

## КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ/КОЛЛЕКТОРЫ ТОКА ДЛЯ АНОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЯЧЕЕК С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ\*

**В.Н. Фатеев<sup>1</sup>, О.К. Алексеева<sup>1</sup>, В.И. Порембский<sup>1</sup>,  
А.И. Михалев<sup>1,2</sup>, С.М. Никитин<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт»

д. 1, пл. Курчатова, Москва, 123182, Россия

тел.: +7 (499) 196-92-41, e-mail: fateev\_vn@nrcki.ru

<sup>2</sup>Институт прикладной механики (ИПРИМ РАН)

д. 7, Ленинградский проспект, Москва, 125040, Россия

тел.: +7(495)946-18-06; e-mail: iam@iam.ras.ru

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына (НИИЯФ МГУ)

стр. 2, д. 1, Ленинские горы, Москва, ГСП-1, 119234, Россия

тел.: +7(495)939-18-18, факс: +7(495)939-08-96, e-mail: [info@sinp.msu.ru](mailto:info@sinp.msu.ru)

doi: 10.15518/isjaee.2017.25-27.088-099

Заключение совета рецензентов: 15.09.17 Заключение совета экспертов: 19.09.17 Принято к публикации: 22.09.17

Рассмотрен процесс получения коррозионно-стойких электродов с помощью экологически чистого метода магнетронного распыления для кислотных электрохимических систем с твердым полимерным электролитом, в частности, топливных элементов, электролизеров, кислородных насосов. Был найден способ получения электродов с электрохимической устойчивостью, близкой к устойчивости платины, но с резко сниженным ее содержанием, что позволит уменьшить стоимость соответствующей установки. В качестве основы для электродов был выбран титан как в форме гладкой фольги, так и в пористом виде, за счёт которого был снижен вес электрода. Наносились покрытия из палладия, платины или платины с углеродом. Толщина и микроструктура покрытий исследовались методами обратного рассеяния Резерфорда и электронной микроскопии. Испытания на стабильность проводили с использованием этих покрытий в качестве анодов в 1 М серной кислоте при 25 °С и плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup>. Было продемонстрировано, что покрытия, полученные при распылении с постоянным током и с отрицательным смещением напряжения на титановой подложке, имели самую плотную структуру и высокую стабильность. В импульсном режиме стабильность была ниже и уменьшалась с ростом частоты импульсов при получении более пористой структуры. Сравнение покрытий с различной композицией показало, что платина даёт более высокую стабильность, чем палладий и платина с углеродом. Доказано, что применение этих покрытий резко повышает стабильность электродов и токоприемников из титановой фольги и пористого титана. Получаемые материалы предполагается применять в топливных элементах и электрохимических кислородных насосах.

Ключевые слова: магнетронное напыление; электрокатализ; электрокатализаторы; защита от коррозии; окисление; электрохимические датчики; водородные концентраторы.

## CORROSION RESISTANT ELECTRODES / CURRENT COLLECTORS FOR ANODES OF ELECTROLYSIS CELLS WITH SOLID POLYMER ELECTROLYTE

**V.N. Fateev<sup>1</sup>, O.K. Alekseeva<sup>1</sup>, V.I. Porembskiy<sup>1</sup>,  
A.I. Mikhalev<sup>1,2</sup>, S.M. Nikitin<sup>1,2,3</sup>**

\* Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Порембский В.И., Михалев А.И., Никитин С.М. Коррозионно-стойкие электроды/коллекторы тока для анодов электролизных ячеек с твердым полимерным электролитом // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2017;(25-27):88-99.

<sup>1</sup>National Research Centre "Kurchatov Institute"  
1 Acad. Kurchatov Sq., Moscow, 123182, Russia  
tel.: +7 (499)196-99-61, e-mail: nrcki@nrcki.ru

<sup>2</sup>IAM RAS  
7 Leningradsky Ave., Moscow 125040, Russia  
tel.: +7(495)946-18-06, e-mail: iam@iam.ras.ru

<sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics (SINP MSU)  
1/2 Leninskie gory, GSP-1, Moscow, 119991, Russia  
tel.: +7(495)939-18-18, fax: +7(495)939-08-96, e-mail: info@sinp.msu.ru

doi: 10.15518/isjgae.2017.25-27.088-099

Referred 15 September 2017 Received in revised form 19 September 2017 Accepted 22 September 2017

The paper deals with the corrosion resistant electrodes production by the environmentally friendly magnetron sputtering for use in the acid electrochemical systems with solid polymer electrolyte, in particular, fuel cells, electrolyzers, and oxygen pumps. A technique was found for obtaining electrodes with electrochemical stability that was close to the stability of platinum, but with a sharply reduced content, which would reduce the cost of the corresponding installation. As the basis for the electrodes, titanium was chosen. Both smooth titanium foil and porous titanium were used. Applied coatings consisted of palladium, platinum or platinum with carbon. The coatings thickness and microstructure were tested using Rutherford backscattering and electron microscopy. The stability tests were carried out in 1 M sulphuric acid at 25°C and current density of 50 mA/cm<sup>2</sup>. The application of these coatings is shown to increase sharply the stability of electrodes and current collectors of titanium foils and porous titanium. The coatings obtained at a direct current sputtering and a negative bias voltage on the titanium substrate have the most dense structure and high stability. In the pulsed mode, the stability was worse and decreased with increasing pulse frequency when obtaining a more porous structure. Comparison of the coatings with different compositions shows that stability of the coating with platinum is higher than stability of the coating with palladium and platinum with carbon. The resulting materials are expected to be used in fuel cells and electrochemical oxygen pumps.

Key words: magnetron sputtering; electrocatalysis; electrocatalysts; protection against corrosion; oxidation; electrochemical sensors; hydrogen concentrators.



Владимир Николаевич  
Фатеев  
Vladimir Fateev

**Сведения об авторе:** д-р хим. наук, профессор НИЦ «Курчатовский институт», заместитель руководителя ККФХТ по научной работе.

**Образование:** МГУ им. М.В. Ломоносова (1974 г.).

**Область научных интересов:** физическая химия; электрохимия; наноматериалы; водородная энергетика; электролиз; топливные элементы; электрокатализаторы.

**Публикации:** более 250.

**Information about the author:** D.Sc. (chemistry), Professor at NRC "Kurchatov Institute", Deputy Head of KCPCT on scientific work.

**Education:** Lomonosov Moscow State University, 1974.

**Research interests:** physical chemistry; electrochemistry; nanomaterials; hydrogen energy; electrolysis; fuel cells; electrocatalysts.

**Publications:** more than 250.



Сергей Михайлович  
Никитин  
Sergey Nikitin

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, НИИЯФ МГУ, начальник лаборатории НИЦ «Курчатовский институт».

**Образование:** МГУ им. М.В. Ломоносова (1974 г.).

**Область научных интересов:** органическая и физическая химия; квантово-химические расчеты; наноматериалы; электрокатализаторы.

**Публикации:** более 60.

**Information about the author:** Ph.D. (chemistry), SINP MSU, Head of Laboratory of NRC "Kurchatov Institute".

**Education:** Lomonosov Moscow State University, 1974.

**Research interests:** organic and physical chemistry; quantum-chemical calculation; nanomaterials; electrocatalysts.

**Publications:** more than 60.





*Владимир Игоревич  
Порембский  
Vladimir Porembskiy*

**Сведения об авторе:** заместитель руководителя отделения НИЦ «Курчатовский институт».

**Образование:** Московский институт химического машиностроения (МИХМ) (1980 г.).

**Область научных интересов:** физическая химия; электрохимия; наноматериалы; водородная энергетика; электролиз; топливные элементы; электрокатализаторы.

**Публикации:** более 50.

**Information about the author:** Deputy Head of Department of NRC “Kurchatov Institute”.

**Education:** Moscow Institute of chemical engineering, 1980.

**Research interests:** physical chemistry; electrochemistry; nanomaterials; hydrogen energy; electrolysis; fuel cells; electrocatalysts.

**Publications:** more than 50.



*Ольга Константиновна  
Алексеева  
Olga Alekseeva*

**Сведения об авторе:** канд. физ.-мат. наук, начальник отдела физикохимии и технологии новых материалов НИЦ «Курчатовский институт».

**Награды:** лауреат премии Ленинского комсомола по физике.

**Образование:** Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (1973 г.)

**Область научных интересов:** водородная энергетика; создание новых функциональных материалов, включая наноматериалы; модифицирование поверхности; тонкие пленки.

**Публикации:** более 100.

**Information about the author:** Ph.D. (physics and mathematics), Head of Department of Physicochemistry and Technology of New Materials, NRC “Kurchatov Institute”.

**Awards:** winner of Lenin Komsomol Prize in physics.

**Education:** MPhI (National Research Nuclear University), 1973.

**Research interests:** hydrogen energy; synthesis of new functional materials including nanomaterials; surface modification; thin films.

**Publications:** more than 100.



*Артем Игоревич  
Михалев  
Artem Mikhalev*

**Сведения об авторе:** аспирант Института прикладной механики РАН, инженер-исследователь НИЦ «Курчатовский институт».

**Образование:** Московский институт химического машиностроения (2014 г.)

**Область научных интересов:** электрохимия; наноматериалы; водородная энергетика; электролиз; топливные элементы; электрокатализаторы.

**Публикации:** 1.

**Information about the author:** Post-graduate Student of the Institute of Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences (IAM RAS), Engineer-Researcher at NRC “Kurchatov Institute”

**Education:** Moscow Institute of Chemical Engineering, 2014.

**Research interests:** electrochemistry; nanomaterials; hydrogen energy; electrolysis; fuel cells; electrocatalysts.

**Publications:** 1.

## Введение

Для электролизных систем с твердым полимерным электролитом большую проблему представляет коррозионная стойкость анодных электродов, что связано, в частности, с большим расходом благородных металлов. Однако для ряда практических применений, когда плотность тока существенно меньше  $1 \text{ A/cm}^2$  и перенапряжение анода невелико, существует возможность снижения расхода металлов платиновой группы за счёт плазменных технологий. Это, например, возможно в случае кислородного насоса [1], в котором на аноде протекает выделение кислорода, как при электролизе воды, а на катод подается кислород, реагирующий с выделяющимся водородом, за счёт чего снижается общее энергопотребление. Следует отметить, что существует ряд промышленных способов получения

кислорода, в том числе криогенное разделение воздуха [2]. Однако при небольших потребностях, как для индивидуального медицинского применения, используется мембранное или адсорбционное разделение, позволяющее только обогатить воздух кислородом [3]. Для получения кислорода высокой чистоты может быть задействован электролиз воды, но последний способ является самым энергоёмким и, соответственно, самым дорогим. Перспективными, с точки зрения авторов, являются электрохимические кислородные насосы (ЭХН) с твердым и твердополимерным электролитом [4–11]. Однако такие насосы имеют недостатки, например, высокий расход благородных металлов для электродов. Данная работа посвящена разработке метода получения защитных/каталитических покрытий с уменьшенным расходом благородных металлов для таких ЭХН с новой совокупностью условий напыления.

Список обозначений	
Аббревиатуры	
ЭХН	Электрохимический кислородный насос
АЗРИВК	Автоматизированный зарядно-разрядный испытательно-вычислительный комплекс
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
SEM	Scanning electron microscopy

### Теоретический анализ

Альтернативным методом получения кислорода, или селективным методом очистки газов от примеси кислорода, является применение электрохимических кислородных насосов (ЭХН) для выделения кислорода из кислородсодержащих газовых смесей. Достаточно хорошо известны высокотемпературные ЭХН на основе электролита из диоксида циркония (см. например, [4–7]). Принцип работы такого ЭХН основан на образовании и последующей миграции ионов кислорода через твердый электролит под воздействием приложенного электрического потенциала. Однако процесс протекает при высоких (900 °С) температурах, что создает проблемы при использовании насоса в помещениях и требует больших затрат тепловой энергии. Для получения кислорода может применяться и низкотемпературный насос на основе твердого полимерного электролита с деполяризацией катода воздухом [8]. Здесь, как и в случае электролизера с твердым полимерным электролитом, существенной проблемой является высокий расход металлов платиновой группы, в том числе для защиты коллекторов тока от окисления/коррозии [8, 9]. В настоящее время наиболее разработан водородный насос на основе твердого полимерного электролита [10]. Такие насосы используются, в частности, для рециркуляции водорода в сборке топливных элементов [11]. Поскольку этот насос аналогичен кислородному насосу, с ним возникают похожие проблемы, например, с электродом (подается водород), а использование в таких электрохимических системах анодов из металлов платиновой группы является слишком дорогостоящим. Эту проблему можно решить за счёт комбинированных анодов и токопроводящих коллекторов, в которых из дорогостоящих материалов выполнено лишь тонкое покрытие. Среди способов нанесения тонких и прочных покрытий наиболее привлекателен метод магнетронного распыления.

Магнетронное распыление (magnetron sputtering) – катодное распыление мишени в плазме магнетронного разряда с переносом материала мишени на подложку. Существуют установки для распыления в режиме постоянного тока, радиочастотные и импульсные [12, 13]. Магнетронное распыление используется больше всего для повышения механической прочности, коррозионной устойчивости покрытий со специальными оптическими или электрическими свойствами, а также покрытий со специальными функциональными свойствами (напри-

мер, каталитическими) [14–17]. Для напыления металлов чаще используется режим с постоянным током [18, 21]

Метод магнетронного распыления позволяет в короткое время осуществить нанесение на подложку покрытий толщиной в десятки нанометров. В НИЦ «Курчатовский институт» с конца прошлого века активно применяются различные установки магнетронного распыления для нанесения поликристаллических и аморфных пленок металлов и их сплавов, в том числе, с необходимыми защитными и каталитическими свойствами [22–27]. Важно отметить, что в процессе нанесения покрытий методом магнетронного распыления не образуется твердых, жидких или газообразных отходов, что данный метод выгодно отличает от «мокрых» способов нанесения, то есть метод является экологически чистым.

### Методы исследования

Исследования электрохимической коррозионной устойчивости образцов проводили в стандартной трехэлектродной ячейке, подключенной к автоматизированному зарядно-разрядному испытательно-вычислительному комплексу (АЗРИВК 0,05А–6В) фирмы «Бустер» (Россия, Санкт-Петербург).

Рабочий (исследуемый) электрод площадью 1 см<sup>2</sup> был приварен точечной сваркой к титановому тоководу. Вспомогательный электрод – платиновая фольга площадью 3 см<sup>2</sup>. Насыщенный хлорсеребрянный электрод сравнения подсоединялся через насыщенный по КСl солевой мостик. В качестве электролита использовался одномолярный раствор серной кислоты, для приготовления которого бралась бидистиллированная вода и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (о.с.ч.) ГОСТ 14262-78 фирмы «Сигма Тек».

Испытания проводили в режиме постоянного тока ( $I = \text{const}$ ), равного 50 мА и подаваемого на электроды, и длились пока показатель потенциала рабочего электрода не достигал 5,9 В относительно электрода сравнения.

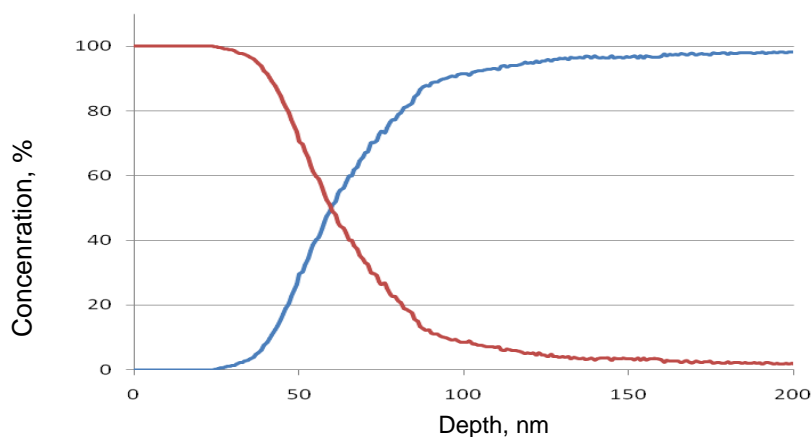
Толщина напыленных покрытий определялась с помощью электронной микроскопии, методом обратного резерфордского рассеяния и по увеличению массы после напыления.

Исследование срезов электродов проводилось на электронном микроскопе Titan 80-300 S/TEM («FEI», США), (80 ÷ 300 кВ, пространственное разрешение по точкам 0,07 ÷ 0,08 нм) с корректором сферической аберрации зонда в режимах светлого и темного полей [28]. Элементный состав определяли методом



энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью приставки для микроанализа («EDAX», США). Исследование толщины пленок методом обратного резерфордовского рассеяния проводилось с помощью экспериментального комплекса HVEE-500 НИИЯФ МГУ [29, 30]. Метод обратного резерфордовского рассеяния дает несколько большие значения толщины покрытия в сравнении с расчетом по

увеличению массы. Это объясняется тем, что расчет по массе исходит из плотности сплошного однородного покрытия. На образцах с плотным покрытием, полученным распылением с приложенным потенциалом смещения, различия в определении толщины покрытия были невелики. На рис. 1 приведено значение толщины покрытия для образца, полученного с импульсным смещением 200 В.



**Рис 1** – Распределение содержания металлов в образце с нанесением платины в постоянном режиме напыления со смещением по данным обратного резерфордовского рассеяния (толщина покрытия, рассчитанная по увеличению массы, 56 нм)  
**Fig. 1** – Distribution of the metal content in the sample with platinum deposition in a constant sputtering mode with displacement according to the data of the Rutherford backscattering spectroscopy. The thickness of the coating calculated on increasing the mass is 56 nm

Толщина покрытия, рассчитанная по увеличению массы, составила 56 нм. Реальные изменения концентрации металлов в зоне контакта подложки и напыленного слоя платины с углеродом более резкие, чем на рис. 1, что связано с невысоким разрешением метода по глубине. Углерод на фоне доминирующих в составе более тяжелых элементов количественно не определяется.

### Получение образцов

Покрытия титановых электродов/коллекторов тока получали на установке магнетронно-ионного распыления (МИР-1 с биполярным источником питания APEL-SB-5BP-1300), которая состоит из цилиндрической горизонтальной рабочей камеры, планарного магнетрона постоянного тока, а также столика для закрепления подложки.

Перед началом процесса нанесения подложку нагревали до 250 °С в вакууме  $2 \cdot 10^{-4}$  мм. рт. ст., затем производили ионную очистку поверхности при напряжении магнетрона 600 В в течение 15 мин. После всех подготовительных операций наносили сам слой при разных режимах. Кроме отличия значений напряжения, силы тока и времени напыления, режимы процесса нанесения тонкой пленки разделились по следующим категориям:

- 1) режим распыления на постоянном токе;
- 2) режим импульсного среднечастотного распыления;
- 3) режим распыления с напряжением смещения.

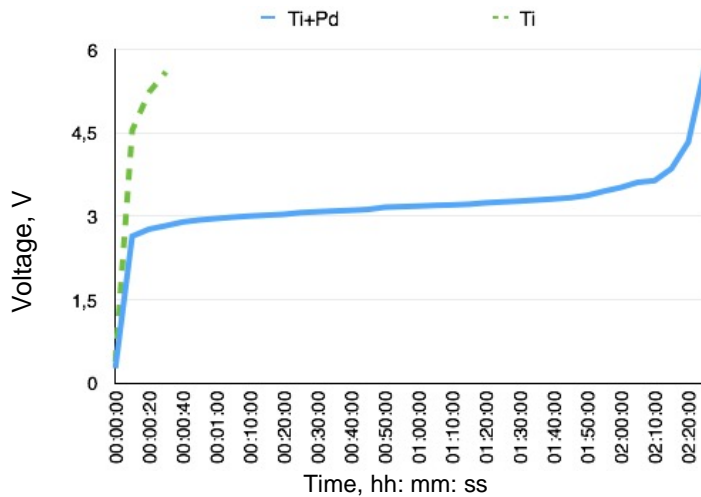
Рассмотрим данные режимы более подробно. В первом случае напряжение смещения на подложку не подается: ток магнетрона 0,05 А; напряжение разряда 410 В; газ – аргон; давление  $9,3 \cdot 10^{-3}$  мбар.

Во втором случае при режиме импульсного среднечастотного распыления напряжение смещения на подложку не подается: частота 10 кГц (длительность отрицательного импульса 90 мкс, положительного – 10 мкс); ток магнетрона  $0,06 \div 0,09$  А; напряжение магнетрона  $328 \div 400$  В (величина отрицательного импульса); газ – аргон; давление  $9,3 \cdot 10^{-3}$  мбар; частота 100 кГц (длительность отрицательного импульса 7 мкс, положительного – 3 мкс); ток магнетрона 0,10 А; напряжение магнетрона 410 В (величина отрицательного импульса); газ – аргон; давление  $9,3 \cdot 10^{-3}$  мбар.

И, наконец, режим распыления осуществляется на постоянном токе при подаче на титановую подложку импульсного напряжения смещения: ток магнетрона 0,05 А; напряжение магнетрона 410 В; газ – аргон; давление  $9,3 \cdot 10^{-3}$  мбар; напряжение смещения  $100 \div 400$  В; частота 10 кГц.

### Результаты и обсуждение

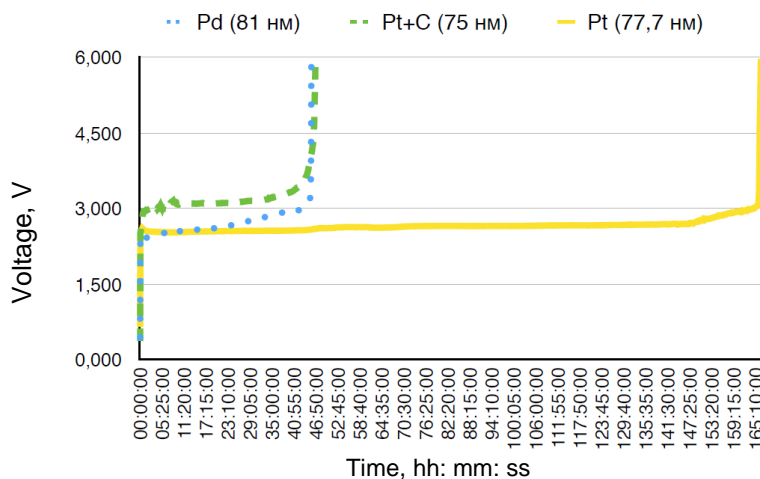
В качестве основы для электродов была выбрана титановая фольга марки ВТ1-0 (технический титан с высокими прочностными и антикоррозионными свойствами). Титановая фольга показала крайне низкую устойчивость (рис. 2).



**Рис. 2** – Зависимость потенциала электродов из титана (пунктирная линия) и сплава титан-палладий (10 % Pd; 90 % Ti сплошная линия) при постоянном токе 50 мА от времени  
**Fig. 2** – Dependence of the potential of titanium electrodes (dashed line) and titanium palladium (10% Pd, 90% Ti solid line) electrodes at a constant current of 50 mA on time

Если вместо чистого титана использовать сплав титана с палладием, то устойчивость такого электрода значительно выше, однако это неизбежно приведёт к значительным расходам дорогостоящего палладия, притом в рабочий процесс вовлекается лишь тонкий

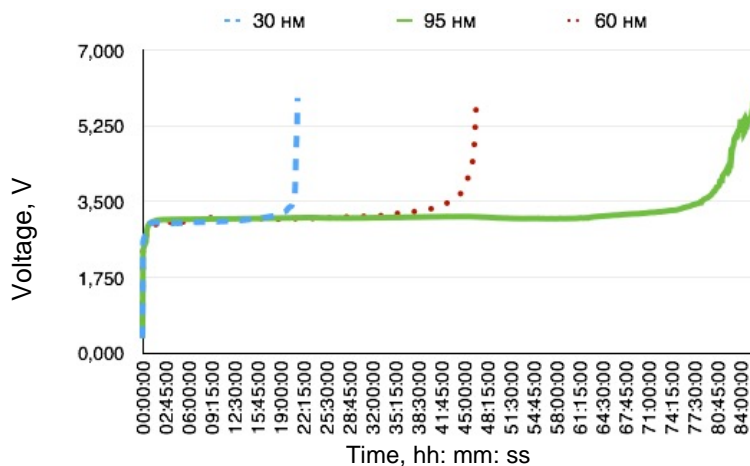
поверхностный слой. В связи с этим исследовались электроды из титановой фольги с относительно тонкими покрытиями из палладия, платины или платины с углеродом, наносимыми методом магнетронно-ионного распыления в различных условиях (рис. 3).



**Рис 3** – Зависимость потенциала при постоянном токе 50 мА от времени для электродов из титана с покрытием из палладия, платины и платины с углеродом (углерод – 15 % масс.)  
**Fig. 3** – Dependence of the potential at a constant current of 50 mA on time for titanium electrodes coated with palladium, platinum and platinum with carbon (carbon ~ 15% by weight)

Выяснилось, что покрытие из платины обеспечивает наилучшую электрохимическую устойчивость. При этом в области толщин до 100 нм зависимость

«ресурса» электрода с напыленным платиновым покрытием от его толщины была близка к линейной (рис. 4).

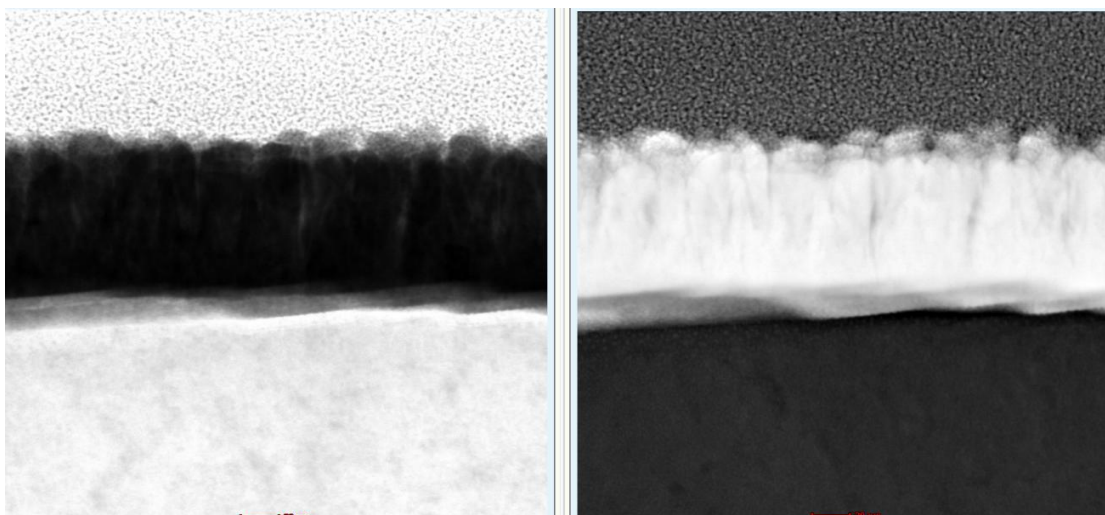


**Рис. 4** – Зависимость потенциала при постоянном токе 50 мА от времени для электродов из титана с платиновым покрытием различной толщины  
**Fig. 4** – Dependence of the potential at a constant current of 50 mA on time for titanium electrodes with a platinum coating of various thicknesses

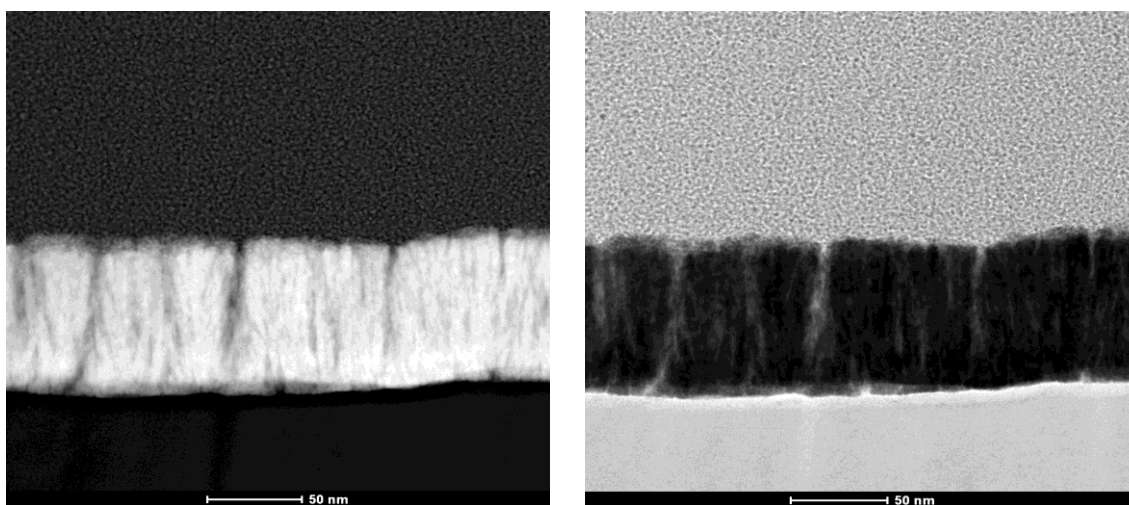


Рис. 5 и 6 показывают существенную разницу в структуре покрытий из платины и платины с углеродом (количество нанесенной платины для этих электродов было одинаковым в пределах 10 %). К сожалению, и этим методом не удалось определить, каким образом распределяется углерод в покрытии, так как углерод является компонентом защитного покрытия, наносимо-

го в соответствии с методикой подготовки образцов для электронной микроскопии [9]. На фотографиях хорошо видно: покрытие с углеродом менее плотное, что, с учетом более низкой химической стойкости углерода в условиях анодной поляризации, и вело к заметному снижению стойкости электродов.



**Рис. 5** – СЭМ изображение титановой подложки с напыленным слоем платины толщиной 60 нм  
**Fig. 5** – SEM image of a titanium substrate with a deposited layer of platinum 60 nm thick



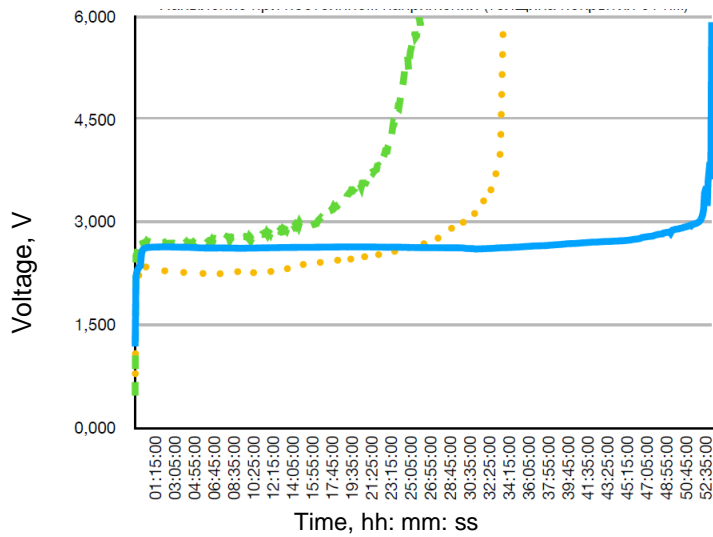
**Рис. 6** – СЭМ изображение титановой подложки с напыленным слоем платины с углеродом толщиной 80 нм  
**Fig. 6** – SEM image of a titanium substrate with a deposited layer of platinum with carbon 80 nm thick

Для исследования влияния режимов распыления на электрохимические характеристики были изготовлены и исследованы соответствующие образцы с напыленной платиной (в режимах распыления мишени на постоянном токе, импульсного среднечастотного распыления и распыления с напряжением смещения).

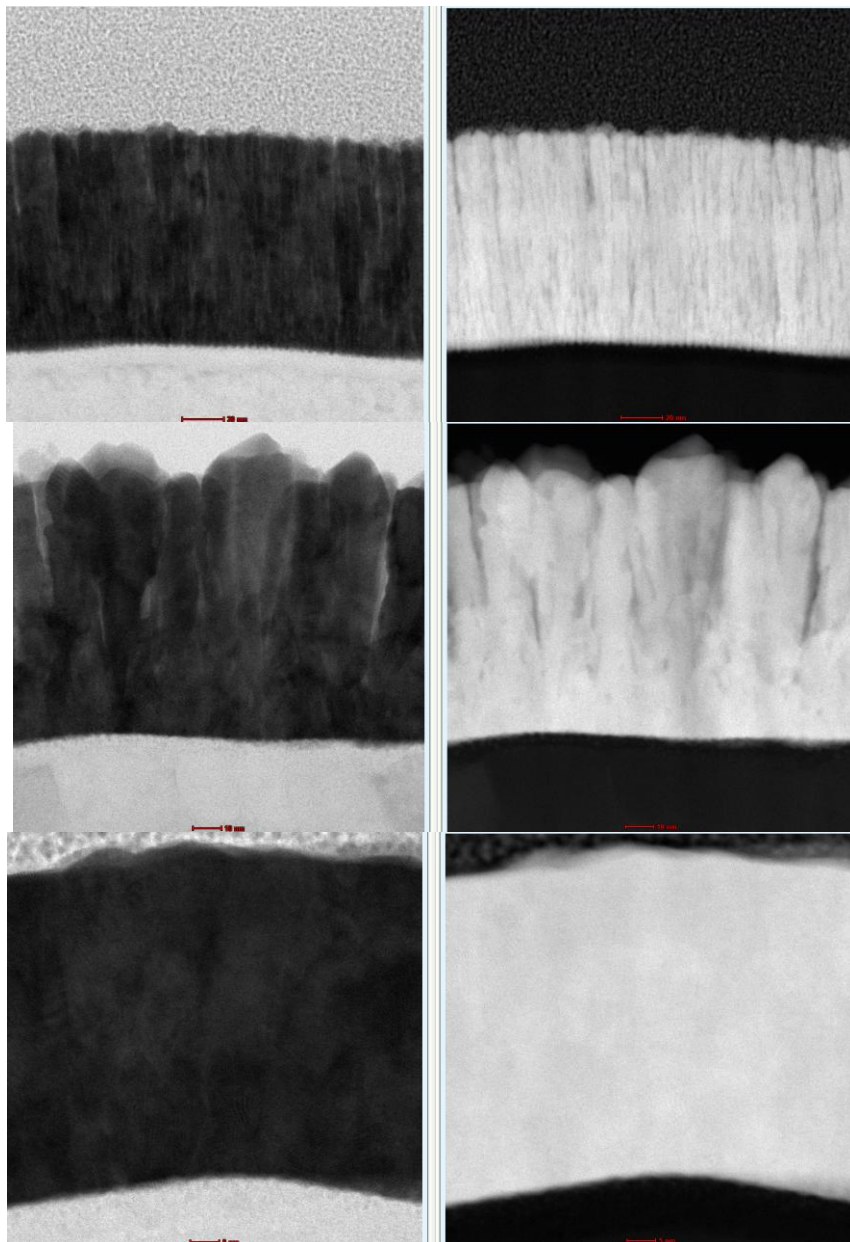
По данным, приведенным на рис. 7, самым эффективным режимом нанесения платины является распыление с напряжением смещения (200 В), при

этом толщина покрытия у данного образца меньше, чем у двух других.

При исследовании срезов этих трех покрытий с помощью электронной микроскопии выяснилось (см. рис. 8), что при напылении с напряжением смещения образуется наиболее плотное покрытие, что, видимо, и является причиной лучшей электрохимической устойчивости.



**Рис 7** – Зависимость потенциала при постоянном токе 50 мА от времени для электродов из титана с платиной, напылением в различных режимах:  
 — распыление «со смещением» (толщина покрытия 51,16 нм);  
 - - - импульсное распыление (толщина 77, 67 нм);  
 ••• распыление при постоянном напряжении (толщина покрытия 61 нм)  
**Fig. 7** – Dependence of the potential at a constant current of 50 mA on time for electrodes made of titanium with platinum, deposition in various modes:  
 — Sputtering with bias voltage (coating thickness 51.16 nm);  
 - - - Pulse deposition (coating thickness 77, 67 nm);  
 ••• Sputtering at constant voltage (coating thickness 61 nm)



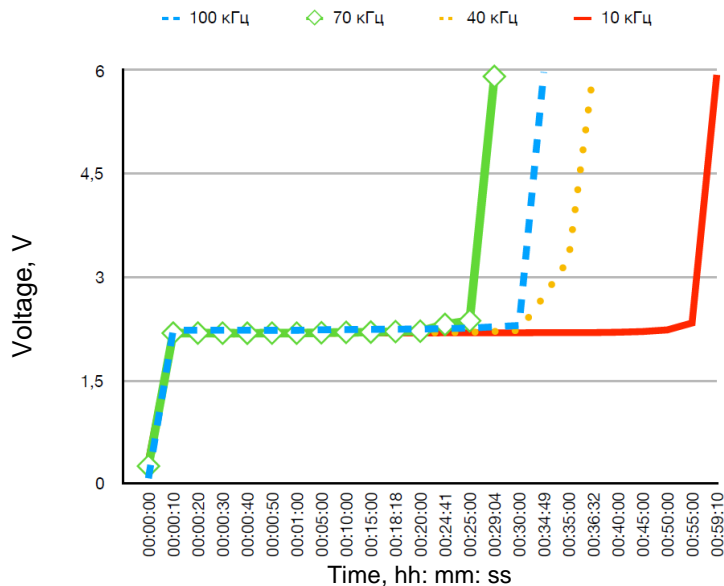
**Рис. 8** – Структура платинового слоя при разных режимах распыления (**a** – постоянный ток и напряжение; **б** – импульсный ток и напряжение; **в** – постоянный ток с подачей напряжения смещения на титановую основу)  
**Fig. 8** – Structure of the platinum layer under different deposition regimes (**a** – direct current and voltage, **b** – pulse current and voltage, **c** – constant current with bias voltage applied to the titanium base)





Дополнительно были изготовлены и исследованы образцы с напыленным палладием с помощью импульсного распыления с различной частотой  $10 \div 100$  кГц. Из приведенных на рис. 9 данных видно, что в целом чем ниже частота импульсного на-

пыления, тем более устойчиво покрытие. Это согласуется с приведенными выше данными в случае распыления платины о том, что режим постоянного тока обеспечивает получение более стойкого защитного покрытия.



**Рис. 9** – Зависимость потенциала при постоянном токе 50 мА от времени для электродов из титана с распылением палладия в импульсном режиме с различной частотой импульсов  
**Fig. 9** – Dependence of the potential at a constant current of 50 mA on the time for electrodes made of titanium with palladium deposition in a pulsed mode with a different pulse frequency

Кроме того, покрытия, полученные в этих режимах, были нанесены на коллекторы тока из пористого титана (ППТЭМ-МП ТУ14-1-1895-76), которые затем были испытаны в электролизной ячейке с твердым полимерным электролитом, работавшей в режиме кислородного насоса [8]. Здесь образцы, полученные при напылении при постоянном токе с подачей отрицательного потенциала смещения на пористый титан, также обеспечивали наибольшую стабильность характеристик и увеличение срока службы коллекторов тока более чем в 10 раз.

Электрохимическая активность таких электродов/коллекторов тока в процессе выделения кислорода при больших плотностях тока ( $>0,5$  А/см<sup>2</sup>) была невелика (максимальную активность демонстрировали образцы с платиной, напыленной совместно с углеродом), но и они требовали дополнительной активации, например, катализатором на основе иридиевой черни. Однако при малых плотностях тока (до  $0,1$  А/см<sup>2</sup>) и с учетом низкого расхода палладия и платины, они представляют несомненный практический интерес.

### Заключение

Разработаны режимы магнетронно-ионного распыления платиновых и палладиевых покрытий на электроды из гладкого титана. Исследована структура полученных покрытий и оценена устойчивость полученных электродов с таким покрытием при их использовании в качестве анодов электрохимических ячеек и коллекторов тока в электрохимических ячейках с твердым полимерным электролитом. Показано, что нанесение данных покрытий толщиной менее 100 нм

резко повышает устойчивость анодов из титана и коллекторов тока из пористого титана в кислых электролитах с 20 секунд до более чем 50 часов. Наилучшую устойчивость демонстрируют образцы с покрытием из платины, нанесенной приложением отрицательного потенциала смещения. Показана перспективность применения такого типа коллекторов тока в ячейках с твердым полимерным электролитом.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднику НИЦ «Курчатовский институт» Преснякову Михаилу Юрьевичу за помощь в проведении электронной микроскопии.

### Acknowledgments

Authors of this article would like to acknowledge Presnyakov Mikhail Yuryevich from NRC Kurchatov Institute for his help in electron microscopy investigation.

### Список литературы

- [1] Eladeb, B. Electrochemical extraction of oxygen using PEM electrolysis technologies [Text] / B. Eladeb [et al.] // J. Electrochem. Sci. Eng. – 2012. – Vol. 2. – No. 4. – P. 211–221.
- [2] Discovery research group, 4 октября 2017 Объем рынка кислорода в России в 2016 г. составил 17 288,3 тыс. т, что эквивалентно \$2 373,2 млн [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://marketing.rbc.ru/articles/9925> – (Дата обращения: 25.08.2017).
- [3] ГРАСИС Продукция. Кислородные установки и станции [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.grasys.ru/products/gas/kislородnye-ustanovki> – (Дата обращения: 25.08.2017).

- [4] Пат. 133653 Российская Федерация, МПК7 H01M8/00 H01M8/12 Электрохимический модуль для твердоэлектролитного кислородного насоса / Волощенко Г.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – № 2013130274/07; заявл. 03.07.2013; опубл. 20.10.2013. Бюл. № 29.
- [5] Grigoriev, S.A. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers [Text] / S.A.Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 177. – Iss. 2. – P. 281–285.
- [6] Patent RU 2016613524 20.04.2016 Программа для ЭВМ: Модель системы кондиционирования атмосферы мобильного аппарата / Волощенко Г. Н.
- [7] Пат. EP 0682379 США, IPC1-7 B01D53/32; C25B1/02; C25B9/00; C25B9/06; C25B9/08; C25B9/18; G01N27/41; G01N27/419; H01M8/02; H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24; Series planar construction for solid electrolyte oxygen pump. Carolan M.F., Dyer P.N., E. Minford, Russek S. L., Wilson M. A., Taylor D. M., Henderson B.T. заявитель и патентообладатель Air products and chemicals, inc – № 19950106935; заявл. 08.05.95; опубл. 15.11.95, Бюл. № 95/46.
- [8] Grigoriev S.A., Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. / S.A.Grigoriev et al. // *International journal of hydrogen energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 4968–4973
- [9] Grigoriev, S.A. Mathematical modeling and experimental study of the performance of PEM water electrolysis cell with different loadings of platinum metals in electrocatalytic layers [Text] / S.A. Grigoriev, A.A. Kalinnikov // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – Vol. 42. – P.1590–1597
- [10] Huth, A. A proton pump concept for the investigation of proton transport and anode kinetics in proton exchange membrane fuel cells [Text] / A. Huth, B. Schaar, T. Oekermann // *Electrochim Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 2774–2780.
- [11] Barbir, F. Electrochemical hydrogen pump for recirculation of hydrogen in a fuel cell stack [Text] / F. Barbir, H. Görgün // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2007. – Vol. 37. – Iss. 3. – P. 359–365.
- [12] Sarakinos, K. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art [Text] / K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – P. 1661–1684.
- [13] Xie, L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition [Text] / L.Xie, et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 47. – P. 224004.
- [14] Kelly, P.J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications [Text] / P.J. Kelly, R.D. Arnell // *Vacuum*. – 2000. – Vol. 56. – P. 159–172.
- [15] Radev, I. Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for PEMFC cathodes / Radev I. [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 7730–7735.
- [16] Hirano, S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes [Text] / S. Hirano, J. Kim, S. Srinivasan // *Electrochim. Acta*. – 1997. – Vol. 42. – P. 1587–1593.
- [17] Kim, H.-T. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell [Text] / Kim H.-T., Lee J.-K., Kim J. // *J. of Power Sources*. – 2008. – Vol. 180. – P. 191–194.
- [18] Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells [Text] / A.A. Fedotov [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – P. 8568–8574.
- [19] Fedotov, A.A. Characterization of carbon-supported platinum nano-particles synthesized using magnetron sputtering for application in PEM electrochemical systems [Text] / A.A Fedotov [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – P. 426–430.
- [20] Федотов, А.А. Метод синтеза наноструктурных электрокатализаторов, основанный на магнетронно-ионном распылении [Текст] / А.А. Федотов [и др.] // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53. – С. 803–809.
- [21] Alexeeva, O.K. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis [Text] / O.K. Alexeeva, V.N. Fateev // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 3373–3386.
- [22] Alexeeva, O. Preparation of hydride-forming intermetallic films [Text] / O. Alexeeva, A. Chistov, V. Sumarokov // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1995. – Vol. 20. – P. 397–399.
- [23] Alexeeva, O.K. Interaction of magnetron sputtered PrNi<sub>5</sub> films with hydrogen [Text] / O. Alexeeva, A. Chistov, V. Sumarokov // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1996. – Vol. 21. – P. 1001–1003.
- [24] Alexeeva, O.K. Interaction of hydrogen sulfide with Ni-Al protective coatings prepared by vacuum deposition [Text] / O.K. Alexeeva [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1999. – Vol. 24. – P. 235–239.
- [25] Alexeeva, O.K. Creation of hydrogen - selective tubular composite membranes based on Pd-alloys: I. Improvement of ceramic support with Ni layer deposition // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, T.N. Veziroglu et al. (eds.), New York, Springer, 2007, pp. 95–103.
- [26] Алексеева, О.К. Характеристики нанесенного ленточного катализатора с активным слоем никеля Ренея [Текст] / О.К.Алексеева и [др.] // *Кинетика и катализ*. – 1987. – Т. 28. – С. 240–243.
- [27] Alexeeva O.K., Modified hydrogen sulfide adsorbents-catalysts [Text] / O.K. Alexeeva // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 1994. – Vol. 19. – P. 693–696.
- [28] Giannuzzi, L.A. Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice [Text] / L.A.Giannuzzi, F.A. Stevie. – Springer Press., 2005. – 357 p.
- [29] Shemukhin, A.A. Investigation of transmission of 1.7-MeV He<sup>+</sup> beams through porous alumina membranes



[Text] / A.A.Shemukhin, E.N. Muratova // Technical Physics Letters. – 2014. – Vol. 40. – Iss. 3. – P. 219–221.

[30] Shemukhin, A.A. Defect formation and recrystallization in the silicon on sapphire films under Si<sup>+</sup> irradiation [Text] /A.A. Shemukhin [et al.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect B. – 2015. – Vol. 354. – P. 274–276.

### References

[1] Eladeb B. Electrochemical extraction of oxygen using PEM electrolysis technologies technologies. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 2012;2(4):211–221.

[2] Discovery research group, The volume of the oxygen market in Russia in 2016 amounted to 17,288.3 thousand tons, which is equivalent to \$ 2,373.2 million (Об'єм ринка кислорода в Росії в 2016 г. становив 17 288,3 тис. т, що еквівалентно \$ 2 373,2 млн) Available on: <https://marketing.rbc.ru/articles/9925/> (in Russ.).

[3] GRASYS Production. Oxygen plants and stations (GRASYS Produktsiya. Kislородnye ustanovki i stantsii) Available on: <http://www.grasys.ru/products/gas/kislородnye-ustanovki/> (in Russ.).

[4] Voloshchenko G.N. Electrochemical module for solid electrolyte oxygen pump (Elektrokhimicheskii modul' dlya tverdoelektrolitnogo kislородnogo nasosa) Patent RU 133653 U1 H01M8/00 H01M8/12 20.10.2013 (in Russ.).

[5] Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Journal of Power Sources*, 2008;177(2):281–285.

[6] Voloshchenko G.N. Computer program: Model of the atmosphere conditioning system of the mobile device (Programma dlya EVM: Model' sistemy konditsionirovaniya atmosfery mobil'nogo apparata). Patent RU 2016613524 20.04.2016 (in Russ.).

[7] Carolan M.F., Dyer P.N., E. Minford, Russek S. L., Wilson M. A., Taylor D. M., Henderson B.T. Series planar construction for solid electrolyte oxygen pump. Patent EP 0682379 USA, IPC1-7 B01D53/32; C25B1/02; C25B9/00; C25B9/06; C25B9/08; C25B9/18; G01N27/41; G01N27/419; H01M8/02; H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24; заявитель и патентообладатель Air products and chemicals, inc – № 19950106935; опубл. 15.11.95. Бюл. № 95/46.

[8] Grigoriev S.A., I. Baranov, P. Millet, Z. Li, V. Fateev. Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. *International journal of hydrogen energy*, 2009;34:4968–4973.

[9] Grigoriev S.A., Kalinnikov A.A. Mathematical modeling and experimental study of the performance of PEM water electrolysis cell with different loadings of platinum metals in electrocatalytic layers. *International journal of hydrogen energy*, 2017;42:1590–1597.

[10] Huth A., Schaar B., Oekermann T. A proton pump concept for the investigation of proton transport and anode kinetics in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2009;54:P.2774–2780.

[11] Barbir F., Görgün H. Electrochemical hydrogen pump for recirculation of hydrogen in a fuel cell stack. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007;37(3):359–365.

[12] Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface & Coatings Technology*, 2010;204:1661–1684.

[13] Xie L., Brault P., Bauchire J.-M., Thomann A.-L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014;47:224004.

[14] Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 2000;56:159–172.

[15] Radev I., Topalov G., Lefterova E.D., Slavcheva E. Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for PEMFC cathodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012;37:7730–7735.

[16] Hirano S., Kim J., Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochim. Acta*, 1997;42:1587–1593.

[17] Kim H.-T., Lee J.-K., Kim J. Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell. *J. of Power Sources*, 2008;180:191–194.

[18] Fedotov A.A., Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nanoparticles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:8568–8574.

[19] Fedotov A.A., Grigoriev S.A., Lyutikova E.K., Millet P., Fateev V.N. Characterization of carbon-supported platinum nano-particles synthesized using magnetron sputtering for application in PEM electrochemical systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38:426–430.

[20] Fedotov A.A. The method of synthesis of nanostructured electrocatalysts, based on magnetron-ion sputtering (Metod sinteza nanostrukturnykh elektrokatalizatorov, osnovannyi na magnetronno-ionnom raspylenii). *Kinetika i kataliz*, 2012;53:803–809 (in Russ.).

[21] Alexeeva O.K., Fateev V.N. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016;41:3373–3386.

[22] Alexeeva O., Chistov A., Sumarokov V. Preparation of hydride-forming intermetallic films. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1995;20:397–399.

[23] Alexeeva O.K., Chistov A., Sumarokov V. Interaction of magnetron sputtered PrNi<sub>5</sub> films with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996;21:1001–1003.

[24] Alexeeva O.K., Shapir B.L., Sumarokov V.N., Vinogradova E.A. Interaction of hydrogen sulfide with Ni-Al protective coatings prepared by vacuum deposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999;24:235–239.

[25] Alexeeva O.K. Creation of hydrogen-selective tubular composite membranes based on Pd-alloys: I. Improvement of ceramic support with Ni layer deposi-



tion. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, T.N. Veziroglu et al. (eds.), New York, Springer, 2007, pp. 95–103.

[26] Alekseeva O.K. Characteristics of the deposited tape catalyst with an active layer of Raney nickel (Kharakteristiki nanesennogo lentochного katalizatora s aktivnym sloem nikelya Reneya. *Kinetika i kataliz*, 1987;28:240–243 (in Russ.).

[27] Alexeeva O.K. Modified hydrogen sulfide adsorbents-catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1994;19:693–696.

[28] Giannuzzi L.A., Stevie F.A. Introduction to Fo-

cused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice. Springer Press. 2005.

[29] Shemukhin A.A., Muratova E.N. Investigation of transmission of 1.7-MeV He<sup>+</sup> beams through porous alumina membranes. *Technical Physics Letters*, 2014;40(3):219–221.

[30] Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Balakshin Yu.V., Chernysh V.S. Defect formation and recrystallization in the silicon on sapphire films under Si<sup>+</sup> irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 2015;354:274–276.

Транслитерация по BSI



### Межотраслевая конференция по вопросу применения композитов



18 октября 2017 г. в Москве в рамках реализации основного мероприятия «Развитие производства композиционных материалов (композитов) и изделий из них» государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» по заказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации Союз производителей композитов совместно с UMATEX Group (ГК «Росатом») проводит Межотраслевую конференцию по вопросу применения композитов и изделий из них в транспортной инфраструктуре, строительной индустрии и ЖКХ.

**Основной задачей** проведения конференции является формирование системы стимулирования спроса на технически и экономически эффективную продукцию композитной отрасли в транспортной инфраструктуре, строительной индустрии и ЖКХ и обмен опытом по ее внедрению и применению в данных секторах экономики.

Согласно международной статистике, объем **мирового рынка композитов** в 2016 году составил более 82 млрд долл. США в стоимостном выражении и около 11 млн тонн в натуральном выражении. Основными потребителями продукции из композитов в мире являются строительная индустрия (включая трубы и емкости) ~ 33 %, транспортное машиностроение ~ 28 %, энергетика и электроника, включая ветроэнергетику ~ 23 %.

Объем **российского рынка композитов** в 2016 г., увеличился в 4,5 раза относительно 2011 года и вырос на 20 % относительно 2015 г. Однако доля России в общемировом объеме производства в стоимостном выражении по-прежнему незначительна и составляет не более 1 %. Это обусловлено в первую очередь недостаточным спросом на отечественную технически и экономически эффективную продукцию отрасли в приоритетных секторах экономики России, являющихся основными ее потребителями, таких как: строительная индустрия, ЖКХ, нефте- и газодобыча, энергетика и электроника, цветная металлургия, химия и нефтехимия, транспортное машиностроение.

**Полимерные композиты**, изделия и конструкции из них давно нашли широкое применение в мировой строительной индустрии. Более 30 % от всего мирового объема изделий из полимерных композитов используется именно в стройиндустрии, а это около 4 млн тонн. Исполнительный директор Союза производителей композитов **Сергей Ветохин** отмечает, что по разным оценкам, потребление полимерных композитов в отечественной строительной отрасли составляет не более 2 % от аналогичного общемирового объема: «Это лишь капля в море. Наша задача такое соотношение кардинально поменять с учетом того, что композиты доказали свою эффективность при строительстве и реконструкции зданий и сооружений практически любого назначения».

В работе конференции примут участие представители компаний — потенциальных потребителей изделий из полимерных композитных материалов в транспортной инфраструктуре, строительной индустрии и ЖКХ, представители федеральных и региональных органов исполнительной власти, представители российских компаний отрасли производства композитов и изделий из них.

Госкорпорация Росатом приглашает организации **композитной отрасли** и отраслей-потребителей принять участие в конференции, обсудить проблемы развития производства и применения композитов в транспортной инфраструктуре, строительной индустрии и ЖКХ, получить актуальную информацию и обменяться опытом.

Участие в конференции — **бесплатное**.

#### Источник:

Пресс-служба ХК «Композит», пресс-служба госкорпорации «Росатом»

<http://rusnanonet.ru/news/119650/>

