

УДК 544.654.2

ДЕГРАДАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНТАКТЕ С ИНТЕРКОННЕКТОРАМИ ДЛЯ ТОТЭ

А.А. Солодянкин^{1*}, М.В. Ерпалов

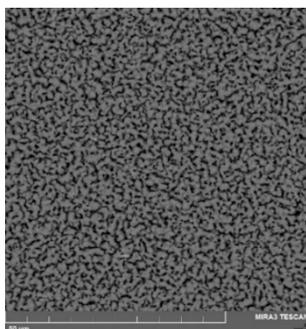
¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: mindfy@mail.ru

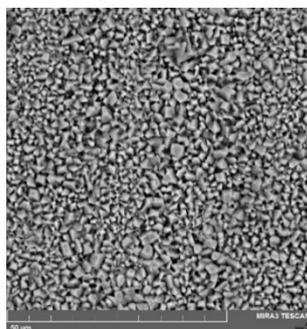
Одной из основных причин недостаточно длительного срока службы твердооксидных топливных элементов является взаимодействие летучих соединений хрома, испаряющихся из стали-интерконнектора, с функциональными материалами стека. Данную проблему можно решить путем формирования на поверхности стали защитного покрытия либо за счет применения в качестве интерконнекторов никельсодержащих сплавов, в состав которых не входит хром[1, 2].

В данной работе были предложены покрытия для ферритных нержавеющей сталей Crofer 22 APU и 08X17T и никельсодержащего сплава 47НД и проведена оценка эффективности их использования для защиты интерконнекторов твердооксидных топливных элементов. Выбор составов защитных покрытий был основан на обзоре литературы, а также на термодинамических расчетах, проведенных с помощью базы данных программы HSC Chemistry 9. Покрытие на сталь Crofer22 APU наносили методом dipcoating, на сталь 08X17T – электрофоретическим осаждением, на сплав 47НД – электроосаждением.

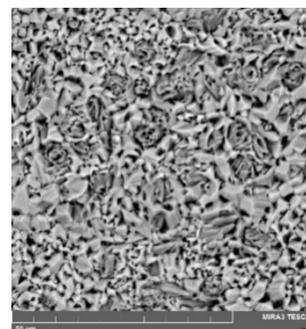
Исследование микроструктуры и химического состава покрытий, полученных различными методами, проводили с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с детектором для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхности образцов сплавов с защитным покрытием после термообработки. Видно, что сформированные защитные покрытия достаточно плотные и равномерные.



а

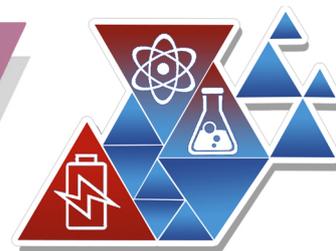


б



в

Рисунок 1. Микрофотографии поверхности образцов сплавов с защитным покрытием после термообработки: **а** – Crofer 22 APU, **б** – 08X17T, **в** – 47НД



Результаты энергодисперсионного спектрального микроанализа поверхности образцов сплавов с защитным покрытием после термообработки приведены в таблице 1. Основными компонентами покрытия являются Mn и Co. Рентгенофазовый анализ в геометрии скользящего пучка показал, что основной фазой для Crofer 22 APU и 08X17T с покрытием является $MnCo_2O_4$, а для 47НД с покрытием – $CoMn_2O_4$.

Таблица 1. Химический состав защитных покрытий после термообработки

Сплав	Элемент, % ат.							
	O	Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Ti
Crofer 22 APU	55,33	7,99	1,27	11,24	24,05	-	0,12	-
08X17T	56,28	9,78	2,32	8,78	15,14	1,78	0,13	5,79
47НД	53,39	-	34,73	5,08	3,02	1,80	1,98	-

Измерение удельного сопротивления образцов сплавов проводили двухзондовым методом с использованием цифрового омметра Hioki RM3545-02 (Hioki, Япония) при температуре 850 °С в воздушной атмосфере. На рисунке 2 показаны графики зависимости сопротивления, отнесенного к единице поверхности (ASR), сплавов без покрытия и с покрытиями от времени.

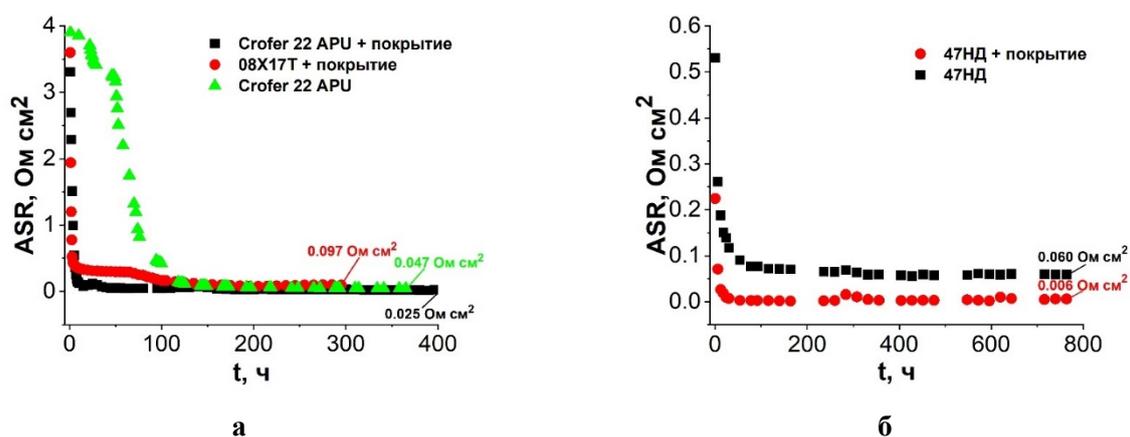
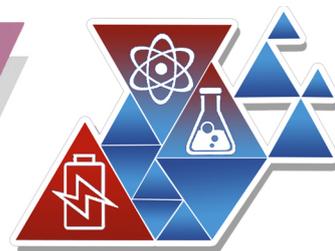


Рисунок 2. Зависимость ASR образцов сплавов без покрытия и с покрытием от времени: **а** – Crofer 22 APU и 08X17T, **б** – 47НД

На графике изменения ASR образца стали Crofer 22 APU с защитным покрытием наблюдается тенденция к более резкому снижению сопротивления на начальном этапе выдержки, по сравнению с образцом стали Crofer 22 APU без покрытия.



Кроме того, наличие защитного покрытия снижает ASR стали Crofer 22 APU: сопротивление Crofer 22 APU без покрытия составляет $0,047 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (после 365 ч выдержки), сопротивление Crofer 22 APU с покрытием – $0,025 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (после 396 ч выдержки). Величина ASR стали 08X17T с покрытием после 295 ч составляет $0,097 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. На графике изменения ASR образцов сплава 47НД видно, что при наличии защитного покрытия величина удельного сопротивления ниже в 10 раз: после 765 ч выдержки сопротивление 47НД без покрытия составляет $0,060 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, сопротивление 47НД с покрытием – $0,006 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

Электрохимические характеристики образцов сталей в контакте с ячейками O_2 , $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta} \mid \text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} \text{ Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} \mid \text{Pt}, \text{O}_2$ изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса с помощью потенциостата-гальваностата VersaSTAT 4 (AMETEK Scientific Instruments, США) при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере без поляризации, а также в условиях катодной и анодной поляризации (плотность тока $0,5 \text{ А}/\text{см}^2$). Зависимости поляризационного сопротивления R_η ячеек с хромсодержащими интерконнекторами от времени представлены на рисунке 3. Начальные значения R_η независимо от материала интерконнектора находятся в диапазоне $0,20\text{--}0,30 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; затем R_η монотонно возрастают со временем. После 1152 ч R_η для Pt составляет $0,50 \pm 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, для Crofer 22 APU с покрытием – $0,56 \pm 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; для 08X17T с покрытием – $0,59 \pm 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, для Crofer 22 APU без покрытия – $0,73 \pm 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Данные, полученные для ячеек с Crofer 22 APU и 08X17T с покрытиями под анодной поляризацией, сопоставимы с данными, полученными без поляризации: после 1080 ч поляризационное сопротивление составляет $\approx 0,60 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. При этом, катодная поляризация ускоряет рост поляризационного сопротивления: после 1080 ч поляризационное сопротивление ячейки с Crofer 22 APU с покрытием составляет $1,00 \pm 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, ячейки с 08X17T с покрытием – $0,96 \pm 0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

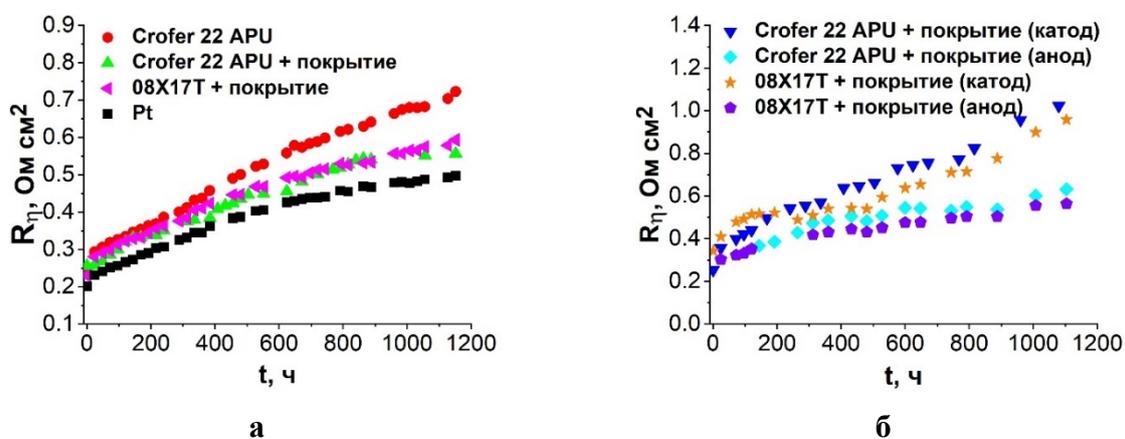
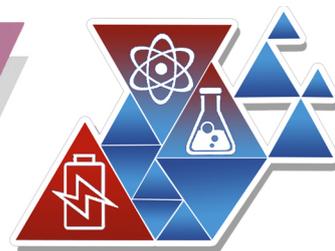


Рисунок 3. Зависимости R_η различных ячеек от времени при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере без поляризации (а) и под поляризацией (б).



На рисунке 4 приведен график сравнения поведения ячеек с Crofer 22 APU с покрытием и 47НД с покрытием под катодной и анодной поляризацией. Видно, что при анодной поляризации ячейки с обоими сплавами ведут себя одинаково, показывая незначительный рост поляризационного сопротивления со временем. При этом, под катодной поляризацией для ячейки с 47НД увеличения R_{η} не наблюдается, в отличие от ячейки с Crofer 22 APU.

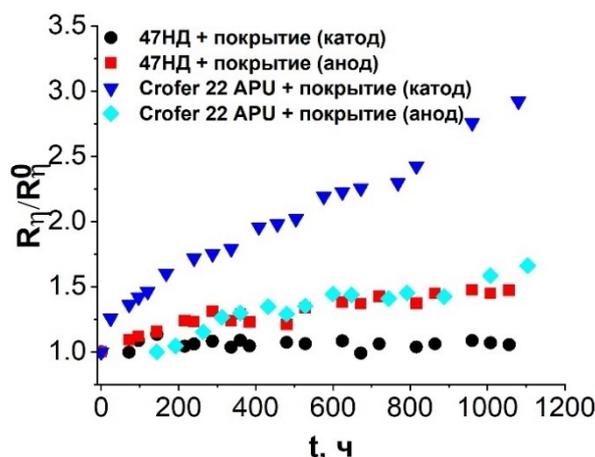
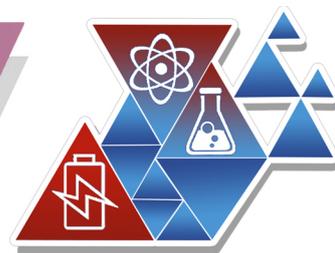


Рисунок 4. Зависимости R_{η} ячеек с Crofer 22 APU с покрытием и 47НД с покрытием при 850 °С в воздушной атмосфере под поляризацией

Химический состав ячеек после длительных испытаний анализировали методом волнодисперсионного рентгеновского спектрального микроанализа с использованием электронно-зондового микроанализатора Cameca SX100 (САМЕСА, Франция). Обнаружено, что знак поляризации влияет на направление распределения хрома в электродном материале: в отсутствие поляризации и под катодной поляризацией хром преимущественно осаждается на границе раздела функциональный электродный слой – электролит, под анодной поляризацией – на границе раздела интерконнектор – коллекторный электродный слой.

Установлено, что в ячейках, находившихся в контакте со сталями без защитного покрытия, с увеличением времени выдержки количество хрома увеличивается. При наличии защитного покрытия хром практически не проникает в электродный материал в условиях работы без поляризации и под анодной поляризацией. Под катодной поляризацией значительное отравление хромом наблюдается и в ячейках с защитным покрытием.

Исходя из данных, полученных в рамках сравнения электрохимических характеристик ячеек и карт распределения хрома, можно сделать вывод, что защитные покрытия, разработанные для хромосодержащих сталей, эффективны при ра-



без поляризации и под анодной поляризацией. При этом, сплав 47НД с защитным покрытием может использоваться в условиях как анодной, так и катодной поляризации.

Список литературы

1. *Fergus J.W.* // Mater. Sci. Eng., A. 2005. V. 397. P. 271–283.
2. *Jiang S.P., Chen X.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 505–531.