

УДК 544.478:537.533.9

В. В. Поплавский¹, В. Г. Матыс¹, И. П. Смягликов², С. О. Селифанов²¹Белорусский государственный технологический университет²Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси**ИОННО-ЛУЧЕВОЕ И ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В работе представлены результаты исследования микроструктуры, состава и коррозионных свойств поверхности нержавеющей стали с покрытиями на основе хрома, получаемыми двумя методами вакуумного осаждения – ионно-ассистируемым и ионно-плазменным. Покрытия формировались с целью достижения коррозионной устойчивости изготовленных из нержавеющей стали токовых коллекторов топливных элементов с мембранным полимерным электролитом.

Ионно-лучевое формирование поверхностных слоев с применением технологии ионно-ассистируемого осаждения (IBAD) осуществлялось осаждением хрома, а также поочередно хрома и олова из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла. Ионно-плазменное формирование покрытий проведено осаждением из катодно-дуговой эрозивной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде реакционноспособных газов: азота – для получения покрытий нитрида хрома и углерод-кислородсодержащего газа – для получения покрытий из оксикарбида хрома.

Установлено, что слои, сформированные методом IBAD, повторяют морфологию поверхности подложки; их толщина составляет ~100 нм. Микроструктура хромсодержащих покрытий, получаемых ионно-плазменным осаждением, зависит от рода покрытия; толщина покрытий составляет ~2 мкм. В состав формируемых поверхностных слоев входят атомы осаждаемых металлов, углерода, кислорода, азота и компонентов стальной подложки. Коррозионная стойкость модифицированной поверхности в условиях работы топливного элемента с мембранным полимерным электролитом Nafion зависит от состава поверхностного слоя и метода его формирования.

Ключевые слова: топливные элементы, токовые коллекторы, нержавеющая сталь, хромсодержащие защитные покрытия, ионно-ассистируемое осаждение, ионно-плазменное осаждение, коррозионные свойства.

V. V. Poplavsky¹, V. G. Matys¹, I. P. Smyaglikov², S. O. Selifanov²¹Belarusian State Technological University²Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus**ION-BEAM AND ION-PLASMA MODIFICATION OF THE SURFACE OF CURRENT COLLECTORS FOR FUEL CELLS**

The article presents the results of the study of the microstructure, composition and corrosion properties of stainless steel with coatings based on chromium, obtained by the methods of vacuum deposition: ion-beam assisted deposition (IBAD) and ion-plasma. The goal of coatings formation is to achieve the corrosion resistance of stainless steel current collectors of fuel cells with a polymer membrane electrolyte.

The ion-beam formation of surface layers using the technology of IBAD was carried out by precipitation of chromium, or chromium and tin alternately from the plasma vacuum arc discharge mode, in which accelerated ions of deposited metal are used as assisting deposition process. Ion plasma coating formation is carried out by the deposition from a cathode arc plasma erosion generated with a cathode arc source of chromium in an environment of reactive gases: nitrogen – to obtain a coating of chromium nitride, and carbon-oxygen-containing gas – for producing coatings of chromium oxycarbide.

It was found that the layers formed by IBAD, repeated surface morphology of the substrate; their thickness is not greater than 100 nm. The microstructure of chromium coatings obtained by ion-plasma deposition depends on the type of coating; the thickness of coatings is ~2 μm. The composition of the surface layers formed by IBAD technique includes atoms of deposited metals, carbon, oxygen, nitrogen and components of the steel substrate. The corrosion resistance of the modified surface in the operating conditions of the fuel cell with a polymer membrane electrolyte Nafion depends on the composition of the surface layer and the method of its formation.

Key words: fuel cells, current collectors, stainless steel, chromium contained protective coatings, ion beam assisted deposition, ion-plasma sprayed coatings, corrosion properties.

Введение. Перспективы развития альтернативной водородной энергетики предполагают производство водорода, его хранение, распределение и использование для выработки электрической энергии с применением топливных элементов. Топливные элементы вырабатывают электроэнергию за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне; топливо и окислитель раздельно и непрерывно подводятся к электрохимической ячейке и реагируют на двух электродах. В топливном элементе химическая энергия топлива превращается непосредственно в электроэнергию. Наиболее перспективными для широкого применения на транспорте и в стационарных установках небольшого размера являются низкотемпературные топливные элементы с полимерными мембранными электролитами. Основное препятствие на пути их широкомасштабного использования – пока еще высокая стоимость по сравнению с традиционными устройствами, вырабатывающими электроэнергию. Наиболее разработаны водородные топливные элементы. В последнее время интенсивно ведутся исследования по созданию топливных элементов с прямым окислением органических спиртов (метанола и этанола) (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells; DEFC – Direct Ethanol Fuel Cells). Применение органических топлив вместо водорода позволяет снять проблему получения водорода (ионы H^+ образуются в процессе электрохимического окисления топлива), его очистки, хранения и распределения, упростить систему подачи топлива, а также характеризуется более высокой объемной плотностью выделяемой энергии.

Основными компонентами топливного элемента являются [1]:

- мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей мембраны (электролита) и контактирующих с ней каталитических и диффузионных слоев из пористых металлических или специальных углеродных материалов с развитой поверхностью, через которые осуществляются подвод топлива и окислителя, токосъем, а также отвод продуктов электрохимической реакции;

- токовые коллекторы – электроды с каналами для подачи топлива в анодное пространство и окислителя в катодное.

В низкотемпературных топливных элементах, в основе принципа действия которых лежат электрохимические процессы окисления водорода, метанола и этанола, в качестве электролита используется полимерная ионообменная мембрана [1]. Нами в качестве электролита взята мембрана DuPont™ Nafion® N 115. Материал мембраны Nafion представляет собой фторуг-

леродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой катионами [2]. В условиях работы топливного элемента рабочие поверхности токовых коллекторов, контактирующие с мембранно-электродным блоком, подвержены электрохимической коррозии вследствие достаточно высокой агрессивности среды, содержащей анионы SO_4^- и F^- .

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения защитных слоев на поверхности токовых коллекторов из нержавеющей стали с применением вакуумного осаждения хрома.

Основная часть. Хромсодержащие покрытия на образцах нержавеющей стали 12Х18Н9Т и токовых коллекторах, изготовленных из нее, получены двумя методами вакуумного осаждения – ионно-ассистируемым и ионно-плазменным.

Формирование поверхностных слоев на основе технологии ионно-ассистируемого осаждения (IBAD – ion-beam assisted deposition) осуществлялось осаждением хрома, а также поочередно хрома и олова из плазмы вакуумного электродугового разряда в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ионы осаждаемого металла. Предварительная подготовка подложек включала механическую полировку подложек с применением абразивной полировальной пасты «Полихим-ЭКО-ГОИ» ППМК-ЛР, промывку и обезжиривание в этаноле. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными ионами того же металла осуществлялись на экспериментальной установке из нейтральной фракции пара и ионизированной фракции плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника соответственно. Частота следования импульсов разряда составляла 50 Гц. Ускорение ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 10 кВ. В качестве источника ускоряющего напряжения использовался высоковольтный блок питания SH-0105/–20 кВ. Давление в рабочей камере экспериментальной установки находилось на уровне $\sim 10^{-2}$ Па.

Ионно-плазменное формирование покрытий проводилось с применением установки УРМЗ.279.070 осаждением из катодно-дуговой эрозионной плазмы, генерируемой дуговым источником с катодом из хрома, в среде реакционноспособных газов: азота – для получения покрытий нитрида хрома и углерод-кислород-содержащего газа – для получения покрытий из оксикарида хрома. Предварительная очистка подложек выполнялась в ультразвуковой ванне в растворе технического моющего средства

Деталан 20А, в деионизованной воде и изопропиловом спирте. После загрузки подложек рабочая камера установки вакуумировалась до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем поверхность подложек подвергалась ионной чистке с использованием ионного источника «Радикал» при давлении аргона около $2 \cdot 10^{-1}$ Па и подаче на них отрицательного потенциала смещения до 1000 В. После ионной обработки на подложки наносился подслои хрома при силе тока дуги 75 А и напряжении смещения -100 В. Затем в атмосфере азота либо углекислого газа при заданных значениях давления газа, силы тока дуги и напряжения смещения на подложках формировалось покрытие нитрида либо оксикарида хрома. Время формирования покрытий в обоих случаях не превышало 60 мин. Осаждение подслоя хрома, а также покрытий осуществлялось при планетарном вращении подложек.

Микроструктура и состав исследуемых покрытий анализировались методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с применением микроскопа JSM-5610LV, литий-кремниевое спектрометра EDX JED-2201 (JEOL), микроскопа LEO 1455 VP и кремний-дрейфового спектрометра AZtec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Энергия электронов, сканирующих исследуемую поверхность, составляла при этом 20 кэВ. Состав формируемых слоев исследовался также методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He с использованием ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). Энергия анализирующих ионов составляла 1,2 МэВ, угол рассеяния -170° .

Испытания покрытий на коррозионную устойчивость осуществлялись электрохимическим методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве коррозионной среды применялся раствор $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-6} \text{ M HF}$. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl), противоэлектродом – платиновая проволока. Измерения проводились при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ с использованием потенциостата IPC Pro MF с программным обеспечением IPC2000. Для поддержания рабочей температуры применялся жидкостный термостат U2. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с . Условия коррозионных испытаний (состав раствора и температура) обусловлены целью формирования покрытий и моделируют условия работы токовых коллекторов топливных элементов прямого окисления метанола и этанола с полимерным мембранным электролитом в виде ионообменной мембраны Nafion.

Исследование слоев, получаемых ионно-ассистируемым осаждением хрома, а также хрома и олова, методами электронно-зондового микроанализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния показывает, что в их состав входят атомы осаждаемых металлов, материала подложки, а также примесей кислорода и углерода. Электронно-зондовый анализ распределения осажденных металлов, металлов, входящих в состав стали, углерода и кислорода свидетельствует о том, что атомы элементов в составе слоя распределены по поверхности практически равномерно. Кроме того, имеются кластеры осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрометров, наличие которых обусловлено осаждением капель металла из электродугового ионного источника. По данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния толщина слоев составляет $\sim 30\text{--}100 \text{ нм}$; интегральное содержание атомов осаждаемых металлов на поверхности находится в пределах $\sim 10^{16}\text{--}10^{17} \text{ см}^{-2}$. Морфология слоев воспроизводит микроструктуру самой подложки (рис. 1).

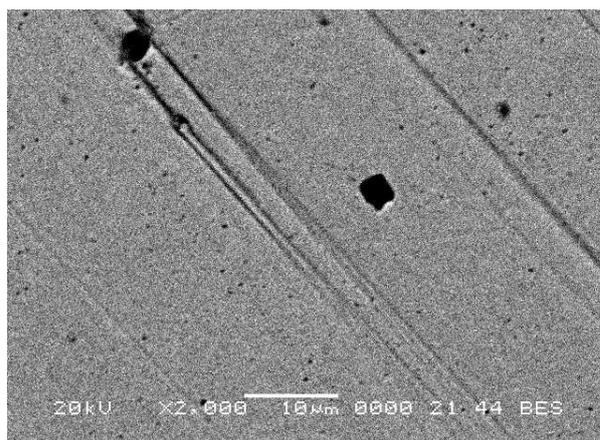


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поверхностного слоя, сформированного на стали ионно-ассистируемым осаждением хрома

В то же время микроструктура покрытий, получаемых ионно-плазменным осаждением, зависит от состава покрытия и существенно различается для нитридных (рис. 2) и оксикаридных (рис. 3) слоев. Толщина покрытий составляет $\sim 2 \text{ мкм}$.

В табл. 1 представлены результаты электронно-зондового анализа состава поверхности образцов стали 12X18H9T с покрытиями, полученными ионно-плазменным осаждением нитрида хрома (сталь/CrN) и оксикарида хрома (сталь/CrCO). Наряду с эмиссией характеристического рентгеновского K_α -излучения атомов компонентов самих покрытий в спектрах имеются спектральные линии излучения атомов стальной подложки.

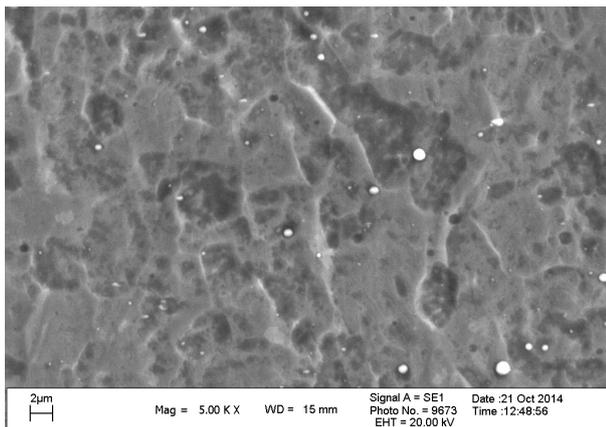


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок покрытия, сформированного на стали ионно-плазменным осаждением нитрида хрома

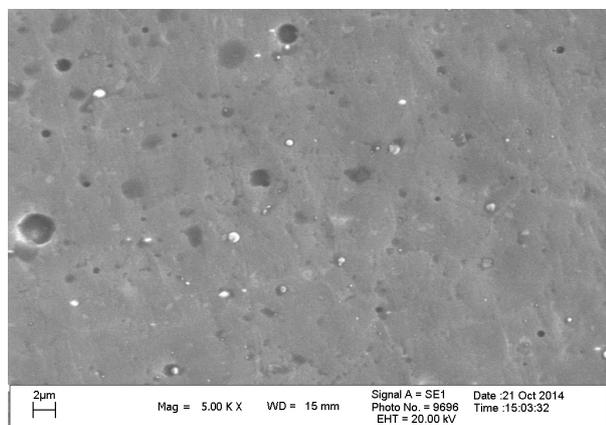


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок покрытия, сформированного на стали ионно-плазменным осаждением оксикарида хрома

Таблица 1
Элементный состав поверхности образцов стали с ионно-плазменными покрытиями

Элемент	Содержание, ат. %	
	сталь/CrN	сталь/CrCO
C	—	35,67
N	35,25	—
O	—	32,83
Si	0,26	—
Ti	3,44	1,62
Cr	49,58	23,53
Fe	10,24	5,65
Ni	1,23	0,71

Результаты коррозионных испытаний исследуемых материалов представлены в виде поляризационных кривых на рис. 4.

В табл. 2 приведены средние значения коррозионных потенциалов и плотностей токов коррозии, полученные при обработке результатов трех последовательных циклов поляризационных измерений для каждого образца.

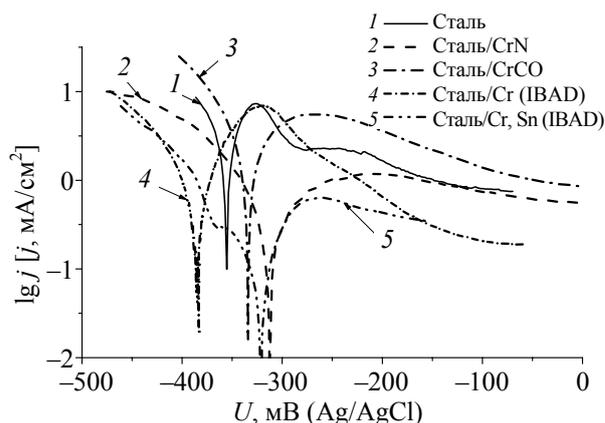


Рис. 4. Поляризационные кривые в растворе 1 М H₂SO₄ + 2 · 10⁻⁶ М HF стальных образцов без покрытия (1) и с покрытиями, сформированными ионно-плазменным осаждением нитрида хрома (2), оксикарида хрома (3) и ионно-ассистируемым осаждением хрома (4) и хрома с оловом (5)

Таблица 2
Значения коррозионных потенциалов и плотностей токов коррозии исследуемых материалов в растворе 1 М H₂SO₄ + 2 · 10⁻⁶ М HF

Материал	U _{сопг} , мВ	j _{сопг} , мА/см ²
Сталь	-360	~1,5
Сталь/CrN	-340	~0,5
Сталь/CrCO	-360	~1,0
Сталь/Cr (IBAD)	-380	~0,5
Сталь/Cr, Sn (IBAD)	-320	~0,05

Значения коррозионных потенциалов U_{сопг} исследованных материалов лежат в интервале от -380 до -320 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Потенциал коррозии представляет собой некоторый компромиссный потенциал, находящийся между значениями потенциала реакции разряда-ионизации водорода и потенциала реакции разряда-ионизации металлов, входящих в состав поверхности электрода.

Значения плотности тока коррозии j_{сопг} образцов с покрытиями оказываются ниже значения, характерного для исходного материала 12Х18Н9Т. Коррозионная стойкость стали с покрытиями, сформированными как ионно-плазменным (образцы сталь/CrN и сталь/CrCO), так и ионно-ассистируемым (сталь/Cr (IBAD)) осаждением, увеличивается в несколько раз. Значительное (более чем на два порядка) повышение коррозионной устойчивости стали имеет место после ионно-ассистируемого осаждения хрома и олова (образец сталь/Cr, Sn (IBAD)).

Заключение. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения вакуумных методов осаждения покрытий для повышения коррозионной устойчивости

изделий из нержавеющей стали при их эксплуатации в сильно агрессивной фторсодержащей среде при температуре 70–80°C и, в частности, токовых коллекторов топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.

Ионно-ассистированное осаждение металлов обеспечивает формирование наноразмерных многокомпонентных слоев и отличается одностадийностью. Ионно-плазменный метод поз-

воляет получать более толстые покрытия, что должно положительно сказываться на ресурсе при эксплуатации токовых коллекторов с такими покрытиями.

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергобезопасность, энергоэффективность и энергосбережение, атомная энергетика».

Литература

1. Basu S. Fuel cell systems [Электронный ресурс]. 2013. URL: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf> (дата обращения: 14.04.2013).

2. DuPont™ Nafion® [Электронный ресурс]. 2015. URL: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/dfc301.pdf (дата обращения: 01.03.2015).

References

1. Basu S. Fuel cell systems. Available at: <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf> (accessed 14.04.2013).

2. DuPont™ Nafion®. Available at: http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/dfc301.pdf (accessed 01.03.2015).

Информация об авторах

Поплавский Василий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vasily.poplav@tut.by

Матыс Владимир Генрихович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vmatys@belstu.by

Смягликов Игорь Петрович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией физики плазменных процессов. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: ips.imaf@gmail.com

Селифанов Сергей Олегович – старший научный сотрудник лаборатории физики плазменных процессов. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: selif@gmail.com

Information about the authors

Poplavsky Vasily Vladimirovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vasily.poplav@tut.by

Matys Vladimir Genrihovich – Ph. D. (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Industry and Materials of Electronic Engineering, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatys@belstu.by

Smyaglikov Igor Petrovich – Ph. D. (Engineering), Head of Laboratory, Plasma Physics Laboratory. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ips.imaf@gmail.com

Selifanov Sergey Olegovich – Senior Researcher, Plasma Physics Laboratory. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: selif@gmail.com

Поступила 02.03.2015