

Наноструктурные покрытия на основе титана для электродов электрохимических устройств с твердым полимерным электролитом

М. В. Синяков,^{1,2,*} А. А. Засыпкина,^{1,†} В. В. Тишкин,¹
Н. А. Иванова,¹ Е. А. Воробьева,^{1,3} О. К. Алексеева¹

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

²Российский химико-технологический университет им.

Д. И. Менделеева. Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9

³Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына
МГУ им. М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 25.08.2022; после доработки 19.10.2022; принята к публикации 20.10.2022)

В процессе работы электрохимических устройств с протонообменной мембраной под действием кислорода происходит постепенное разрушение и деградация электрода со стороны анода. Повысить производительность и срок эксплуатации электродов электрохимических устройств возможно путем нанесения защитных покрытий на основе Ti на поверхность коллекторов тока. В работе получены наноструктурные пленки составов Ti, TiO_x, TiN_y, TiO_xN_y методом магнетронного распыления мишени титана в различных условиях. Структура и состав образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа. Установлено влияние различных режимов и условий магнетронного распыления на состав и структуру титановых покрытий. Ресурс работы электрода с покрытием состава TiN_y в режиме электролизера в 2 раза превышает ресурс анода без покрытия в аналогичных условиях при сравнимой эффективности работы.

PACS: 52.75.-d. УДК: 537.56.

Ключевые слова: коррозия, деградация электродов, титановые покрытия, магнетронное распыление, электрохимические характеристики, электрохимические устройства.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.78.2320501](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.78.2320501)

ВВЕДЕНИЕ

Устройства с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) применяются как для производства водорода в процессе электролиза, так и для производства энергии в топливных элементах (ТЭ). Однако значительной проблемой реализации таких систем является высокая себестоимость и относительно невысокий ресурс эффективной работы. Постепенная деградация входящих в состав устройства элементов, в том числе коллекторов тока и биполярных пластин (БП), приводит к падению эффективности устройств. Особенно подвержены коррозии в процессе окисления кислородом на платиновых катализаторах газодиффузионные слои (ГДС), представляющие собой углеродные материалы, которые служат в том числе и коллекторами тока [1]. Данный процесс связан с высоким потенциалом на кислородном электроде (аноде). Повысить производительность и срок эксплуатации электродов позволяют защитные титановые покрытия, обеспечивающие коррозионную стойкость и эффективность подвода и отвода реагентов.

Для защиты углеродных ГДС предложены различные варианты антикоррозийных покрытий: золото, алмазоподобные пленки, углеродные нанотрубки, карбиды, нитриды, оксиды титана, многослойные покрытия [2–7]. Способы их нанесения также достаточно разнообразны: существуют различные химические и физические методы нанесения покрытий, такие как химическое осаждение из газовой фазы, вакуумное напыление, термическое напыление, гальванотехника, метод окунания и др. В том числе используется метод магнетронного распыления (МР), преимуществами которого можно считать экологичность, поскольку вредные химические соединения не используются и не образуются в процессе нанесения покрытий, все процедуры проходят в закрытой вакуумной камере, а производство легко масштабировать [8]. В отличие от некоторых других методов можно проводить нанесение при невысоких температурах. Это важно не только при использовании подложек, свойства которых ухудшаются при нагреве, но и для создания пленок с определённой структурой. На основе технологии магнетронного распыления были разработаны способы получения защитных покрытий из платины для коллекторов тока из пористого титана и титановых БП [9–13]. Однако использование платины повышает стоимость устройств.

* E-mail: mamatveimatvei4@gmail.com

† E-mail: adelinazasyapkina@yandex.ru

Одним из перспективных решений проблемы антикоррозионной защиты электродов (а также и БП) является замена покрытий из благородных металлов титановыми. Пленки и покрытия на основе титана и его соединений обладают исключительной термостабильностью, высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью в агрессивных средах, электропроводностью, что позволяет рентабельно использовать их в энергетике [14, 15].

Эффективность таких покрытий, безусловно, зависит от их свойств — состава, структуры, морфологии поверхности, адгезии к подложке и др. [16–22]. Контролируемое изменение параметров распыления (например, базового давления, давления рабочего газа, давления реактивного газа, мощности, напряжения смещения на подложке) позволяет получать покрытия высокого качества с требуемыми свойствами. При разных условиях нанесения могут быть получены диэлектрические пленки, пленки с высокой электропроводностью, а также различные промежуточные варианты [23–25]. Методом МР могут быть получены покрытия на основе титановых соединений определенной кристаллической фазы [26, 27]. Использование различных режимов напыления также дает возможность производить как плотные покрытия различного состава, так и покрытия с развитой поверхностью и разной пористостью [28, 29]. Разнообразные соединения титана были использованы в качестве модификаторов электродов электрохимических устройств благодаря их термической и химической стабильности [24, 25]. Титановые пленки могут влиять в том числе на адгезию и каталитическую эффективность платины [20], а также позволяют увеличить стабильность электрохимических характеристик и снизить их потери вследствие коррозии углеродного ГДС [14]. Помимо этого, наноструктурные композитные Ti-покрытия могут служить эффективной антикоррозионной защитой биполярных пластин [30], в том числе и в метанольных ТЭ с ТПЭ [31].

Авторы работы [30] показали, что оксиды титана могут быть успешно использованы для электрохимических устройств с твердополимерным электролитом благодаря их высокой удельной электропроводности. Было показано, что нанесение титанового покрытия методом МР на анодный ГДС топливного элемента с протонообменной мембраной приводит к улучшению вольтамперных характеристик (ВАХ) мембранно-электродного блока (МЭБ) по сравнению с МЭБ без титанового покрытия [19]. Примером пленок промежуточных вариантов могут служить оксинитридные покрытия, полученные в работе [23].

Несмотря на перспективность использования защитных покрытий электродов на основе титана в целях улучшения характеристик электрохимических устройств с ТПЭ, оптимальный состав и структура покрытий, как и методика их синтеза, в литературе не определены. На данный

момент влияние защитных покрытий на электрохимические характеристики устройств также недостаточно изучено. Поэтому данная работа направлена на определение влияния режимов магнетронного распыления на состав и структуру защитных пленок на основе титана, а также на конструкционные и электрохимические характеристики коллекторов тока/электродов. Основная цель исследования заключается в продлении ресурса работы электродов в составе электрохимических устройств.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Магнетронное распыление

Нанесение покрытий производилось методом МР на углеродную ткань с использованием лабораторной установки МИР-1 (собственная сборка НИЦ КИ) с биполярным источником питания APOL-SB-5BP-1300. В качестве коллектора тока использовалась гидрофильная углеродная ткань российского производства с площадью рабочей поверхности 7 см^2 . В данном случае коррозия углеродной подложки, по сравнению с пористым титаном, выражена в значительной степени, что упрощает проведение ресурсных испытаний. Рабочие параметры установки: ток магнетронного разряда до 5 А, напряжение магнетронного разряда 350–600 В.

В качестве рабочего газа использовался аргон при давлении 9.3×10^{-3} мбар. Для сравнительных исследований покрытия были получены распылением в режиме с подачей постоянного тока без подачи напряжения смещения на подложку и при подаче импульсного напряжения смещения -200 В (ток магнетрона 0.2 А, напряжение магнетрона 450 В, частота 100 кГц длительность отрицательного импульса составляет 90 мкс, положительный импульс — 10 мкс), и импульсным магнетронным распылением с частотой 100 кГц (7 мкс отрицательный импульс, 3 мкс положительный импульс, ток магнетрона 0.19–0.33 А, напряжение магнетрона 550 В).

Во всех случаях перед нанесением поверхность углеродной ткани подвергалась предварительной очистке: нагреванию до 125°C в вакууме, равном 7.8×10^{-5} мм рт.ст., в течение 10 мин с последующей импульсной ионной очисткой в течение 15 мин при напряжении смещения 600 В, частота 10 кГц.

1.2. Структурные и физико-химические исследования

Структурные исследования образцов проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) TitanTM 80–300 S/ТЕМ (FEI, США) (80–300 кВ, пространственное разрешение по точкам 0.07–0.08 нм).

Исследования элементного состава проводилось с помощью приставки для энергодисперсионного

рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) (EDAX, США) с чувствительностью элементов от В до U и энергетическим разрешением на уровне 128 эВ.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) осуществляли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (кобальтовое излучение Co K, графитовый монохроматор). В качестве эталонов сравнения использовали данные из картотеки JCPDS. Определение параметров решётки проводили по дифракционному пику с НКЛ.

1.3. Вольтамперные характеристики

Электрохимические исследования включали в себя сборку электрохимической ячейки и дальнейшее проведение ресурсных испытаний. Ячейка представляла собой МЭБ, в состав которого входили анодные и катодные коллекторы тока с нанесенными на них электрокаталитическими слоями, а также полимерная ионообменная мембрана Nafion® 212, заключенная между ними. Сам МЭБ заключен между двумя титановыми полуячейками. В качестве катализаторов использовали Pt₄₀/C (С — сажа марки Vulcan XC-72, с содержанием 40 масс. % Pt), методика синтеза которого представлена в работе [32], и иридиевая чернь, а также их смесь в соотношении 1:1. Коллекторы тока — углеродная ткань. Защитное покрытие использовалось на анодном электроде.

После сборки ячейки осуществлялось спекание МЭБ — термостатирование при 80°C в течение часа. Перед началом проведения ресурсных испытаний ячейка стабилизировалась для достижения максимальной характеристики, для этого ячейка выдерживалась при напряжении 1.8 В в течение 2 ч. Основной целью работы с установкой являлась регистрация ВАХ. Все полученные образцы были испытаны в режиме электролизера.

Ресурсные испытания проводились после первой регистрации ВАХ, суть которых заключается в последовательной регистрации ВАХ — в течение длительной работы ячейки при постоянном токе в 4.5 А. Задачей таких испытаний является установление того, сколько времени ячейка сможет проработать до начала снижения ее характеристик.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. Результаты структурных и физико-химических исследований

На рис. 1 представлены оптические и СЭМ-изображения для 4 образцов, полученных при различных режимах и условиях магнетронного распыления, а также распределения нанесенных агломератов частиц по размеру. В таблице представлен элементный состав образцов.

Характерное для всех образцов наличие крупных сфер (~ 500 нм) на СЭМ-изображении обусловле-

но исходной структурой подложки, которая состоит из агломератов углеродных частиц. На полученных СЭМ-изображениях видно (рис. 1), что покрытие, в зависимости от образца, представлено как в виде частиц (рис. 1, а), так и в виде более плотной пленки (рис. 1, в).

Образец, представленный на рис. 1, а получен в режиме постоянного тока при мощности 84 Вт. Содержание титана (таблица) максимальное среди всех исследованных образцов, содержание кислорода существенно меньше, чем титана (в атомных процентах), что говорит о преимущественном покрытии состава Ti. Размер частиц лежит в диапазоне 50–60 нм. Пленки получились плотными, не пористыми, что характерно для режима постоянного тока. Образец по составу покрытия маркирован как Ti. СЭМ-изображение сходно с полученным в работе [33] для металлической пленки титана. Было показано, что нанесение титанового покрытия на анод приводит к улучшению ВАХ МЭБ 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. Прямой корреляции между толщиной и полученными электрохимическими характеристиками не наблюдается, т.к. важными факторами, влияющими на работу ГДС с титановым покрытием, являются также смачиваемость и электросопротивление. Оптимальное время распыления титана составило 10 мин (толщина 220 нм). Полученное покрытие привело к улучшению электрохимической активности и смачиваемости анода, а также снижению ионного сопротивления, однако влияние титана на долговечность работы МЭБ не изучено.

Образец, представленный на рис. 1, б, получен при повышенном содержании остаточных газов (кислород) в камере в режиме постоянного тока при мощности 122 Вт и с подачей напряжения смещения на подложку. Размер частиц в основном лежит в диапазоне 70–80 нм. Возможное преимущественное содержание оксидной фазы TiO_x, поскольку содержание кислорода больше, чем титана (таблица). Образец по составу покрытия маркирован как TiO_x. Агломераты размером более 80 нм образуют практически сплошную пленку на поверхности ГДС. В работе [26] были получены и изучены пленки состава TiO_x, структура поверхности которых имеет схожую морфологию. Исследования показали, что покрытия на основе титана могут служить эффективной антикоррозионной защитой биполярных пластин. Эффективность оказалась сравнимой с эффективностью, полученной в предыдущих работах при использовании БП, покрытых золотом или платиной. Была показана стабильность ВАХ для МЭБ электролизера с нанесенным покрытием Ti₄O₇ в течение 20 ч.

Образец, представленный на рис. 1, в, получен при повышенном содержании остаточных газов в камере (азот) в режиме постоянного тока при

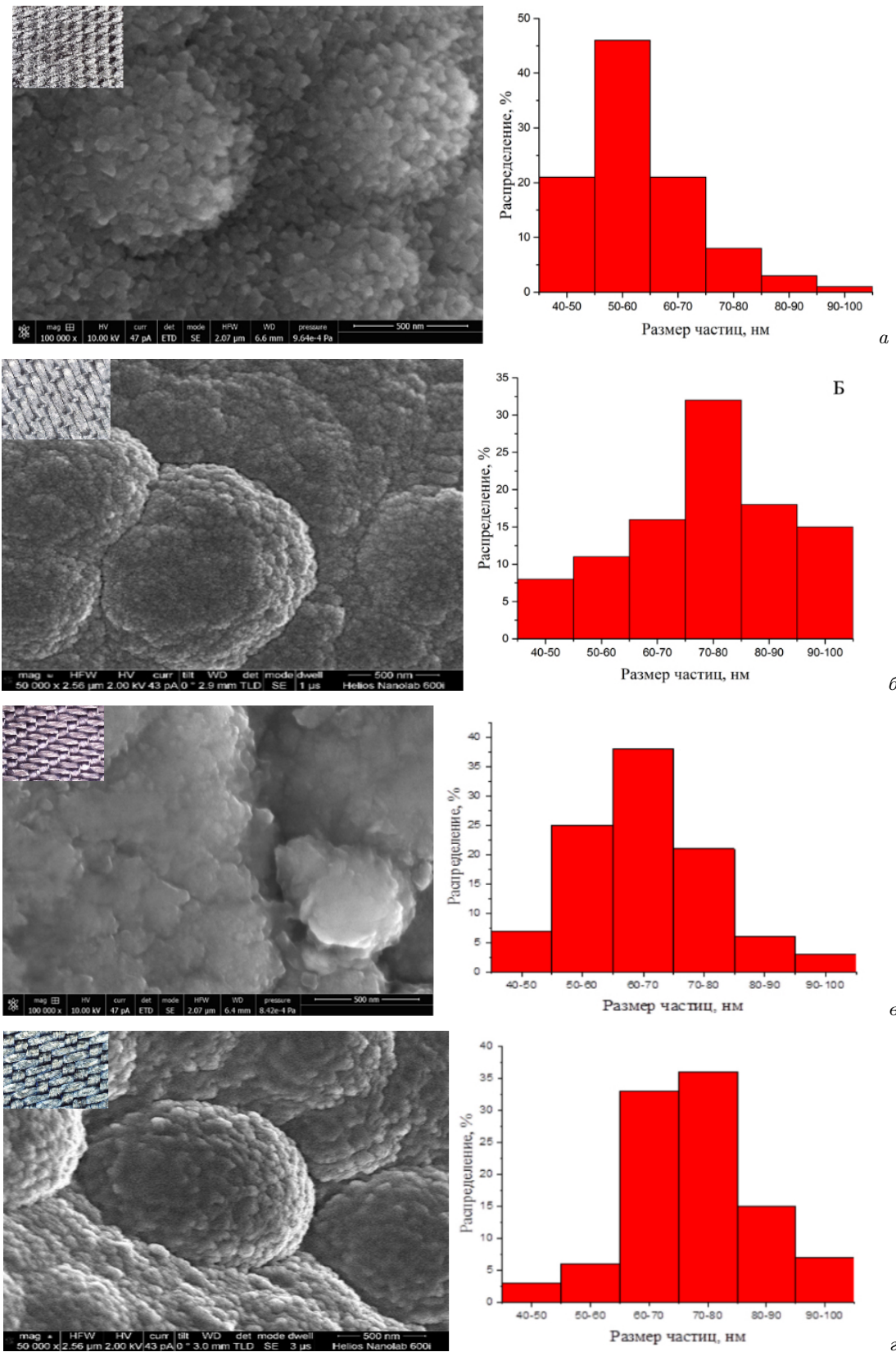


Рис. 1. Оптические и СЭМ-изображения ГДС с нанесенным покрытием. Размерность шкалы — 500 нм. Распределение частиц по размерам. Состав полученных покрытий: а — Ti, б — TiO_x, в — TiN_y, г — TiO_xN_y

Таблица Элементный состав полученных покрытий для образцов

Образец	Элементный состав, ат. %			
	C	N	O	Ti
Ti	66.04	4.01	8.7	22.83
TiO _x	77.53	4.27	10.75	7.22
TiN _y	79.4	7.67	0.75	12.6
TiO _x N _y	62.35	19.07	10.71	7.87

мощности 90 Вт и с подачей напряжения смещения на подложку. В образце *в* мало содержание кислорода, но выявлено повышенное содержание азота. Исходя из элементного анализа среднее содержание азота в образцах составляет около 4 мас. %. Превышение данного значения можно отнести к образованию соединений азота с титаном (нитридов различной пропорциональности). Можно предположить преимущественное образование нитридных фаз (таблица). Размер частиц в основном лежит в пределах 60–70 нм. Структура и состав поверхности покрытия сопоставимы с результатами работы [34], что говорит о тенденции образования покрытия состава TiN_y в данных условиях. Образец по составу покрытия маркирован как TiN_y.

Образец, представленный на рис. 1, *з*, получен при повышенном содержании остаточных газов (азот и кислород) в камере в режиме постоянного тока при мощности 90 Вт с подачей напряжения смещения на подложку. Образец *з* характеризуется наибольшим содержанием азота среди всех образцов, а также значительным содержанием кислорода, что говорит о содержании оксидных и преимущественно нитридных фаз (таблица). Можно предположить образование окси-нитридов титана. Размер частиц в основном лежит в пределах 60–80 нм. В работе [35] также изучена поверхность нанесенного покрытия на основе титана на предмет образования многокомпонентных структур состава TiO_xN_y. Сходство полученных данных позволяет маркировать образец как TiO_xN_y.

2.2. Результаты фазового анализа

На рис. 2 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 [36]. Все эти факторы в значительной степени затрудняют анализ полученных результатов. Однако, опираясь на литературные данные, возможно оценить фазовый анализ полученных нами пленок с высокой точностью, учитывая также морфологию и состав, указанные в предыдущем разделе.

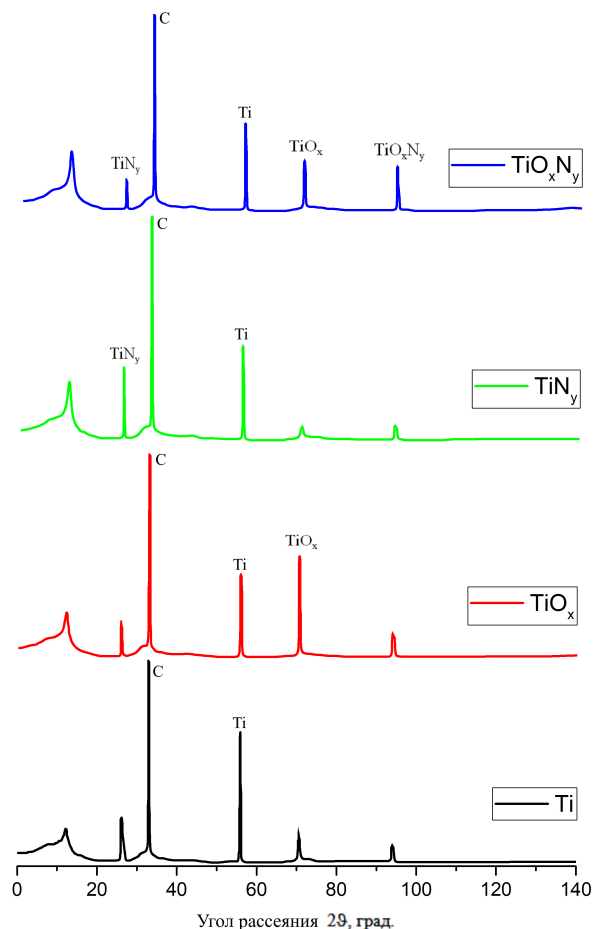


Рис. 2. Дифрактограммы образцов

Таким образом, применение различных режимов и условий магнетронного распыления позволило получить ряд покрытий на основе титана разного состава (чистый 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.

Предполагается, что область углов 15–33° (аморфный пик) относится к углероду, а значит характеризует подложку образцов. Однако пик в районе угла 25.9° можно отнести к TiN_y, поскольку

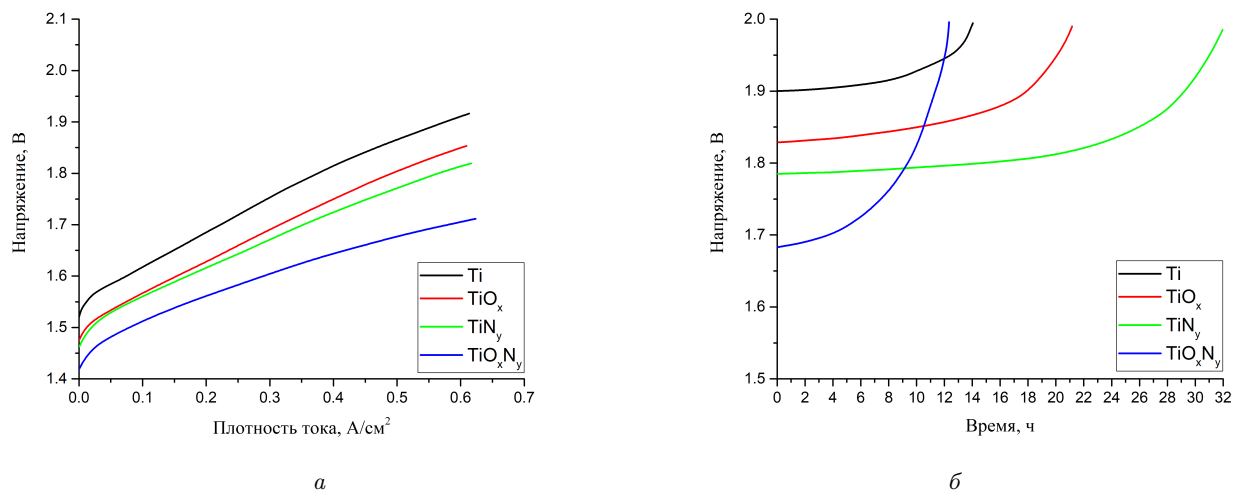


Рис. 3. *а* — Вольтамперные характеристики образцов, *б* — ресурсные испытания образцов

ку в работе [17] аналогичный пик присутствует и при использовании неуглеродных подложек (стекло и силикон), а авторы получили нитриды титана. Также наблюдается небольшой пик в районе угла 30° , который также присутствует в работе [17]. В целом, помимо ярко выраженной фазы титана в области угла 33.1° , нельзя исключить присутствия в образцах фаз нитридов (угол 22°) и оксинитридов титана (угол 94.8°), а также присутствие оксидов (угол 71.9°) в некристаллической/аморфной форме. Представленные дифрактограммы и анализ литературы в целом подтверждают выводы, сделанные ранее о составе и структуре нанесенных покрытий.

На рис. 3, *а* представлены вольтамперные характеристики работы мембранно-электродных блоков электрохимического устройства, работающего в режиме электролизера. Электроды с нанесенным покрытием использовались в качестве анода. Ресурс работы электродов с нанесенными покрытиями в аналогичных условиях представлен на рис. 3, *б*.

2.3. Вольтамперные характеристики

По представленным на рис. 3 данным можно сделать вывод об улучшении характеристик МЭБ при использовании электрода с нанесенным покрытием на основе нитрида титана, что отражается как на ВАХ (при плотности тока 0.64 А/см^2 напряжение в ячейке составило 1.8 В), так и на увеличении ресурса работы, который удалось увеличить 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, которая не вносит дополнительного вклада в омические потери при эксплуатации устройства. Ресурс удалось увеличить на 10 ч по сравнению с результатом,

полученным в работе [26].

При использовании покрытия на основе оксидов титана наблюдается ухудшение ВАХ за счет высокого сопротивления покрытия, при этом ресурс работы практически аналогичен стандартному МЭБ состава Ti. Для создания защитных покрытий электрохимических устройств с ТПЭ оксиды титана, соответствующие TiO₂ фазам, не подходят из-за низкой электропроводности (удельная электропроводность $< 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$). Однако авторы [30] показали, что такие оксиды, как Ti₄O₇, могут быть успешно использованы для этих целей, т.к. их удельная электропроводность достигает $1.0 \times 10^5 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Полученные нами оксидные пленки титана, несмотря на похожую морфологию, близки по составу к TiO₂.

Использование покрытия на основе оксинитридов титана привело к улучшению ВАХ, что объясняется присутствием в составе нитридов. В данном случае речь идет о смеси нитридов и оксидов титана в пленке, а не о сложном многокомпонентном соединении, в отличие от работы [23]. Нитриды улучшают 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).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены наноструктурные пленки составов Ti, TiO_x, TiN_y, TiO_xN_y методом магнетронного распыления мишени титана в различных условиях. Установлено влияние различных режимов и условий магнетронного распыления на состав и структуру титановых покрытий. Показана возможность распыления различных соединений титана в случае добавления примеси соответствующей

щих газов к рабочему газу. Ресурс работы электрода с покрытием состава TiN_y в составе МЭБ в режиме электролизера в 2 раза превышает ресурс анода без покрытия в аналогичных условиях при сравнимой эффективности работы. Ресурс работы анода с полученным покрытием состава TiN_y также выше, чем в работах, ранее представленных в литературе.

Выражаем особую благодарность Е. В. Кукуевой за осуществление микроскопических исследований полученных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-4120.2022.1.3.

- [1] Grigoriev S.A., Millet P., Volobuev S.A. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34**, N 11. P. 4968.
- [2] Pat. US 20150354072 A1 (publ. 2015). Barrier layer for corrosion protection in electrochemical devices.
- [3] Hung Y., Tawfik H., Mahajan D. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**, N 28. P. 12273.
- [4] Frangini S., Zaza F. // *Recent Patents on Corrosion Science*. 2011. **1**, N 2. P. 93.
- [5] Vadivelan R.M., Kumar S.N., Balaji R. // *IOSR J. Mathematics*. 2015. **11**. P. 83.
- [6] Fetohi A.E., Hameed R.A., El-Khatib K.M. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37**, N 14. P. 10807.
- [7] Tawfik H., Hung Y., Mahajan D. // *J. Power Sources*. 2007. **163**, N 2. P. 755.
- [8] Alexeeva O.K., Fateev V.N. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**, N 5. P. 3373.
- [9] Пат. RU 2577860 C1 (публ. 2016) Способ защиты от окисления биполярных пластин и коллекторов тока электролизеров и топливных элементов с твердым полимерным электролитом.
- [10] Fateev V., Alekseeva O., Lutikova E. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**, N 25. P. 10515.
- [11] Fateev V.N., Alekseeva O.K., Poremsky V.I. et al. // *Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology*. 2017. **25-27**. P. 88.
- [12] Alekseeva O.K., Lutikova E.K., Markelov V.V. et al. // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. **13**. P. 797.
- [13] Alekseeva O.K., Mikhalev A.I., Lutikova E.K. et al. // *Catalysts*. 2018. **8**, N 12. P. 665.
- [14] Chen G., Zhang H., Zhong H., Ma H. // *Electrochim. Acta*. 2010. **55**, N 28. P. 8801.
- [15] Fang Y.S., Do T.H., Chiu K.A. et al. // *Coatings*. 2020. **10**, N 7. P. 647.
- [16] Jeyachandran Y.L., Karunagaran B., Narayandass S.K. et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. **431**, N 1-2. P. 277.
- [17] Jeyachandran Y.L., Narayandass S.K., Mangalaraj D. et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. **445-446**. P. 223.
- [18] Chakraborty J., Kumar K., Ranjan R. et al. // *Acta Mater*. 2011. **59**, N 7. P. 2615.
- [19] Fang S.Y., Teoh L.G., Huang R.H. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. **39**, N 36. P. 21177.
- [20] Ozturk O., Ozdemir O. K., Ulusoy I. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**, N 10. P. 4466.
- [21] Dervaux J., Cormier P. A., Moskovkin P. et al. // *Thin Solid Films*. 2017. **636**. P. 64.
- [22] Solovan M.N., Brus V.V., Maryanchuk P.D. et al. // *Solid State Physics*. 2013. **55**, N 40-45. P. 2123.
- [23] Braic L., Vasilantonakis N., Mihai A. et al. // *ACS applied materials & interfaces*. 2017. **9**, N 35. P. 29857.
- [24] Nikitenkov N.N., Kiselyova E.S., Konischev M.E. et al. // *X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2014. **8**. P. 1230.
- [25] Khwansungnoen P., Chaiyakun S., Rattana T. // *Thin Solid Films*. 2020. **711**. 138269.
- [26] Rafieian D., Ogieglo W., Savenije T. et al. // *AIP advances*. 2015. **5**. 097168.
- [27] Wang Y.H., Rahman K.H., Wu C.C. et al. // *Catalysts*. 2020. **10**, N 6. P. 598.
- [28] Ivanova N.A., Spasov D.D., Zasyapkina A.A. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. **46**, N 34. P. 18093.
- [29] Ivanova N.A., Alekseeva O.K., Fateev V.N. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. **44**, N 56. P. 29529.
- [30] Wakayama H., Yamazaki K. // *ACS omega*. 2021. **6**, N 6. P. 4161.
- [31] Zhang D., Duan L., Guo L. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36**, N 15. P. 9155.
- [32] Ivanova N.A. et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**, N 34. P. 18093.
- [33] Fang S.Y. et al. // *International journal of Hydrogen Energy*. 2014. **39**, N 36. P. 21177.
- [34] Chawla V., Jayaganthan R., Chandra R. // *Bulletin of Materials Science*. 2009. **32**, N 2. P. 117.
- [35] Abd El-Fattah H. et al. // *Energy Technology 2019: Carbon Dioxide Management and Other Technologies*. 2019. P. 253.
- [36] Fani N., Savaloni H. // *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 2012. **6**, N 1. P. 1.

Titanium-Based Nanostructured Coatings for Electrodes of Electrochemical Devices with Proton Exchange Membrane

M. V. Sinyakov^{1,2,a}, A. A. Zasyapkina^{1,b}, V. V. Tishkin¹, N. A. Ivanova¹, E. A. Vorobyeva^{1,3}, O. K. Alekseeva¹

¹National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow, 123182 Russia

²Russian University of Chemical Technology named after D. I. Mendeleev. Moscow, 125047 Russia

³Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

E-mail: ^ammatveimatvei4@gmail.com, ^badelinazasyapkina@yandex.ru

During the operation of electrochemical devices with a proton exchange membrane, the electrode is gradually destroyed and degrades at the anode side under the influence of oxygen. Performance and service life of

electrodes in electrochemical devices can be increased by applying Ti-based protective coatings to the surface of current collectors. Nanostructured coatings of Ti, TiO_x , TiN_y , TiO_xN_y compositions were obtained by magnetron sputtering using a titanium target under various conditions. The structure and composition of the samples were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray phase analysis. The influence of various modes and conditions of magnetron sputtering on the composition and structure of titanium coatings has been established. The service life of the TiN_y coated electrode in the electrolyzer mode is two times higher than that of the uncoated anode under similar conditions with comparable performance.

PACS: 52.75.-d.

Keywords: corrosion, electrode degradation, titanium coatings, magnetron sputtering, electrochemical characteristics, electrochemical devices.

Received 25 August 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2023. **78**, No. 2. Pp. 185–191.

Сведения об авторах

1. Сиянков Матвей Владимирович — лаборант–исследователь; e-mail: mmatveimatvei4@gmail.com.
2. Засыпкина Аделина Алексеевна — инженер–исследователь; e-mail: adelinazasypkina@yandex.ru.
3. Тишкин Владимир Владимирович — лаборант–исследователь; e-mail: nightwayrus@yandex.ru.
4. Иванова Наталия Анатольевна — канд. техн. наук, нач. лаборатории; e-mail: ivanovana.1989@mail.ru.
5. Воробьева Екатерина Андреевна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: vorkate89@mail.ru.
6. Алексеева Ольга Константиновна — канд. физ.-мат. наук, нач. лаборатории; e-mail: okalexeeva@mail.ru.