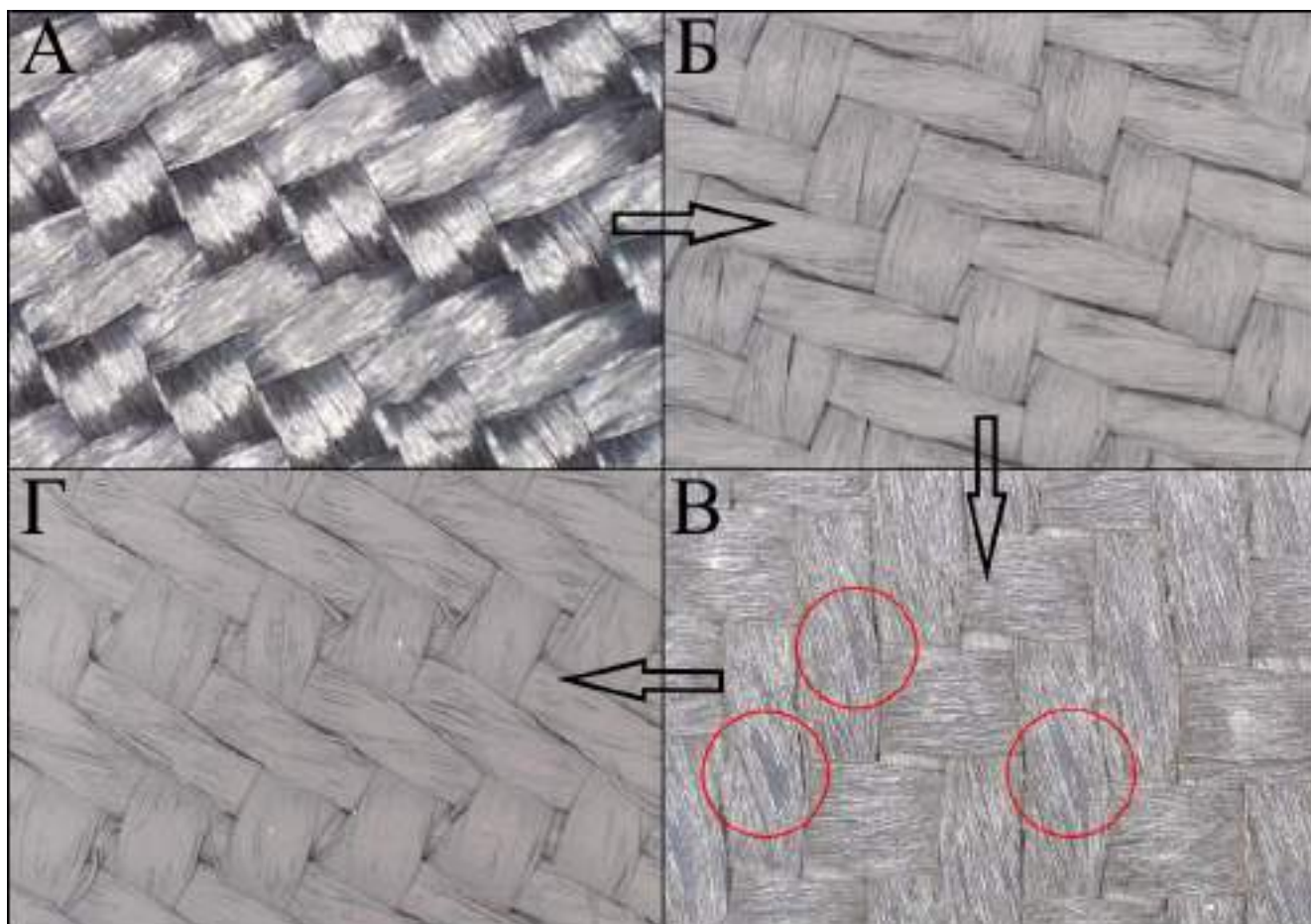


Рисунок 25 – Изображения ГДС: (А) - поверхность ГДС до нанесения КС, (Б) - поверхность с нанесенным слоем иридиевой черни, (В) - поверхность с нанесенным подслоем карбонитрида титана, (Г) - поверхность с нанесенным слоем Pt^{40}/C

Во время осаждения методом МР подслой карбонитрида титана преимущественно проникает в подповерхностные поры слоя иридия, и лишь незначительная часть TiC_xN_y образует видимую поверхностную пленку (выделена красным цветом). Такая структура подслоя обусловлена специфическими параметрами магнетронного распыления и свойствами материала подложки (углеродной ткани), поверхность которого отличается высокой неровностью.

На всех этапах формирования слоев изучен состав кислородного электрода (рисунок 26). Для определения однородности осаждения различных компонентов слоя был проведен элементный анализ нескольких участков образцов. Полученные результаты элементного распределения показывают незначительные отклонения в содержании элементов слоистой структуры, что свидетельствует об

их равномерном распределении по всей поверхности образцов. Названия образцов соответствуют количеству нанесенных слоев слева направо: ГДС, ГДС|Ir, ГДС|Ir|TiCN, ГДС|Ir|TiCN|Pt⁴⁰/C.

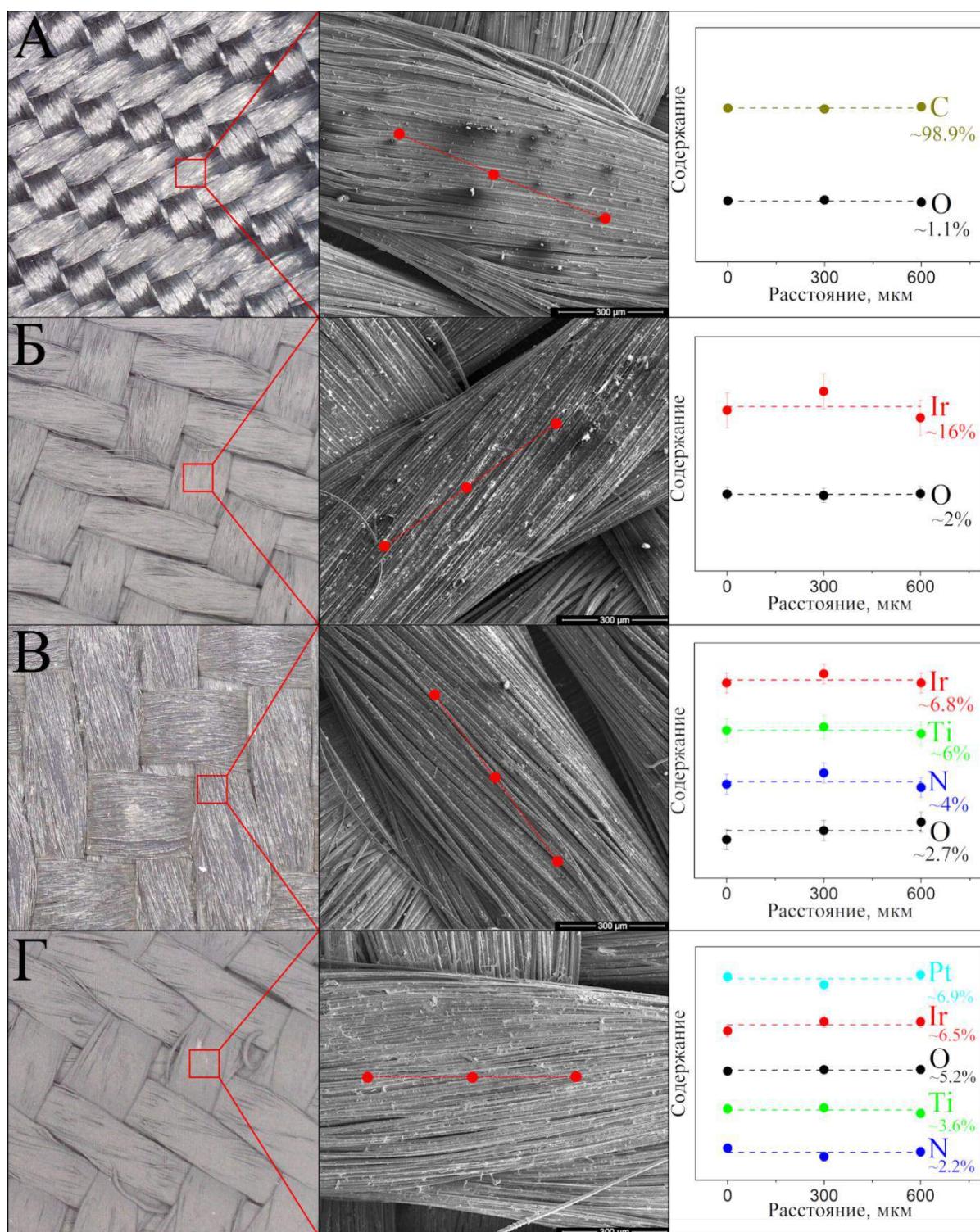


Рисунок 26 – Оптические, СЭМ изображения и элементное распределение образцов. (А) – чистый ГДС, (Б) - ГДС|Ir, (В) - ГДС|Ir|TiCN, (Г) - ГДС|Ir|TiCN|Pt⁴⁰/C

4.2.2 Изучение стабильности кислородного электрода методом ускоренного стресс-тестирования

Также для подтверждения стабильности сформированных слоев было проведено УСТ кислородного электрода. Полученные результаты продемонстрировали стабильную работу на всех этапах формирования слоев (рисунок 27).

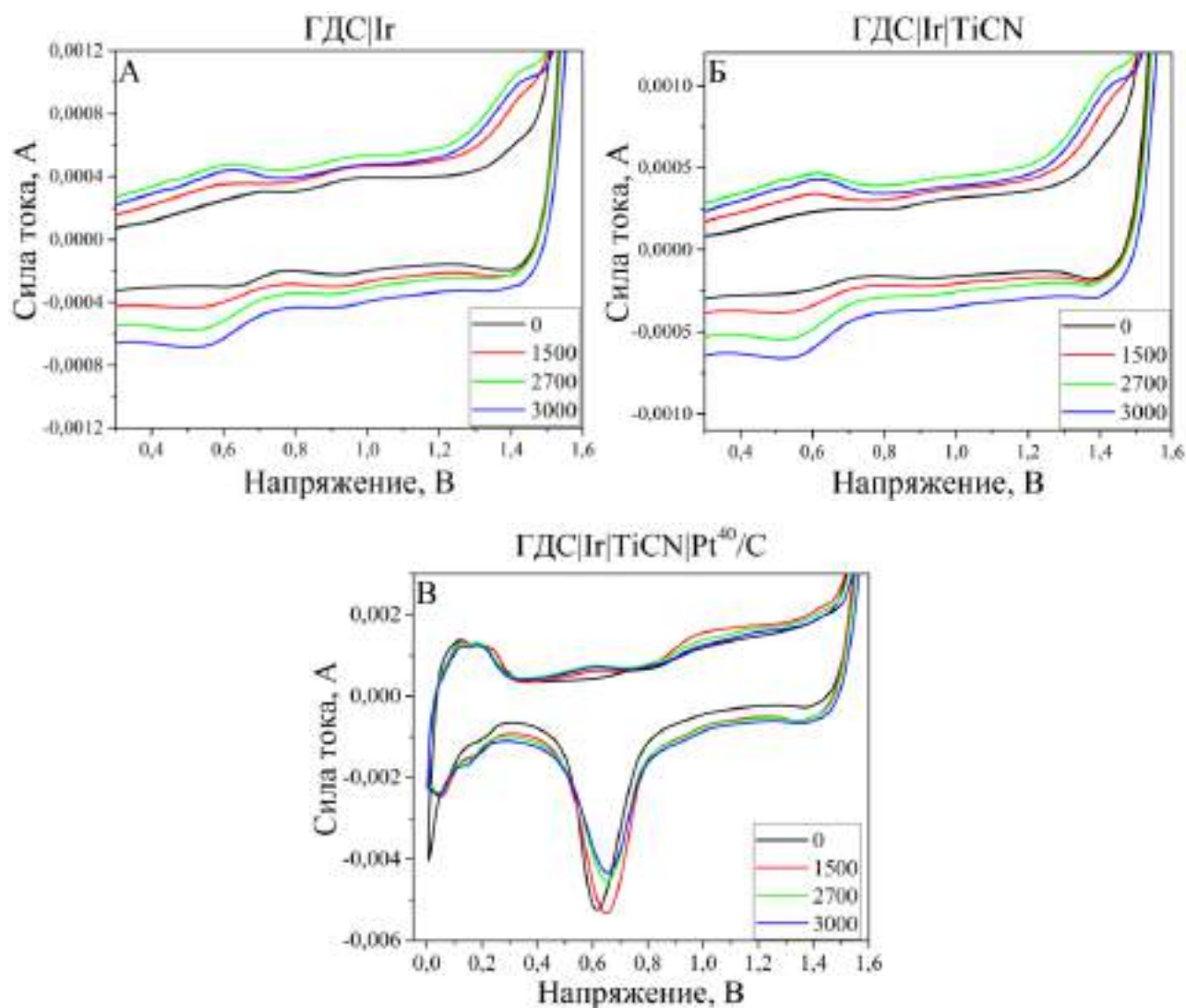


Рисунок 27 – Кривые УСТ на различных стадиях формирования слоистой структуры. (А) – ГДС|Ir, (Б) – ГДС|Ir|TiCN, (В) – ГДС|Ir|TiCN|Pt⁴⁰/C

Для количественной оценки стабильности иридиевого слоя были рассчитаны дифференциальные значения тока при потенциале $U_{ОВЭ} = 1.51$ В. Результаты свидетельствуют о росте тока с увеличением числа циклов, что подтверждает стабильность иридиевого слоя как для образцов ГДС|Ir, так и для

образцов ГДС|Ir|TiCN. О стабильности образца ГДС|Ir|TiCN|Pt⁴⁰/C свидетельствует сохранение электрохимической площади поверхности платинового электрокатализатора. Соответствующие значения дифференциального тока представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Значения токов после УСТ на различных этапах формирования слоев кислородного электрода

Циклы	ГДС Ir	ГДС Ir TiCN	ГДС Ir TiCN Pt ⁴⁰ /C
	Значения тока, мА		
0	0.68	0.80	1.36
1500	0.79	0.84	1.76
2700	0.86	0.99	1.79
3000	0.99	1.03	1.88

4.3 Вольтамперные характеристики и ресурс работы ОТЭ с многослойным кислородным электродом

4.3.1 Электрохимические характеристики обратимого топливного элемента с различными архитектурами кислородного электрода

На рисунке 28 представлены начальные вольтамперные кривые ОТЭ в режиме ЭВ (28(А)) и режиме ТЭ (28(Б)), годографы импеданса (28(В)) и диаграмма сопротивлений образцов в зависимости от состава кислородного электрода (28(Г)). Анализ вольтамперных кривых (рисунок 28(А)) показал, что образец Pt⁴⁰/C@Ir со смешанным слоем демонстрирует более низкое омическое сопротивление и транспортные потери при высоких плотностях тока по сравнению со слоистым образцом Pt⁴⁰/C|Ir в режиме ЭВ. Уменьшенное омическое сопротивление (0.273 Ом против 0.284 Ом, рисунок 28(Г)) обусловлено присутствием в составе смеси платинового катализатора на углеродном носителе, по которому преимущественно осуществляется перенос заряда в слое. Предполагается, что уменьшенные омические и активационные потери в смешанном КС также могут быть связаны с более развитой трехфазной границей и возможностью Ir смещать заряд при тесном контакте с Pt, ослабляя связь Pt-O,

снижая таким образом энергетический барьер реакции восстановления кислорода [155]. Для образца $Pt^{40}/C|Ir$ рост омических и транспортных потерь (рисунок 28(Г)) обусловлен низкой пористостью слоя иридиевой черни, увеличенной толщиной КС (так как плотность упаковки частиц в смешанном слое выше, чем в случае нанесения индивидуальных слоев электрокатализаторов) и дополнительным сопротивлением на границе раздела КС (снижением площади контакта иономера в слоях).

Применение промежуточного подслоя (образец $Pt^{40}/C|TiCN|Ir$) повышает эффективность кислородного электрода в обоих режимах работы ОТЭ (рисунок 28 А, Б) за счет увеличения пористости слоя иридия в результате бомбардировки частицами в процессе МР, тем самым снижая транспортные потери. Частичное проникновение карбонитридного подслоя в слой иридия повышает эффективность использования электрокатализаторов, что также наблюдается на ВАХ ТЭ (рисунок 28 (Б)), которая показывает наилучшие показатели среди всех образцов. Полученные ВАХ демонстрируют высокую эффективность, не уступающую покрытиям на основе благородных металлов при плотности тока 1 A/cm^2 в электрохимических устройствах (таблица 7) [156,157]. Меньшие омические потери в $Pt^{40}/C|TiCN|Ir$ по сравнению с $Pt^{40}/C|Ir$ обусловлены высокой электропроводностью карбонитрида титана и его проникновением в поры слоя иридиевой черни. Этот эффект также наблюдается для ГДС на основе титана (вставка на рисунке 28(В)), где частичное проникновение TiC_xN_y в структуру ГДС снижает общее омическое сопротивление с 2.36 Ом/см^2 (Ti ГДС) до 1.22 Ом/см^2 (Ti|TiCN ГДС).

Таблица 7 – Напряжение при плотности тока 1 A/cm^2 в ЭВ с ПОМ с применением покрытий

Покрытие	Плотность тока,	Напряжение	Источник
TiC_xN_y	1 A/cm^2	1.63 В	-
Pt		1.75 В	[154]
NbPt		1.79 В	[155]

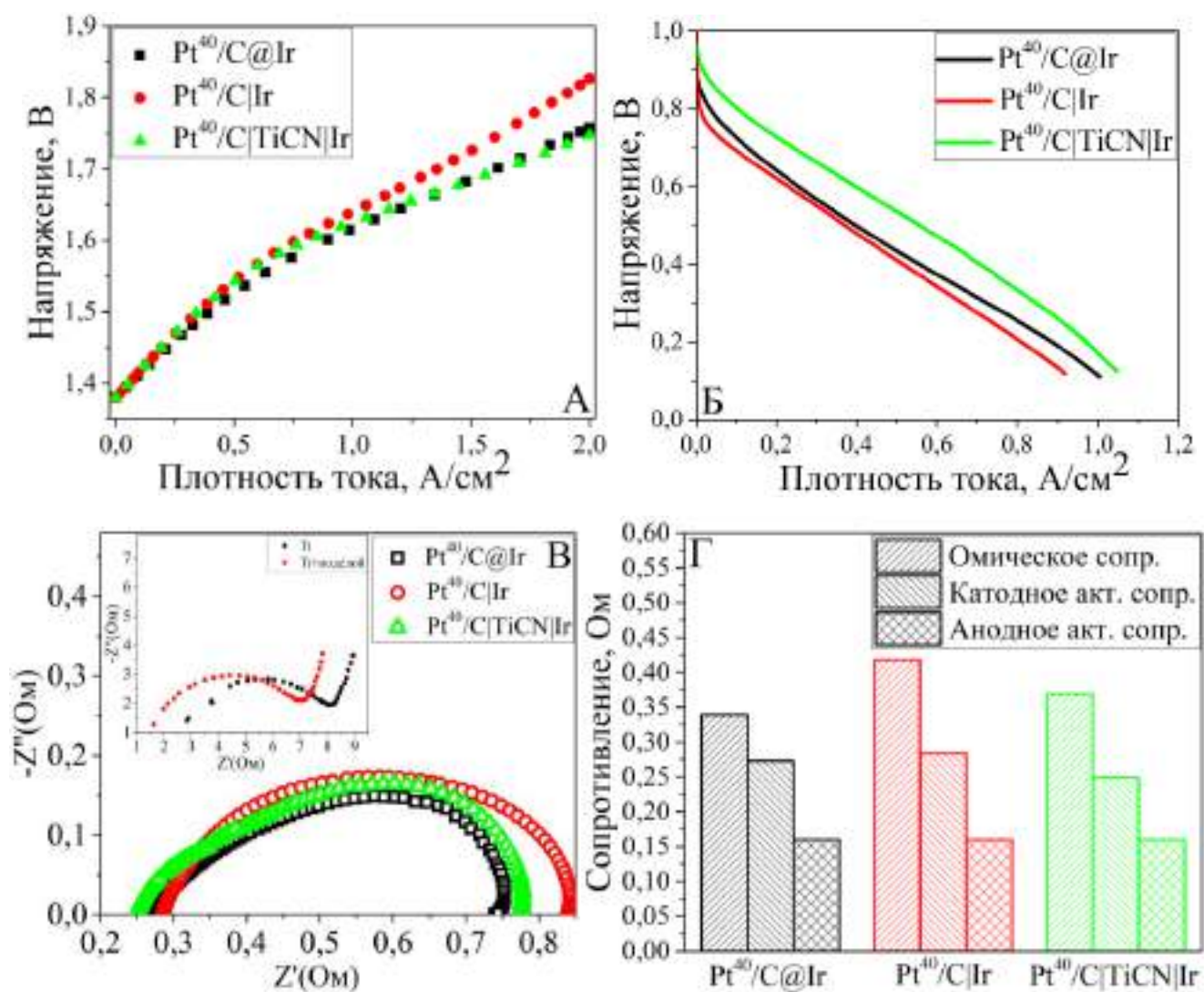
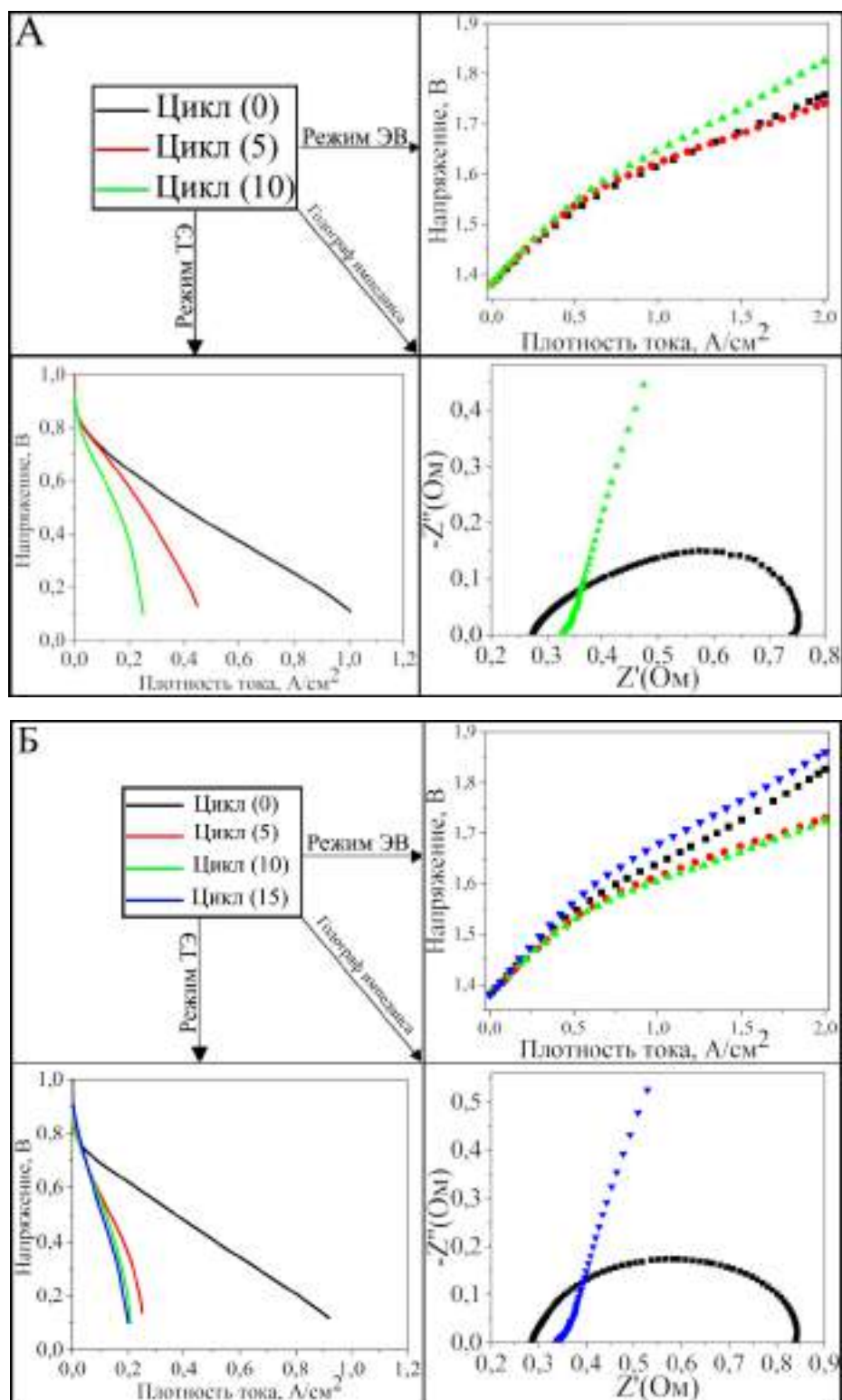


Рисунок 28 – Вольтамперные кривые ОТЭ перед запуском протокола УСТ в режиме ЭВ (А) и режиме ТЭ (Б), годографы импеданса кислородных электродов и титанового ГДС (В), диаграмма сопротивления кислородных электродов с различной архитектурой (Г)

Снижение активационных потерь на кислородном электроде может быть связано со слабыми каталитическими свойствами соединений титана (карбидов, карбонитридов) в реакции восстановления кислорода [112], а также образованием дополнительных трехфазных границ между подслоем и КС, в результате чего электрохимическая реакция протекает с большей эффективностью [130]. Таким образом, нанесение подслоя из карбонитрида титана позволяет добиться комплексного повышения общей эффективности кислородного электрода как в режиме ТЭ, так и ЭВ.

4.3.2 Испытания обратимого топливного элемента с послойной структурой кислородного электрода методом ускоренного стресс-тестирования

На рисунке 29 представлены результаты испытаний кислородных электродов с различной архитектурой КС, демонстрирующие их устойчивость к разрушению в различных режимах работы ОТЭ.



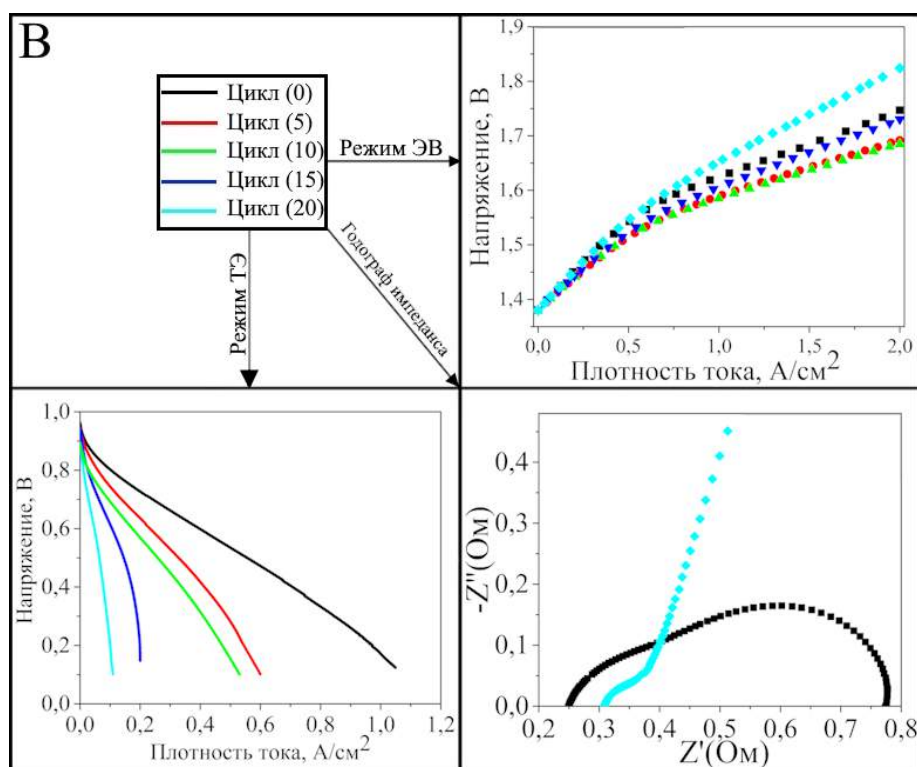
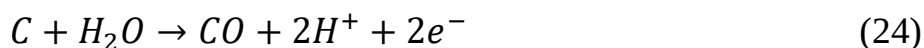
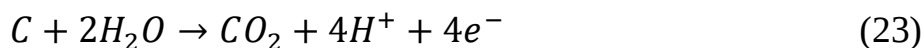


Рисунок 29 – Вольтамперные кривые ОТЭ в режимах ЭВ и ТЭ при выполнении протокола оценки деградационной устойчивости: (А) - образец $Pt^{40}/C@Ir$, (Б) - образец $Pt^{40}/C|Ir$, (В) - образец $Pt^{40}/C|TiCN|Ir$

Для всех образцов в начале циклирования (рисунок 29) наблюдается снижение эффективности в режиме ЭВ, поскольку процессы деградации, связанные с коррозией углерода, начинаются сразу же после запуска первого цикла протокола. Окисление углеродного ГДС и углеродного носителя Pt-электрокатализатора происходит при высоких потенциалах (>0.9 В) и катализируется наночастицами платины посредством следующих реакций [158]:

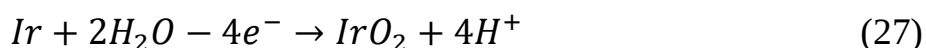


Деградация наночастиц Pt также усиливается при потенциалах >0.9 В и сопровождается агломерацией частиц, образованием оксида (25) и растворением платины (26) в соответствии со следующими реакциями [159]:



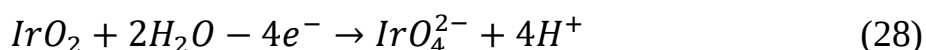
Активная деградация Pt-электрокатализатора в процессе испытаний отражается на снижении характеристик устройства (плотности тока при 0.5 В) с каждым последующим циклом в режиме ТЭ.

Однако в режиме ЭВ при продолжении циклирования происходит рост эффективности устройства, обусловленный формированием более каталитически активной оксидной формы IrO_x из иридиевой черни по реакции (27) [160,161]:



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 30(А), 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 30А, красная стрелка), поскольку улучшение эффективности в результате образования IrO_x превышает влияние деградационных процессов и разрушения каталитических слоев.

Постепенное образование IrO_x не только повышает ВАХ ОТЭ, но и имеет обратный эффект, который заключается в дальнейшей деградации кислородного электрода. Так, для Ir-электрокатализатора цепочка деградационных процессов завершается его растворением (28) при рабочих потенциалах ЭВ (>1.5 В) по реакции:



Таким образом, постепенная коррозия углеродных компонентов кислородного электрода, платиновых и иридиевых частиц при высоких потенциалах приводит к росту перенапряжения (активационного сопротивления) и снижению эффективности работы ОТЭ в режиме ТЭ, и также нивелирует эффект улучшения характеристики в режиме ЭВ при переходе Ir в IrO_x . При дальнейших испытаниях эффективность в режиме ЭВ снижается из-за необратимого разрушения компонентов МЭБ (рисунок 30А, синяя стрелка). Снижение плотности тока <1 А/см² 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.

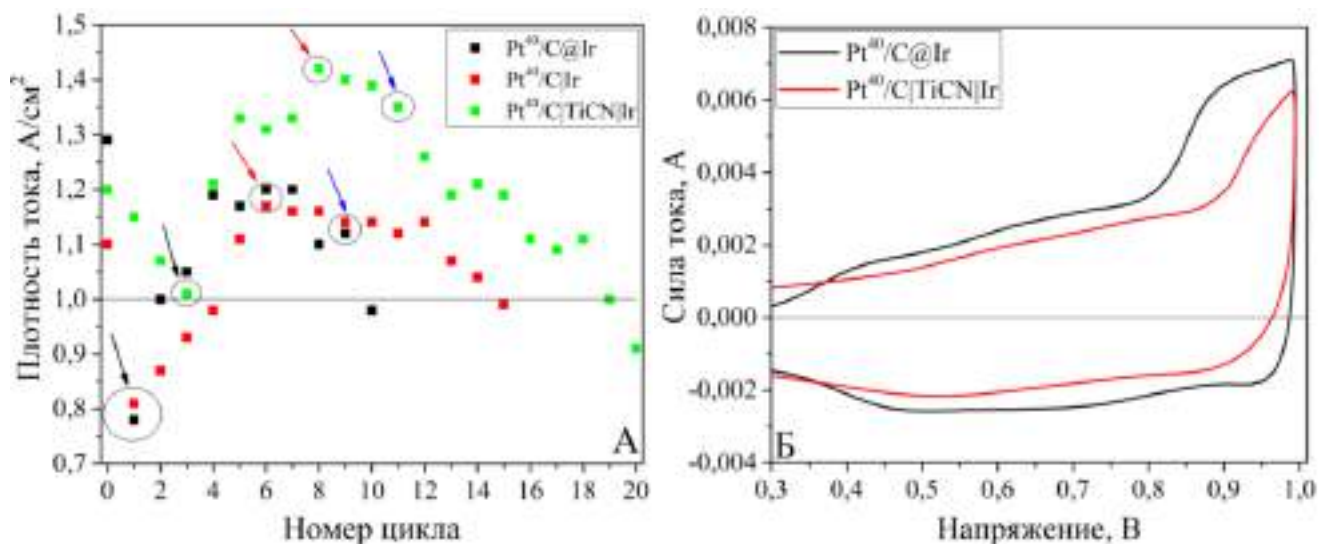


Рисунок 30 – (А) - График зависимости плотности тока в режиме ЭВ от количества циклов протокола при постоянном напряжении 1.65 В. Черные стрелки – начало перехода Ir в IrO_x, красные стрелки – пик эффективности устройства, синие стрелки – начало снижения эффективности работы ввиду процессов деградации. (Б) – циклическая вольтамперограмма образцов Pt⁴⁰/C@Ir и Pt⁴⁰/C|TiCN|Ir

Годографы импеданса после первого и последнего цикла тестирования образцов также свидетельствуют о значительном повышении омического сопротивления: Pt⁴⁰/C@Ir (0.273 Ом → 0.327 Ом), Pt⁴⁰/C|Ir (0.284 Ом → 0.340 Ом), Pt⁴⁰/C|TiCN|Ir (0.249 Ом → 0.323 Ом). Рост омического сопротивления связан с разрушением трехфазной границы, нарушением целостности слоя Pt-электрокатализатора, его отделением, и нарушением целостности углеродного ГДС (рисунок 31(Б)).

На рисунке 31 представлено оптическое изображение поверхности углеродного ГДС до и на момент окончания протокола испытаний (образец Pt⁴⁰/C@Ir). Видно, что длительное воздействие высоких потенциалов разрушают поверхность углеродного ГДС. Разработанный протокол тестирования и используемые материалы позволяют значительно ускорить процессы углеродной коррозии для экспресс-оценки долговечности кислородного бифункционального электрода.

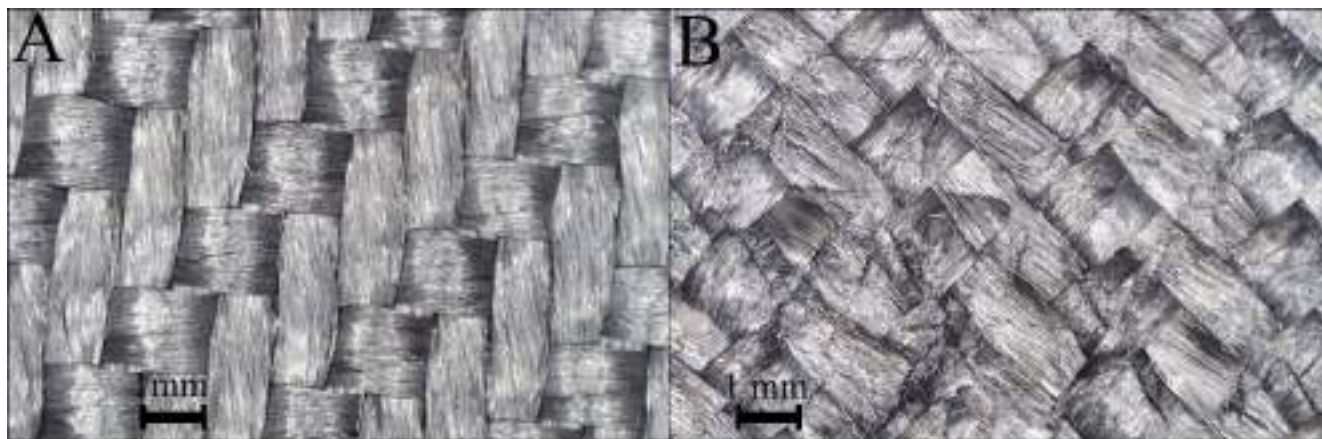


Рисунок 31 – Поверхность углеродного ГДС до (А) и после (Б) протокола оценки деградационной устойчивости для образца $\text{Pt}^{40}/\text{C}@\text{Ir}$

4.4 Выводы к главе 4

С целью повышения общей эффективности ОТЭ были изучены 3 вида формирования архитектуры кислородного электрода: со смешанными слоями электрокатализаторов, с разделением на индивидуальные слои и с добавлением карбонитридного подслоя (TiC_xN_y) между слоями электрокатализаторов.

Предполагается, что деградация кислородного электрода со смешанным слоем электрокатализаторов ($\text{Pt}^{40}/\text{C}@\text{Ir}$) происходит более интенсивно за счет плотной упаковки частиц и их прямого взаимодействия, что видно на рисунке 29 (А) и 30 (А), однако достоинством такой архитектуры является высокие электрохимические характеристики.

Разделение Pt и Ir на индивидуальные слои ($\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{Ir}$) увеличивает общий срок работы устройства благодаря меньшему контакту между наночастицами Ir и Pt, однако снижает его эффективность в режиме ТЭ за счет потери эффекта переноса заряда с Ir на Pt, в результате чего наблюдается более высокий энергетический барьер реакции восстановления кислорода по сравнению с образцом смешанного типа.

Добавление дополнительного подслоя ($\text{Pt}^{40}/\text{C}|\text{TiCN}|\text{Ir}$) повышает 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 [162–164]. Данный эффект может объяснять смещение точки изменения плотности тока, соответствующего началу перехода иридия в окисленную форму для электрода с подслоем относительно других типов архитектуры (рисунок 30(А)). Эффект снижения скорости окисления иридия наблюдается также на ЦВА (рисунок 30(Б)) электродах с различной нагрузкой после протокола испытаний.

Глава 5. Исследование процессов коррозии титановых коллекторов тока на катодной стороне электролизера воды с протонообменной мембраной

Основными компонентами ЭВ с ПОМ являются МЭБ и коллекторы тока с нанесенным электрокатализатором на основе металлов платиновой группы, находящиеся между двух биполярных пластин. Коллекторы тока, предназначенные для подвода реагента, отвода продуктов реакции и подачи потенциала на электрокатализатор должны обладать достаточной механической прочностью, электропроводимостью и транспортными характеристиками. Спеченный титановый порошок сферической формы используют в качестве основного материала для коллекторов тока благодаря высокой устойчивости к коррозии, жесткой структуре и оптимальной пористости [165,166]. Тем не менее, титан является гидридообразующим материалом, который поглощает большие количества водорода с образованием соединения переменного состава TiH_x , где индекс (x) колеблется от 0 до 2 в зависимости от давления, температуры и способа насыщения. Большие концентрации водорода негативно влияют на механические свойства титана и снижают его электропроводность [167].

Рассмотрено влияние наводороживания титановых коллекторов тока методом сорбции из газовой фазы на эффективность работы ЭВ с целью совершенствования электролизных систем с ПОМ.

5.1 Насыщение титановых коллекторов тока водородом

В таблице 8 представлены результаты насыщения трех образцов титана с концентрацией водорода до 50 ат. %. В качестве образцов сравнения использовали исходный образец до наводороживания (стандартный) и дегазированный образец (проведена только дегазация образца на установке). Погрешность измеренной величины составила около 1 %. Образец, насыщенный до концентрации водорода 60 ат. % разрушился из-за охрупчивания титана под воздействием большого количества водорода.

Таблица 8 – Концентрация водорода в образцах

Образец	Концентрация водорода, Н/Тi	Масс. метод, ат. %	Объем. метод, ат. %	Δ %
До	0	Стандартный		
Н/Тi=0	0	Дегазированный		
Н/Тi=0.1	0.1	9.7	9.6	1.03
Н/Тi=0.5	0.5	35.9	35.6	1.01
Н/Тi=1	1	50.2	49.6	1.20

На рисунке 32 представлены СЭМ (А1-А5) и оптические (Б1-Б5) изображения поверхности полученных образцов с распределением зерен титана по размерам (В1-В5).

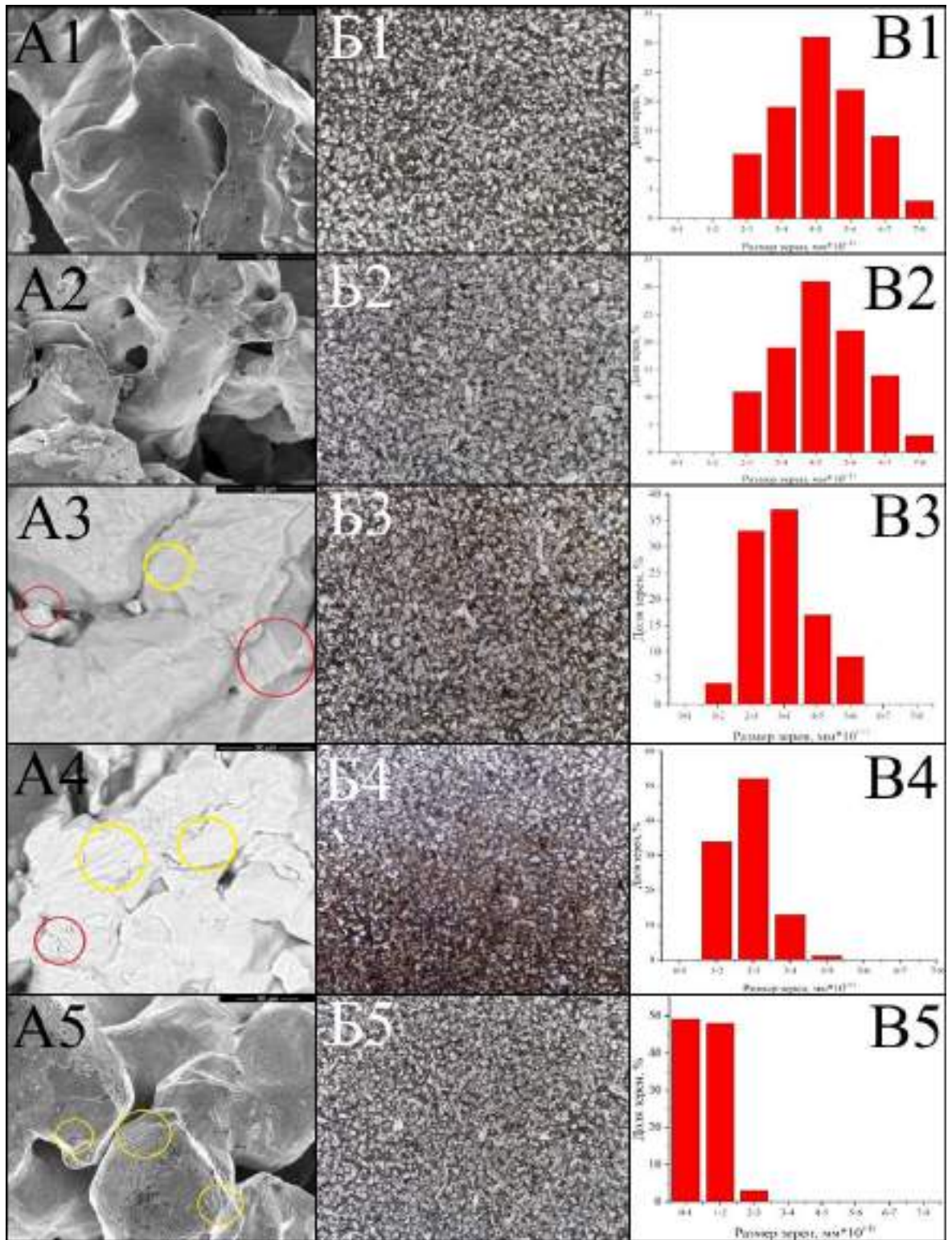


Рисунок 32 – СЭМ и оптические изображения поверхности дегазированного, стандартного и наводороженных титановых образцов с распределением поверхностных зерен по размерам. А1-А5 – СЭМ изображения, В1-В5 – оптические изображения, В1-В5 – распределение зерен по размерам

Поверхность образцов представляет собой спеченный порошок титана с зернами различного размера (Рис. 32 Б). Поверхность дегазированного титана аналогична стандартному образцу, средний размер зерен составляет 400 – 500 мкм (Рис. 32 В для образцов стандартный и $H/Ti=0$). При наводороживании титана на поверхности образцов образуются характерные микротрещины (Рис. 32 А, красные круги), связанные с повышением хрупкости материала. Также наблюдается формирование гофрированной структуры поверхности (Рис. 32 А, желтые круги), которые снижают механическую долговечность титана в несколько раз [168,169]. С увеличением концентрации водорода размеры зерен титана значительно уменьшаются из-за постепенного растрескивания, связанного с образованием гидридов титана. Средний размер зерен уменьшился с 400 – 500 мкм для дегазированного образца до 100 – 200 мкм для образца с содержанием водорода $H/Ti=1$ (Рис. 30 В).

5.2 Результаты фазового анализа

На рисунке 33 представлены результаты проведенного рентгеноструктурного фазового анализа с увеличенной областью для образцов с наиболее высокой концентрацией водорода.

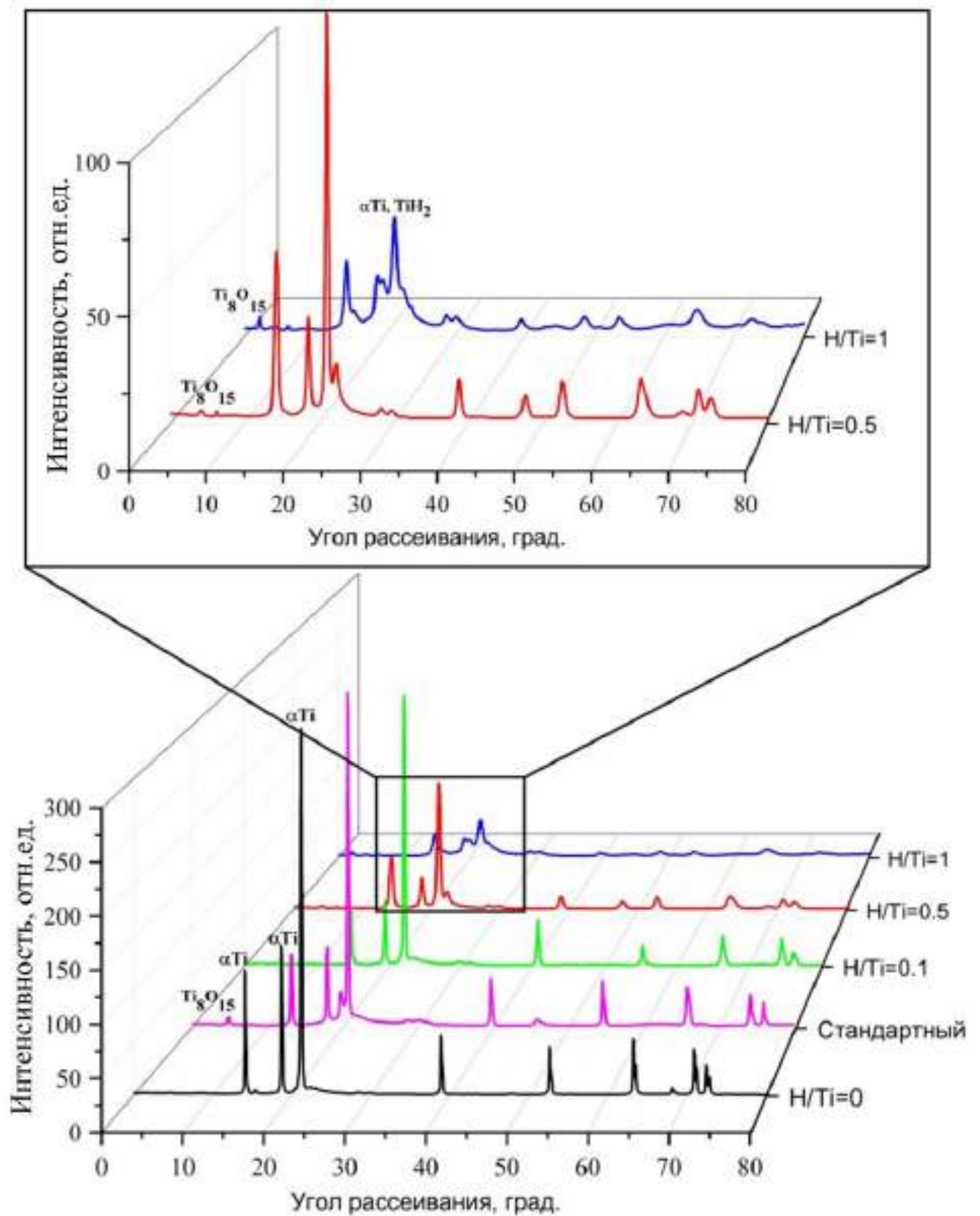


Рисунок 33 – Дифрактограммы дегазированного, стандартного и наводороженных образцов с увеличенной областью для образцов с наибольшим значением H/Ti

У стандартного, дегазированного и образца с соотношением $\text{H/Ti}=0.1$ дифрактограммы принципиально не отличаются. При малых концентрациях

водорода в образцах присутствуют преимущественно фазы (αTi), которые на дифрактограммах соответствуют углам 14.3° , 18.7° , 21.3° . Для образцов с высокой концентрацией водорода (от 0.5 до 1) характерно присутствие как фазы αTi , так и гидридов титана в области углов 14.7° , 19.1° , 19.9° , 21.6° . По мере увеличения концентрации водорода в образцах, количество фазы титана начинает сильно уменьшаться (область углов $14 - 22^\circ$), что говорит о преимущественно гидридном составе приповерхностного слоя титанового коллектора тока.

Для образцов с соотношением $\text{H/Ti}=0.5$ и $\text{H/Ti}=1$ характерно уширение пиков дифрактограммы (рисунок 33 красная и синяя линия соответственно), соответствующих межплоскостным расстояниям титана. Данный эффект объясняется возможным перекрытием фаз твердого раствора (αTi) и (TiH_2), поскольку у этих фаз близкие межплоскостные расстояния и сложно разделить их соответствующие линии. Распределение фаз для образцов представлено в таблице 9. Стандартный образец характеризуется присутствием оксидов титана (преимущественно фаза Ti_8O_{15}), что может внести погрешность при дальнейшем измерении его омического сопротивления и в процессе электрохимических испытаний (таблица 9). Поэтому в качестве образца сравнения выбран дегазированный образец ($\text{H/Ti}=0$).

Таблица 9 – Фазовое распределение во всех образцах

Образец	αTi	TiH_2	Ti_8O_{15}
$\text{H/Ti}=0$	99.9%	-	<0.1%
Стандартный	99%	<0.1%	<1%
$\text{H/Ti}=0.1$	98.9%	1%	<0.1%
$\text{H/Ti}=0.5$	89.9%	10%	<0.1%
$\text{H/Ti}=1$	79.9%	20%	<0.1%

Также стоит отметить, что при малой концентрации водорода в процессе насыщения титановых коллекторов тока водород в большей степени переходит в гидрид титана TiH_2 . С увеличением концентрации водород в образцах может находиться как в форме гидрида, так и в растворенной форме в титане. Поскольку

титановые коллектора представляют собой спеченный порошок, характеризующийся наличием закрытых пор, водород после сорбции газа в процессе охлаждения образцов может выделяться в поры в газообразной форме. Это связано с использованием описанной выше сорбционной методикой наводороживания.

5.3 Результаты электрохимических исследований

Наводороженные титаны использовались в качестве коллекторов тока на катодной стороне электролизера. Были получены ВАХ для электролизных ячеек с ПОМ с концентрацией водорода в коллекторах тока от 0 до 50 ат. %, а также для стандартного титана. Исходя из формы кривых видно, что при заданной плотности тока с увеличением концентрации водорода в катодных коллекторах тока в ячейке повышается напряжение, что характеризует снижение эффективности ее работы. Максимальное значение роста общего перенапряжения ячейки составляет не более 5 %, что можно считать незначительным эффектом при работе электролизеров воды. При этом эффективность ячейки с дегазированным образцом коллектора тока выше, чем для стандартного, что объясняется высоким сопротивлением приповерхностных оксидов титана в стандартном образце. Присутствие окислов и паров воды на поверхности титановых коллекторов тока вносит значительный вклад в общее сопротивление, сильно искажая реальную картину влияния наводороживания на различные типы сопротивления электролизной ячейки. Результаты измеренных ВАХ ЭВ с различной концентрацией водорода в титановом коллекторе тока представлены на рисунке 34.

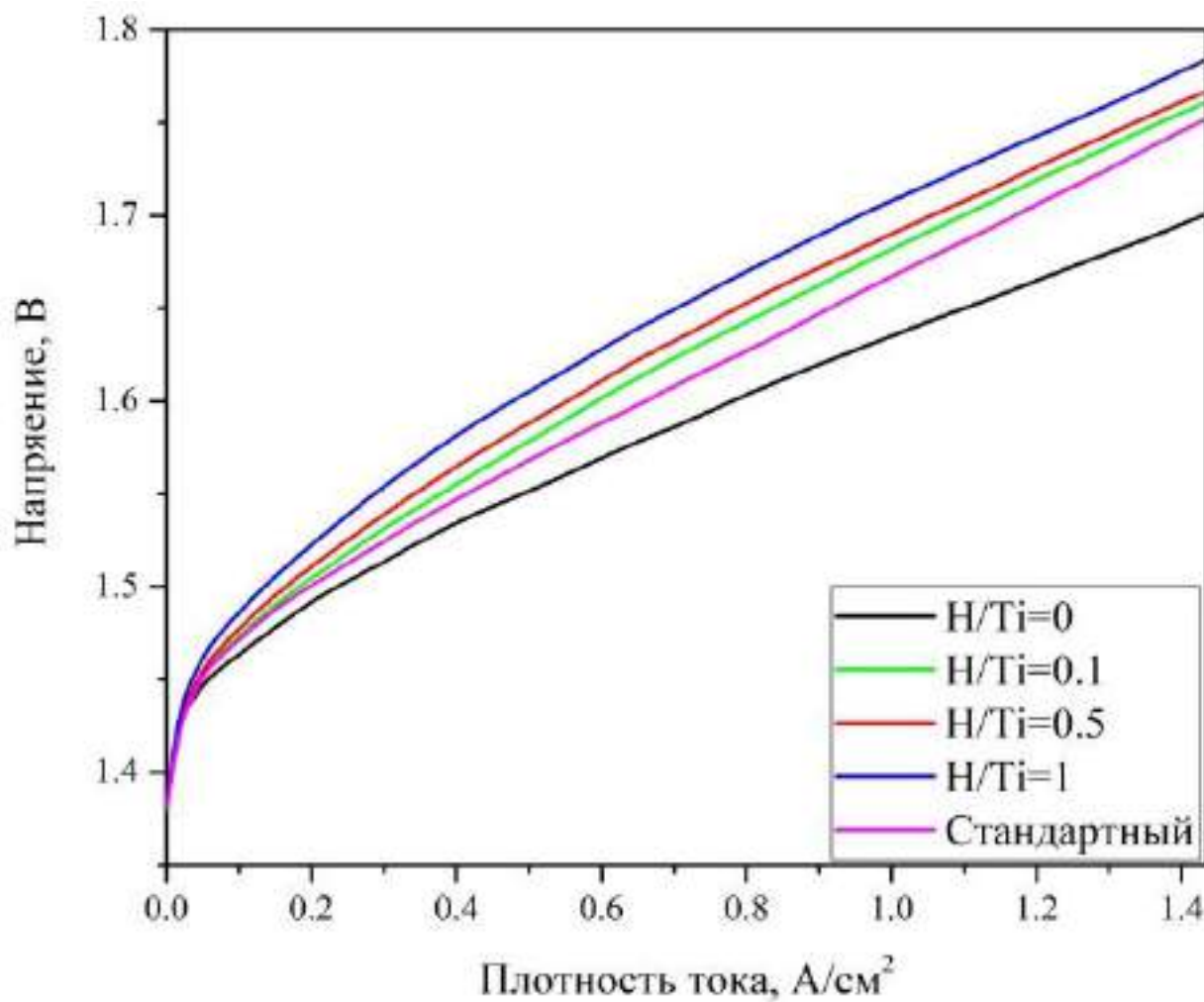


Рисунок 34 – ВАХ ЭВ с ПОМ при различных концентрациях водорода в катодном титановом коллекторе тока

Вклад всех видов сопротивлений в ВАХ электролизной ячейки, исходя из расчета по уравнениям (17) – (20), представлен на рисунке 35. Поскольку все образцы предварительно дегазировались для снижения вклада различных примесей в общее сопротивление, расчет распределения потерь напряжения электролизера со стандартным катодным коллектором тока не проводился.

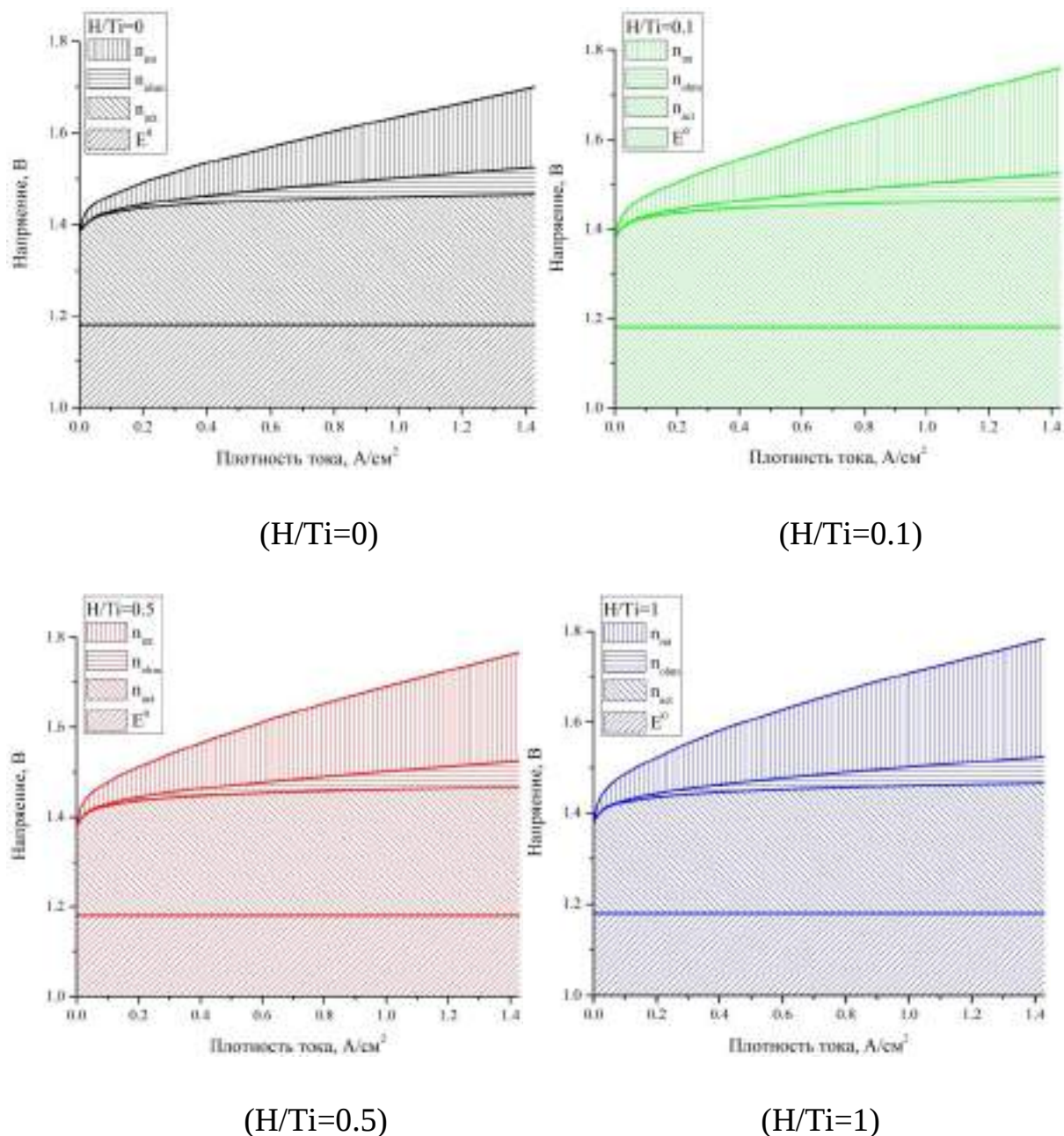


Рисунок 35 – Вклады различных типов потерь в общее перенапряжении ячейки электролизера с ПОМ

Влияние наводороживания на активационные потери в электролизной ячейке полностью отсутствуют во всем диапазоне концентраций водорода в катодных коллекторах. Заметный рост перенапряжения в ячейке за счет увеличения транспортных и омических потерь, связан с увеличением сопротивления коллекторов в результате образования гидридной фазы (TiH_2), а также изменения морфологии и приповерхностной структуры коллектора, что отражено на представленных изображениях на рисунке 32. Далее подробно

рассмотрено влияние наводороживания на омические и транспортные потери (рисунок 36) в зависимости от концентрации водорода и плотности тока в ячейке.

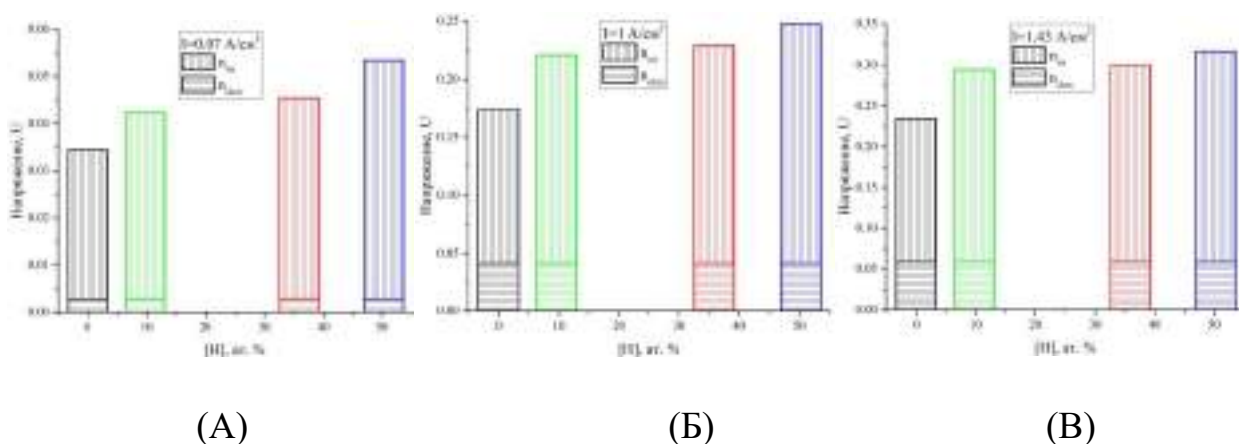


Рисунок 36 – Вклад омических и транспортных потерь в общее перенапряжение электролизера с ПОМ при плотностях тока 0.07 А/см² (А), 1 А/см² (Б) и 1.43 А/см² (В)

Исходя из анализа распределения потерь напряжения на рисунке 36, можно сделать вывод о преимущественном влиянии наводороживания на транспортные потери в общем сопротивлении для ячейки ЭВ с ПОМ. При детальном рассмотрении области транспортных потерь наблюдается прямая зависимость их роста с ростом концентрации водорода в титане. При этом прирост перенапряжения для транспортных потерь наиболее выражен для низких плотностей тока. Для плотности тока 0.07 А/см² прирост перенапряжения составляет ~ 37.5 %, при этом в высоких плотностях тока ~ 32.1 %. Влияние омического сопротивления более выражено в области больших плотностей тока (1.43 А/см²), при этом влияние гидридов титана на омическое сопротивление незначительно, поскольку в омическое сопротивление наибольший вклад вносят другие компоненты МЭБ, например мембрана. Значительное влияние концентрации водорода на транспортные потери объясняется изменением морфологии и структуры зерен приповерхностного слоя, что было показано выше. Влияние наводороживания на рост транспортных потерь в среднем составляет ~ 30 – 40%.

5.4 Выводы к главе 5

Было изучено влияния водородного охрупчивания катодных титановых коллекторов тока в электролизере воды с протонообменной мембраной. Полученные результаты исследований показали, что увеличение концентрации водорода в коллекторах тока ведет к снижению ВАХ устройства, ухудшая транспорт реагентов в катодной области, что преимущественно связано с растрескиванием и разрушением зерен титана.

При детальном рассмотрении влияния наводороживания на ВАХ видно, что транспортные потери повышаются на $\sim 30 - 40\%$. Стоит учитывать, что рабочая поверхность мембраны составила 7 см^2 , а максимальная плотность тока составила 1.43 А/см^2 и была ограничена используемым оборудованием. При этом используемые в промышленности электролизеры могут работать при плотностях тока более 2 А/см^2 при рабочей площади $100 - 200 \text{ см}^2$. Увеличение плотности тока, площади мембраны и количества ячеек приводит к большему вкладу характеристик материалов ячейки в общее сопротивление и как следствие к большему снижению эффективности работы ЭВ с наводороженными коллекторами тока, что требует учета данного эффекта при разработке крупных систем генерации водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе подробно изучены эффекты влияния покрытий для защиты от коррозии углеродных ГДС в ОТЭ с ПОМ. С помощью метода магнетронного распыления на поверхность ГДС наносились наноразмерные титановые покрытия различного состава – оксиды, нитриды, карбиды, а также многокомпонентные оксинитриды и карбонитриды. Исследованы структурные и физико-химические свойства покрытий, а также их влияния на ВАХ и ресурс работы ОТЭ. Оценена возможность применения защитного покрытия в качестве подслоя между электрокатализаторами на кислородном электроде ОТЭ.

Основные результаты исследования представлены в публикациях [А1-А5] со следующими выводами:

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 применимость 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 подслой 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Alekseeva O. K., Sinyakov M. V. 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.
- A2. Sinyakov M. 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.
- A3. Sinyakov M. V. 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.
- A4. Sinyakov 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.
- A5. Sinyakov 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.

Список сокращений и условных обозначений

БП – биполярная пластина

ВАХ – вольтамперная характеристика

ВИЭ – возобновляемые источники энергии

ВЧ – высокочастотный

ГДС – газодиффузионный слой

КПД – коэффициент полезного действия

КС – каталитический слой

МПС – микропористый слой

МР – магнетронное распыление

МЭБ – мембранно-электродный блок

ОВЭ – обратимый водородный электрод

ОТЭ – обратимый топливный элемент

ПОМ – протонообменная мембрана

ПТ – постоянный ток

ПХО – плазменно-химическое осаждение

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТЭ – топливный элемент

УСТ – ускоренное стресс-тестирование

ФТЭ – фосфорнокислый топливный элемент

ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

ЭАП – электрохимически активная поверхность

ЭВ – электролизер воды

Благодарности

Выражаю благодарность научному руководителю к.т.н., доц., Паку Юрию Самдоровичу и начальнику лаборатории портативных топливных элементов к. т. н. Ивановой Наталии Анатольевне за многоплановую помощь, полезные обсуждения, активное и терпеливое участие в обсуждении полученных результатов и поддержку. Благодарю всех сотрудников лаборатории портативных топливных элементов НИЦ “КИ” за многоплановую помощь, передачу опыта и поддержку. Также хочу поблагодарить сотрудников Курчатовского комплекса реабилитации и нераспространения Алексееву Ольгу Константиновну, Шапира Бориса Львовича и Тишкина Владимира Владимировича за помощь в проведении экспериментального исследования и ценные консультации.

Список литературы

1. Sezer N. и др. A comprehensive review of the state-of-the-art of proton exchange membrane water electrolysis // *Materials Science for Energy Technologies*. 2025. Т. 8. С. 44–65.
2. Dafalla A. M. и др. Membrane electrode assembly degradation modeling of proton exchange membrane fuel cells: A review // *Energies*. MDPI, 2022. Т. 15, № 23. С. 9247.
3. Fateev V. N., Grigoriev S. A., Seregina E. A. Hydrogen Energy in Russia and the USSR // *Nanotechnol Russia*. 2020. Т. 15, № 3–6. С. 256–272.
4. Wang Y. и др. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review // *Materials today*. Elsevier, 2020. Т. 32. С. 178–203.
5. Водородные электрохимические системы для транспорта // *Транспорт на альтернативном топливе*. Россия, Москва: Ассоциация организаций в области газомоторного топлива «Национальная газомоторная ассоциация», 2013. № 4 (34). С. 43–45.
6. Григорьев С. А. Водородные электрохимические системы для транспорта // *Транспорт на альтернативном топливе*. Ассоциация организаций в области газомоторного топлива «Национальная ...», 2013. № 4 (34). С. 43–45.
7. Ahmed K. W. и др. Effect of components and operating conditions on the performance of PEM electrolyzers: a review // *Electrochem*. MDPI, 2022. Т. 3, № 4. С. 581–612.
8. Carmo M. и др. A comprehensive review on PEM water electrolysis // *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2013. Т. 38, № 12. С. 4901–4934.
9. Grigoriev S. A. и др. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2020. Т. 45, № 49. С. 26036–26058.
10. Prestat M. Corrosion of structural components of proton exchange membrane water electrolyzer anodes: A review // *Journal of power sources*. Elsevier, 2023. Т. 556. С. 232469.

11. Schmidt O. и др. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study // International journal of hydrogen energy. Elsevier, 2017. Т. 42, № 52. С. 30470–30492.
12. Paul B., Andrews J. PEM unitised reversible/regenerative hydrogen fuel cell systems: State of the art and technical challenges // Renewable and sustainable energy reviews. Elsevier, 2017. Т. 79. С. 585–599.
13. Park J. E. и др. Development of high-performance membrane-electrode assembly in unitized regenerative fuel cells // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Elsevier, 2019. Т. 80. С. 527–534.
14. Ivanova N. A., Spasov D. D. Investigation of the open bifunctional cathode for unitized reversible fuel cell: composition and performance // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2020. Т. 1683, № 5. С. 052007.
15. Ioroi T. и др. Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells // Journal of Power sources. Elsevier, 2002. Т. 112, № 2. С. 583–587.
16. Lee B.-S. и др. Development of porous Pt/IrO₂/carbon paper electrocatalysts with enhanced mass transport as oxygen electrodes in unitized regenerative fuel cells // Electrochemistry Communications. Elsevier, 2016. Т. 64. С. 14–17.
17. Sadhasivam T. и др. A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: Crucial challenges and developments // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, 2017. Т. 42, № 7. С. 4415–4433.
18. Jung H.-Y., Ganesan P., Popov B. Development of high durability bi-functional oxygen electrode for unitized regenerative fuel cell (URFC) // ECS Transactions. IOP Publishing, 2009. Т. 25, № 1. С. 1261.
19. Rocha A. и др. Experimental study on a unitized regenerative fuel cell operated in constant electrode mode: Effect of cell design and operating conditions // Renewable Energy. Elsevier, 2023. Т. 215. С. 118870.

20. Gabbasa M. и др. A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements // International journal of hydrogen energy. Elsevier, 2014. Т. 39, № 31. С. 17765–17778.
21. Wang Y. и др. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier, 2016. Т. 65. С. 961–977.
22. Gong M. и др. Proton Exchange Membrane Fuel Cell as an Alternative to the Internal Combustion Engine for Emission Reduction: A Review on the Effect of Gas Flow Channel Structures // Atmosphere. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Т. 14, № 3. С. 439.
23. Chun J. H. и др. Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performance in a PEMFC // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, 2011. Т. 36, № 2. С. 1837–1845.
24. Alekseeva O. K. и др. Structural and electrocatalytic properties of platinum and platinum-carbon layers obtained by magnetron-ion sputtering // Catalysts. MDPI, 2018. Т. 8, № 12. С. 665.
25. Becker H., Castanheira L., Hinds G. Local measurement of current collector potential in a polymer electrolyte membrane water electrolyser // Journal of Power Sources. Elsevier, 2020. Т. 448. С. 227563.
26. Chen G. и др. Gas diffusion layer with titanium carbide for a unitized regenerative fuel cell // Electrochimica acta. Elsevier, 2010. Т. 55, № 28. С. 8801–8807.
27. Hwang C. M. и др. Influence of properties of gas diffusion layers on the performance of polymer electrolyte-based unitized reversible fuel cells // International journal of hydrogen energy. Elsevier, 2011. Т. 36, № 2. С. 1740–1753.
28. Pham C. V. и др. Essentials of High Performance Water Electrolyzers – From Catalyst Layer Materials to Electrode Engineering // Advanced Energy Materials. 2021. Т. 11, № 44. С. 2101998.
29. Zhao J., Liu H., Li X. Structure, Property, and Performance of Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells // Electrochem. Energy Rev. 2023. Т. 6, № 1. С. 13.

30. De Bruijn F. A., Dam V. A. T., Janssen G. J. M. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components // *Fuel Cells*. 2008. T. 8, № 1. С. 3–22.
31. Yousfi-Steiner N. и др. A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2009. T. 194, № 1. С. 130–145.
32. Zhang T. и др. A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition // *Applied energy*. Elsevier, 2018. T. 223. С. 249–262.
33. Khatib F. N. и др. Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 2019. T. 111. С. 1–14.
34. Araya S. S., Li N., Liso V. Degradation and failure modes in proton exchange membrane fuel cells // *PEM Fuel Cells*. Elsevier, 2022. С. 199–222.
35. Wang C. и др. Recent progress on the key materials and components for proton exchange membrane fuel cells in vehicle applications // *Energies*. MDPI, 2016. T. 9, № 8. С. 603.
36. Nguyen H. L. и др. Review of the durability of polymer electrolyte membrane fuel cell in long-term operation: Main influencing parameters and testing protocols // *Energies*. MDPI, 2021. T. 14, № 13. С. 4048.
37. Rakousky C. и др. An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2016. T. 326. С. 120–128.
38. Sun S. и др. Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2014. T. 267. С. 515–520.
39. Tomić A. Z., Pivac I., Barbir F. A review of testing procedures for proton exchange membrane electrolyzer degradation // *Journal of power sources*. Elsevier, 2023. T. 557. С. 232569.

40. Sinyakov M. и др. Study of the water electrolyzer with proton exchange membrane performance based on Ti current collectors charged with hydrogen // *Electroanalysis*. 2025. Т. 37, № 1. С. e202400091.
41. Yuan X.-Z. и др. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2011. Т. 196, № 22. С. 9107–9116.
42. Maass S. и др. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2008. Т. 176, № 2. С. 444–451.
43. Siracusano S. и др. Enhanced performance and durability of low catalyst loading PEM water electrolyser based on a short-side chain perfluorosulfonic ionomer // *Applied energy*. Elsevier, 2017. Т. 192. С. 477–489.
44. Zhang K. и др. Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer // *Nano Res. Energy*. 2022. Т. 1, № 3. С. e9120032.
45. Millet P. и др. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers // *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2012. Т. 37, № 22. С. 17478–17487.
46. Feng Q. и др. A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies // *Journal of Power Sources*. 2017. Т. 366. С. 33–55.
47. Yasin M. C. и др. A comprehensive review of the material innovations and corrosion mitigation strategies for PEMWE bipolar plates // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Т. 88. С. 726–747.
48. Lettenmeier P., Gago A. S., Friedrich K. A. Protective coatings for low-cost bipolar plates and current collectors of proton exchange membrane electrolyzers for large scale energy storage from renewables. IntechOpen London, UK, 2017. Т. 13.
49. Zhu Y. и др. Hydriding of titanium: Recent trends and perspectives in advanced characterization and multiscale modeling // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. Elsevier, 2022. Т. 26, № 6. С. 101020.
50. Ли Ц.-. Исследование свойства и водородной стойкости титанового сплава ВТ1-0 с TiO₂ покрытием, полученным методом плазменно-ассистированного дугового напыления. 2016.

51. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Т. 34, № 14. С. 5976–5980.
52. С.а Г. и др. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твёрдополимерных электролизёров воды: 4 // Электрохимическая энергетика. Россия, Саратов: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», 2014. Т. 14, № 4. С. 187–196.
53. Kolachev B. Hydrogen Embrittlement in Metals(Vodorodnaya Khrupkost Metallov) // Metallurgiya, 1985,. 1985. С. 217.
54. Kolachev B. A., Livanov V. A., Bukhanova A. A. Mechanical properties of titanium and its alloys // Metallurgy, Moscow. 1974. С. 12–1.
55. Bel'skaya E. A. An Experimental Investigation of the Electrical Resistivity of Titanium in the Temperature Range from 77 to 1600 K // High Temp. 2005. Т. 43, № 4. С. 546–553.
56. Shupen S. и др. Characterization of the Hydrogen Migration in a VT1-0 Titanium Alloy by Thermo-EMF and Eddy Current Nondestructive Control Methods // Russ. Metall. 2020. Т. 2020, № 11. С. 1276–1282.
57. Ito M. и др. Electrical and thermal properties of titanium hydrides // Journal of alloys and compounds. Elsevier, 2006. Т. 420, № 1–2. С. 25–28.
58. Wille G. W., Davis J. W. Hydrogen in titanium alloys. McDonnell Douglas Astronautics Co., St. Louis, MO (USA), 1981.
59. Larionov V., Xu S., Syrtanov M. Measurements of hydrogenated titanium by electric methods // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2016. Т. 1772, № 1.
60. Kolachev B. A., Elagin V. I., Livanov V. A. Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys // MISiS, Moscow. 1999.

61. Lider A. M. и др. Monitoring the Changes in Titanium Defect Structure during Titanium Hydrogen Saturation // Russ J Nondestruct Test. 2019. Т. 55, № 12. С. 928–934.
62. Pozio A. и др. Titanium Electrical Resistivity in Hydrogen and Deuterium // J. of Materi Eng and Perform. 2022. Т. 31, № 6. С. 4566–4574.
63. Николаева А. Н., Харченко С. Ю., Кудияров В. Н. Накопление и распределение водорода в сплаве ВТ1-0 при электролитическом методе насыщения // Материалы XIX Междунар. НПК «Современные техника и технологии». Томск: Изд-во ТПУ. 2013. С. 114–115.
64. Кудияров В. Н. и др. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды // Hydrogen accumulation and distribution during the saturation of a VT1-0 titanium alloy by an electrolytic method and from a gas atmosphere. Томский политехнический университет, 2014.
65. Кудияров В. Н. и др. Распределение концентрации водорода в образцах титанового сплава ВТ1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой среды по методу Сиверта // Сб. докл. С. 553–560.
66. Avram D. N. и др. Electrochemical evaluation of protective coatings with Ti additions on mild steel substrate with potential application for PEM fuel cells // Materials. MDPI, 2022. Т. 15, № 15. С. 5364.
67. Teng Y. и др. Effect of sputtering pressure on the nanostructure and residual stress of thin-film YSZ electrolyte // Sustainability. MDPI, 2022. Т. 14, № 15. С. 9704.
68. Kudinova E. S. и др. A Magnetron Sputtering Method for the Application of the Ni Catalyst for the Synthesis Process of Carbon Nanotube Arrays // Nanotechnol Russia. 2020. Т. 15, № 11–12. С. 715–722.
69. Pedersen H. и др. A novel high-power pulse PECVD method // Surface and Coatings Technology. 2012. Т. 206, № 22. С. 4562–4566.
70. Зарубин А. Н. и др. Пленки оксида галлия, полученные методом термического напыления. 2013.

71. Гонов С. Ж. и др. Вакуумная установка для напыления тонких пленок и исследования смачивания материалов // Микро-и нанотехнологии в электронике. 2015. С. 267–270.
72. Kang Z. и др. Thin film surface modifications of thin/tunable liquid/gas diffusion layers for high-efficiency proton exchange membrane electrolyzer cells // Applied Energy. Elsevier, 2017. Т. 206. С. 983–990.
73. Кубрак П. Б. и др. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы // Гальванотехника и обработка поверхности. Общество с ограниченной ответственностью "Гальванотех", 2012. Т. 20, № 2. С. 43–49.
74. Целуйкин В. Н. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе никеля и меди: кинетические закономерности и свойства осадков: дис. д-ра техн. наук // Автореферат дис. доктора тех. наук. 2009. Т. 2, № 05.
75. Захаров Ю. А., Ремзин Е. В., Мусатов Г. А. Преимущества гальваномеханического осаждения металлов при восстановлении деталей мобильных машин // Молодой ученый. Общество с ограниченной ответственностью Издательство Молодой ученый, 2015. № 1. С. 66–68.
76. Lv J., Tongxiang L., Chen W. The effects of molybdenum and reduced graphene oxide on corrosion resistance of amorphous nickel–phosphorus as bipolar plates in PEMFC environment // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, 2016. Т. 41, № 23. С. 9738–9745.
77. Уридия З. П. и др. Тенденции развития современных технологий изготовления и методы усовершенствования свойств поверхности магниевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно ..., 2022. № 11 (117). С. 37–47.
78. Dasgupta N. P., Li L., Sun X. Atomic layer deposition for energy and environmental applications. Wiley Periodicals, Inc., 2016.
79. Sathiyarayanan, S. и др. Corrosion Protection by Chemical Vapor Deposition: A Review // Corrosion Reviews. 2005. Т. 23, № 4–5–6. С. 355–370.

80. George S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview // Chem. Rev. 2010. T. 110, № 1. С. 111–131.
81. Yu F. и др. A review on the promising plasma-assisted preparation of electrocatalysts // Nanomaterials. MDPI, 2019. Т. 9, № 10. С. 1436.
82. Zhang T. и др. Multi-interfacial catalyst with spatially defined redox reactions for enhanced pure water photothermal hydrogen production // EcoMat. 2021. Т. 3, № 6. С. e12152.
83. Tan X.-Q. и др. Recent progress in magnetron sputtering technology used on fabrics // Materials. MDPI, 2018. Т. 11, № 10. С. 1953.
84. Liu R. и др. Protective coatings for metal bipolar plates of fuel cells: A review // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, 2022. Т. 47, № 54. С. 22915–22937.
85. Shi K. и др. Corrosion behavior and conductivity of TiNb and TiNbN coated steel for metallic bipolar plates // Applied Sciences. MDPI, 2019. Т. 9, № 12. С. 2568.
86. Gudmundsson J. T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges // Plasma Sources Science and Technology. IOP Publishing, 2020. Т. 29, № 11. С. 113001.
87. Alexeeva O. K., Fateev V. N. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis // International journal of hydrogen energy. Elsevier, 2016. Т. 41, № 5. С. 3373–3386.
88. Li J. и др. Facilitating Complex Thin Film Deposition by Using Magnetron Sputtering: A Review // JOM. 2022. Т. 74, № 8. С. 3069–3081.
89. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art // Surface and coatings technology. Elsevier, 2010. Т. 204, № 11. С. 1661–1684.
90. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. Elsevier, 2000. Т. 56, № 3. С. 159–172.
91. Bräuer G. и др. Magnetron sputtering–Milestones of 30 years // Vacuum. Elsevier, 2010. Т. 84, № 12. С. 1354–1359.

92. AR H. S. и др. The effect of pulse DC and DC substrate bias during in situ cleaning PVD process on surface roughness // *Procedia Engineering*. Elsevier, 2013. Т. 53. С. 562–568.
93. Alekseeva O. K. и др. Nanostructured Coatings to Extend the Component Lifetime in Electrochemical Devices Based on Proton Exchange Membrane // *Nanotechnol Russia*. 2023. Т. 18, № S2. С. S225–S239.
94. Zhang H. и др. Performance of Ti–Ag-deposited titanium bipolar plates in simulated unitized regenerative fuel cell (URFC) environment // *international journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2011. Т. 36, № 9. С. 5695–5701.
95. Jung H.-Y. и др. Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2009. Т. 194, № 2. С. 972–975.
96. Liu Y. и др. Novel Au nanoparticles-inlaid titanium paper for PEM water electrolysis with enhanced interfacial electrical conductivity // *Int J Miner Metall Mater*. 2022. Т. 29, № 5. С. 1090–1098.
97. Власкин М. С. и др. Способы поверхностной обработки титановых биполярных пластин водородно-воздушных топливных элементов // *Электрохимическая энергетика. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ...*, 2009. Т. 9, № 3. С. 161–165.
98. Wang S.-H., Peng J., Lui W.-B. Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2006. Т. 160, № 1. С. 485–489.
99. Kumar A., Ricketts M., Hirano S. Ex situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2010. Т. 195, № 5. С. 1401–1407.
100. Фатеев В. Н. и др. Коррозионно-стойкие электроды/коллекторы тока для анодов электролизных ячеек с твердым полимерным электролитом // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*.

Общество с ограниченной ответственностью Научно-технический центр ТАТА, 2017. № 25–27. С. 88–99.

101. Alekseeva O. K. и др. Stationary and pulsed magnetron sputtering technologies for protective/catalyst layer production for PEM systems // *International Journal of Electrochemical Science*. Elsevier, 2018. Т. 13, № 1. С. 797–811.

102. Ivanova N. A. и др. Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2019. Т. 44, № 56. С. 29529–29536.

103. Liu C. и др. Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers // *Electrochemistry communications*. Elsevier, 2018. Т. 97. С. 96–99.

104. Liu C. и др. Exploring the Interface of Skin-Layered Titanium Fibers for Electrochemical Water Splitting // *Advanced Energy Materials*. 2021. Т. 11, № 8. С. 2002926.

105. Liu C. и др. Constructing a Multifunctional Interface between Membrane and Porous Transport Layer for Water Electrolyzers // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. Т. 13, № 14. С. 16182–16196.

106. Ren Y. и др. Effects of Substrate Temperature on the Corrosion Behaviour of Nanochromium Coatings Deposited by Direct Current Magnetron Sputtering // *Journal of Nanomaterials*. Wiley, 2016. Т. 2016. С. 1–7.

107. Kim Y.-S. и др. Corrosion behavior of niobium-coated 316L stainless steels as metal bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells // *Materials*. MDPI, 2021. Т. 14, № 17. С. 4972.

108. Hamo E. R., Rosen B. A. Improved Durability and Activity in Pt/Mo₂C Fuel Cell Cathodes by Magnetron Sputtering of Tantalum // *ChemElectroChem*. Wiley, 2021. Т. 8, № 16. С. 3123–3134.

109. Ham D. J., Lee J. S. Transition metal carbides and nitrides as electrode materials for low temperature fuel cells // *Energies. Molecular Diversity Preservation International*, 2009. Т. 2, № 4. С. 873–899.

110. Esposito D. V. и др. A New Class of Electrocatalysts for Hydrogen Production from Water Electrolysis: Metal Monolayers Supported on Low-Cost Transition Metal Carbides // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society (ACS), 2012. Т. 134, № 6. С. 3025–3033.

111. Kimmel Y. C. и др. Trends in Electrochemical Stability of Transition Metal Carbides and Their Potential Use As Supports for Low-Cost Electrocatalysts // ACS Catal. American Chemical Society (ACS), 2014. Т. 4, № 5. С. 1558–1562.

112. Regmi Y. N. и др. Carbides of group IVA, VA and VIA transition metals as alternative HER and ORR catalysts and support materials // Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 3, № 18. С. 10085–10091.

113. Garg A. и др. Impact of Transition Metal Carbide and Nitride Supports on the Electronic Structure of Thin Platinum Overlayers // ACS Catal. American Chemical Society (ACS), 2019. Т. 9, № 8. С. 7090–7098.

114. Liu Y. и др. Metal Carbides as Alternative Electrocatalyst Supports // ACS Catal. American Chemical Society (ACS), 2013. Т. 3, № 6. С. 1184–1194.

115. Chhina H. Oxidation resistant catalyst support for proton exchange membrane fuel cells: PhD Thesis. 2010.

116. Ijaodola O. и др. Evaluating the effect of metal bipolar plate coating on the performance of proton exchange membrane fuel cells // Energies. MDPI, 2018. Т. 11, № 11. С. 3203.

117. Weng F.-B., Dlamini M. M., Chen C.-H. Review on Proton Exchange Membrane Fuel Cell's Metallic Bipolar Plate Fabrication Challenges // International Journal of Electrochemical Science. 2022. Т. 17, № 5. С. 22052.

118. Lin J. и др. A comparative study of CrNx coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering // Thin solid films. Elsevier, 2009. Т. 517, № 6. С. 1887–1894.

119. BOUZID K., NASSER EDDINE B., Nouveau C. Wear and corrosion resistance of CrN-based coatings deposited by RF magnetron sputtering. the Serbian Tribology Society, 2015.

120. Shah H. N. и др. Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2010. Т. 518, № 20. С. 5762–5768.
121. Fryska S., Baranowska J. Corrosion properties of S-phase/Cr₂N composite coatings deposited on austenitic stainless steel // *Materials*. MDPI, 2021. Т. 15, № 1. С. 266.
122. Barranco J. и др. Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2011. Т. 196, № 9. С. 4283–4289.
123. Lavigne O. и др. Thin chromium nitride PVD coatings on stainless steel for conductive component as bipolar plates of PEM fuel cells: Ex-situ and in-situ performances evaluation // *international journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2012. Т. 37, № 14. С. 10789–10797.
124. Choe C. и др. Tantalum nitride coated AISI 316L as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Т. 37, № 1. С. 405–411.
125. Alishahi M. и др. Electrochemical behavior of nanocrystalline Ta/TaN multilayer on 316L stainless steel: Novel bipolar plates for proton exchange membrane fuel-cells // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2016. Т. 322. С. 1–9.
126. Mendizabal L. и др. TaNX coatings deposited by HPPMS on SS316L bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: Correlation between corrosion current, contact resistance and barrier oxide film formation // *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2017. Т. 42, № 5. С. 3259–3270.
127. Parveen N. и др. Nanostructured Titanium Nitride and Its Composites as High-Performance Supercapacitor Electrode Material // *Nanomaterials*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Т. 13, № 1. С. 105.
128. Chakraborty J. и др. Thickness-dependent fcc–hcp phase transformation in polycrystalline titanium thin films // *Acta Materialia*. Elsevier, 2011. Т. 59, № 7. С. 2615–2623.

129. Fang S.-Y. и др. Enhancement of proton exchange membrane fuel cell performance by titanium-coated anode gas diffusion layer // international journal of hydrogen energy. Elsevier, 2014. Т. 39, № 36. С. 21177–21184.
130. Ozturk O. и др. Effect of Ti sublayer on the ORR catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin Pt films // International journal of hydrogen energy. Elsevier, 2010. Т. 35, № 10. С. 4466–4473.
131. Solovan M. N. и др. Kinetic properties of TiN thin films prepared by reactive magnetron sputtering // Phys. Solid State. Pleiades Publishing Ltd, 2013. Т. 55, № 11. С. 2234–2238.
132. Sinyakov M. V. и др. Titanium-Based Nanostructured Coatings for Electrodes of Electrochemical Devices with Proton Exchange Membrane // Moscow Univ. Phys. Allerton Press, 2023. Т. 78, № 2. С. 185–191.
133. Khwansungnoen P., Chaikyakun S., Rattana T. Room temperature sputtered titanium oxynitride thin films: The influence of oxygen addition // Thin Solid Films. Elsevier, 2020. Т. 711. С. 138269.
134. Rafieian D. и др. Controlled formation of anatase and rutile TiO₂ thin films by reactive magnetron sputtering // AIP advances. AIP Publishing, 2015. Т. 5, № 9.
135. Wakayama H., Yamazaki K. Low-Cost Bipolar Plates of Ti₄O₇-Coated Ti for Water Electrolysis with Polymer Electrolyte Membranes // ACS Omega. American Chemical Society (ACS), 2021. Т. 6, № 6. С. 4161–4166.
136. Nikitenkov N. N. и др. Investigation of the structure, elemental and phase composition of coatings on the basis of oxynitride titanium deposited by reactive magnetron sputtering // J. Synch. Investig. Pleiades Publishing Ltd, 2014. Т. 8, № 6. С. 1230–1234.
137. Jansen F. и др. Low-temperature synthesis of titanium oxynitride nanoparticles // Nanomaterials. MDPI, 2021. Т. 11, № 4. С. 847.
138. Vaz F., Martin N., Fenker M. Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods: Processes, properties and applications. Bentham Science Publishers, 2013. Т. 1.

139. Braic L. и др. Titanium Oxynitride Thin Films with Tunable Double Epsilon-Near-Zero Behavior for Nanophotonic Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces. American Chemical Society (ACS), 2017. Т. 9, № 35. С. 29857–29862.

140. Nikitenkov N. N. и др. Investigation of the structure, elemental and phase composition of coatings on the basis of oxynitride titanium deposited by reactive magnetron sputtering // J. Synch. Investig. Pleiades Publishing Ltd, 2014. Т. 8, № 6. С. 1230–1234.

141. Fang Y.-S. и др. Reactive sputtering deposition of epitaxial TiC film on Si (100) substrate // Coatings. MDPI, 2020. Т. 10, № 7. С. 647.

142. Chen Y. и др. Corrosion-resistant, electrically conductive TiCN coatings for direct methanol fuel cell // Surface and Coatings Technology. Elsevier, 2021. Т. 422. С. 127562.

143. Sinyakov M. V. и др. Nanostructured coatings of TiC_xNy 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). 2023. Т. 5. С. 1–5.

144. Sinyakov M. V. и др. Nanostructured coatings of $TiC \times N y$ 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. Т. 5. С. 1–5.

145. Sinyakov M. и др. Effect of TiCN Sublayer in Improving the Efficiency and Durability of Bifunctional Oxygen Electrode in URFC // Electroanalysis. 2026. Т. 38, № 1. С. e70094.

146. Засыпкина А. А. и др. Влияние Режимы Распыления Магнетрона На Свойства Полученного Платинового Покрытия На Поверхности Газодиффузионных Слоев // Успехи В Химии И Химической Технологии. 2020. Т. 34, № 9 (232). С. 78–80.

147. Grigoriev S. A. и др. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers // International journal of hydrogen energy. Elsevier, 2009. Т. 34, № 11. С. 4968–4973.

148. Вячеславов А. С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов // М.: МГУ. 2011. С. 65.
149. Fani N., Savaloni H. *Investigation on the formation of titanium nitride thin films on 304 type stainless steel using plasma focus device // J Theor Appl Phys. 2012. T. 6, № 1. С. 30.
150. Jeyachandran Y. L. и др. Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering // Materials Science and Engineering: A. Elsevier, 2007. T. 445. С. 223–236.
151. Carole D. и др. Microstructural study of titanium carbonitride produced by combustion synthesis // Ceramics International. 2007. T. 33, № 8. С. 1525–1534.
152. Wu K.-H. и др. Preparations of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide via a two-step carbothermic reduction method // Journal of Solid State Chemistry. 2019. T. 277. С. 793–803.
153. Kúš P. и др. Magnetron sputtered thin-film vertically segmented Pt-Ir catalyst supported on TiC for anode side of proton exchange membrane unitized regenerative fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, 2019. T. 44, № 31. С. 16087–16098.
154. Butrim S. I. и др. The Research and Development of the Titanium Nitrides TiNx Sublayer, Formed on the Surface of the Anodic Porous Transport Layer of PEM Water Electrolyzer // Nanotechnol Russia. 2023. T. 18, № S2. С. S367–S374.
155. Kaplan D. и др. Activity and Durability of Pt/Ir Catalysts for Oxygen Reduction as a Function of Different Platinum Shells // Journal of The Electrochemical Society. IOP Publishing, 2024. T. 171, № 8. С. 084501.
156. Gupta A., Chellehbari Y. M., Shahgaldi S. Achieving high performance and durability with ultra-low precious metal nanolayer on porous transport layer for PEMWE application // Journal of Power Sources. 2025. T. 630. С. 236088.
157. Anurag, Gupta A., Shahgaldi S. An experimental approach to reduce precious metal loading on porous transport layer by using magnetron sputtering method for PEMWE application // Electrochimica Acta. 2025. T. 538. С. 147053.

158. Zhao J., Tu Z., Chan S. H. Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2021. Т. 488. С. 229434.

159. Okonkwo P. C. и др. Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review // *International journal of hydrogen energy*. Elsevier, 2021. Т. 46, № 29. С. 15850–15865.

160. Kim S., Hyun K., Kwon Y. Effects of voltage stress conditions on degradation of iridium-based catalysts occurring during high-frequency operation of PEM water electrolysis // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2024. Т. 496. С. 154288.

161. Siracusano S. и др. The influence of iridium chemical oxidation state on the performance and durability of oxygen evolution catalysts in PEM electrolysis // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 2017. Т. 366. С. 105–114.

162. Lahn L. и др. Low Ti Additions to Stabilize Ru-Ir Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction // *ChemElectroChem*. 2024. Т. 11, № 4. С. e202300399.

163. Avasarala B., Halder P. Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions // *Electrochimica Acta*. Elsevier, 2010. Т. 55, № 28. С. 9024–9034.

164. Rossetti G. и др. Hierarchical titanium nitride nanostructured thin film gas diffusion electrodes for next generation PEM fuel cells // *Electrochimica Acta*. Elsevier, 2022. Т. 418. С. 140289.

165. Schalenbach M. и др. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2013. Т. 38, № 35. С. 14921–14933.

166. Bessarabov D. и др. PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. CRC press, 2016.

167. Григорьев С. А. и др. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твёрдополимерных электролизёров воды // *Электрохимическая энергетика. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ...*, 2014. Т. 14, № 4. С. 187–196.

168. Панин В. Е. и др. Влияние структурного состояния поверхностных слоев образцов технического титана на их усталостную долговечность и механизмы усталостного разрушения // Физическая мезомеханика. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики ...», 2014. № 4. С. 5–12.
169. Pozio A. и др. Titanium Electrical Resistivity in Hydrogen and Deuterium // J. of Materi Eng and Perform. 2022. Т. 31, № 6. С. 4566–4574.