

**О. СОФРОНКОВ¹, В. КАЛІНЧАК², М. ВАСИЛЬЄВА¹, В. КОСТИК¹,
С. ГАЙДА¹**

**КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ ПРЕСОВАНОГО ЛЕГОВАНОГО НІКЕЛЕВОГО
ЕЛЕКТРОДА У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ПАЛИВНОМУ ЕЛЕМЕНТІ**

¹*Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, м. Одеса. E-mail: a_sofronkov@ukr.net*

²*Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, м. Одеса*

**O. SOFRONKOV¹, V. KALINCHAK², M. VASILYEVA¹, V. KOSTIK¹,
S. GAYDA¹**

**CORROSION RESISTANCE OF THE ALLOYED NICKEL PRESSED
ELECTRODES IN THE HIGH-TEMPERATURE FUEL CELLS**

¹*Odessa State Environmental University
15, Lvivska Str. Odessa, Ukraine. E-mail: a_sofronkov@ukr.net*

²*Odessa I.I. Mechnikov National University
2, Dvoryanskaya Str., Odessa, Ukraine*

ABSTRACT

In this work the following issues have been investigated via electron diffraction, thermographic, metallographic and chemical analyses: electrode alloying influence on corrosion resistance of oxygen electrode of a high-temperature fuel cell.

The research, conducted via the said methods, showed that corrosion of porous nickel electrode in the electrolyte of a high-temperature fuel cell has a complicated nature, characterized as follows:

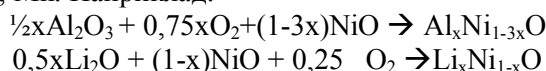
- in the first segment the porous film has considerable defects. Besides, a strong concentration of carbonates was detected in the defects,
- in the second segment an observable concentration of carbonates between parts of NiO was detected. However no carbonate was detected inside the particle at the boundary of gas/oxide,
- in the third segment the oxide film increases at the expenses of microporosity grow of the inner layer.

Проблема прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну є дуже актуальною. Використання високотемпературного паливного елемента в цьому плані є перспективним, оскільки не потребує при експлуатації застосування коштовних каталізаторів (благородних металів чи їх сплавів). Однак із підвищенням температури збільшується швидкість корозії електродів, які використовуються в елементі. Методами рентгенофазного, термографічного, електронографічного, металографічного та хімічного аналізів нами досліджений вплив легування на корозійну тривкість кисневого електрода високотемпературного паливного елемента. Електроди отримували пресуванням порошкоподібного нікелю (розміри частинок $\approx 1,0 \times 10^{-4}$ м) у спеціально сконструйованій прес-формі. Для рівномірного розподілу тиску по всій площі електрода (для виключення можливості виникнення текстур), використовували каучукову прокладку. Тиск пресування $p = 4,9 \times 10^6$ Н/м².

Електроди спікали упродовж 3-х годин за температури 873 К, товщина електродів після спікання складала $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ м. Поруватість визначали методом ртутної пірометрії [1]. Товщина оксидного шару за первинного окислення була розрахована нами з отриманої поруватості ($\mu r d = 10^{-1}$, де μ – масовий коефіцієнт поглинання, ρ – густина, d – товщина шару) [2]. Вона дуже близька до товщини оксидного шару, наведеної авторами [3] та $\sim (0,5 \dots 15,0) \times 10^{-6}$ м. На всіх етапах роботи з досліджуваних електродів виготовляли шліфи.

Легування здійснювали шляхом занурення електродів в 15% розчини (марки х.ч.) нітратів (Li, Ba, Al, Mn). Далі зразки знову прожарювали за температури 873 К.

Рентгенографічний аналіз (установка ДРОН-2, фільтрована FeK_{α}) показав, що в оксидній плівці NiO при первинному окисленні відбувається втілення з утворенням твердих розчинів ($NiO-M_nO_m$), де M – Li, Al, Mn. Наприклад:



Кількість втілених додатків визначали за формулою Вегарда [4, 5] для твердих розчинів.
 $a = pa_1 + (1-p)a_2$,

де a_1 і a_2 – параметри чистих компонентів, а p – атомна частка одного компонента. Ці величини становлять для: Li – 5 ат. %; Al – 0,4 ат. %; Mn – 7,5 ат. %

Оскільки радіуси Ni^{2+} та Mn^{2+} досить близькі (0,82 Å і 0,80 Å відповідно), відбувається значне втілення іонів (Mn) у кристалічну ґратку NiO. [6].

Зважені до та після легування електроди поміщали в електроліт високотемпературного паливного елемента [7], що має наступний склад: безводний карбонат літію – 30...35%, карбонат натрію – 30...35 %, діоксид титану – 6...8 %, кальцієве скло – 6...8 %, діоксид цирконію – 3...9 % та характеризується наступними параметрами: температура плавлення $T = (1048 \pm 5)$ К, густина $(2,17 \pm 0,15) \times 10^3$ кг/м³, в'язкість 5×10^5 Пуаз.

На першій стадії експериментів виготовлений електрод затискали у спеціальному тримачі та поміщали в електроліт високотемпературного паливного елемента на 20, 40, 60 та 80 годин. У другій серії експериментів через електрод, який знаходився у розплаві, пропускали суміш газів $O_2 + CO_2$ (33% : 67%), що пов'язано з реакціями, які протікають у високо температурному паливному елементі при окисненні газової суміші ($CO + H_2 + CO_2$) [8].

Під час газової корозії відбувається розчинення і перенос оксидів через розплав, тому вивчали розчинність NiO у дослідженому електроліті та наявність іонів Li^+ та Na^+ у дистильованій воді після відмивання зразків. На всіх досліджених зразках методом термографічного аналізу встановлено наявність чотирьох ділянок для легованих електродів, які ми схильні кваліфікувати наступним чином: I ділянка (20 год перебування в електроліті, приріст електрода – $0,5 \times 10^{-3}$ кг/см² – без легування; $0,2 \times 10^{-3}$ кг/см² – легування літієм) – інкубаційна стадія; II ділянка (40 год перебування в електроліті, приріст електрода – 12×10^{-3} кг/см² – без легування; $0,6 \times 10^{-3}$ кг/см² – легування літієм) – стадія пришвидшення газової корозії; III ділянка (приріст 15×10^{-3} кг/см² – без легування; 8×10^{-3} кг/см² – легування літієм) – лінійна ділянка і IV – горизонтальна ділянка.

Мікроскопічні дослідження показали, що на стадії I плівка оксиду порувата з суттєвими дефектами, причому в дефектах виявлена висока концентрація карбонатів. Для легованих зразків кількість дефектів значно менша. На ділянці II виявлена помітна концентрація карбонатів між великими частинками NiO, однак карбонати відсутні всередині частинок NiO на межі газ – оксид і для електродів схильних, і не схильних до легування. На ділянці III плівка оксиду збільшується за рахунок росту мікропоруватості внутрішнього шару, її структура аналогічна до структури на стадії II. На всіх нелегованих зразках на стадії IV відбувається відокремлення оксидної плівки від металевої основи, чого не спостерігається для легованих зразків. Крім того, для нелегованих зразків не спостерігалось жодного інкубаційного періоду. Маса зразка різко зростала і сягла максимуму до 80 год перебування в електроліті.

Електрографічні дослідження [9], частина з яких наведена на рис. 1, показали, що інтенсивність лінії [200] NiO до 40 год перебування в електроліті сягає максимуму, що означає утворення на поверхні нікелю оксидної плівки NiO. Ми вважаємо, що до цього часу товщина оксидної плівки досягає максимуму і дифузія Ni^{2+} через NiO стає неможливою. Очевидно, зменшення інтенсивності ліній [200] до 80 год перебування в електроліті пов'язано з утворенням сполуки $LiNiO_2$ чи інших розчинних сполук нікелю.

Втілений літій проявляє захисні властивості завдяки тому, що іонні радіуси досить близькі: $R_{Li^+} = 0,69 \text{ Å}$; $R_{Ni^{2+}} = 0,72 \text{ Å}$ [12]. Відомо про зростання електропровідності оксиду нікелю (II) при втіленні Li^+ у ґратку NiO [10, 11]. Закономірно, що і в нашому випадку при впровадженні Li_2O кількість вакансій іонів Ni^{2+} знижується, що викликає утруднення дифузії газу через оксидну плівку [13].

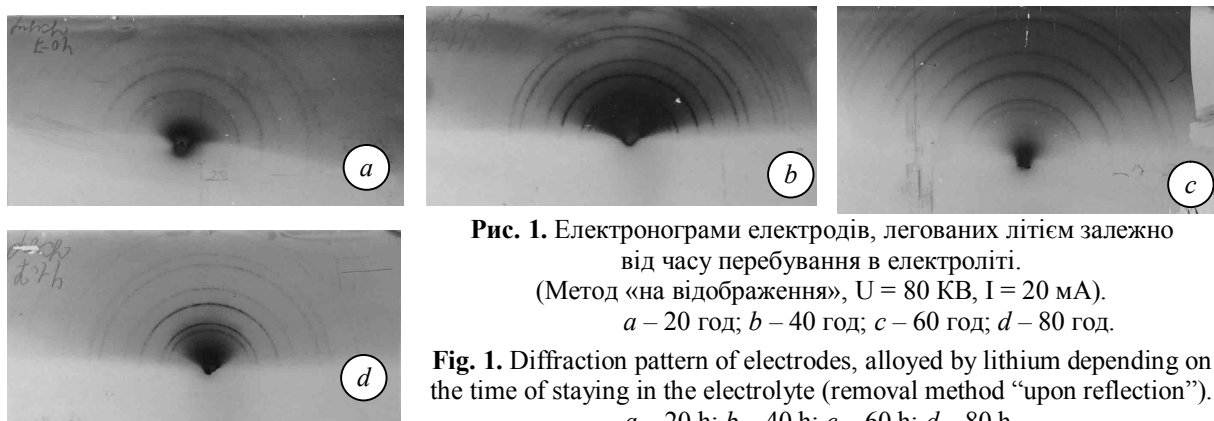


Рис. 1. Электронограммы электродов, легированных литием в зависимости от времени пребывания в электролите.

(Метод «на відображення», $U = 80$ кВ, $I = 20$ мА).

$a - 20$ год; $b - 40$ год; $c - 60$ год; $d - 80$ год.

Fig. 1. Diffraction pattern of electrodes, alloyed by lithium depending on the time of staying in the electrolyte (removal method “upon reflection”).

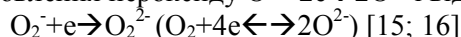
$a - 20$ h; $b - 40$ h; $c - 60$ h; $d - 80$ h.

Наявність у продуктах перетворення фази LiNiO_2 призводить до того, що молярна частка Na_2CO_3 в електроліті зростає від 0,30 через 20 год до 0,84 через 80 год. Фазова діаграма стану $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ показує [14], що випадання твердої фази починається за молярної частки $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,7$. Отже, в електроліті залишається мала доля хвилинної фази. Це сприяє зменшенню швидкості окислення Ni , з огляду на неможливість покрити розплавом всю плівку оксиду.

У розплавах карбонати дисоціюють повністю на аніони та катіони за реакцією:



При цьому здійснюється відновлення пероксиду $\text{O}^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ і відновлення супероксиду



Тому окисник може бути або в фазі пероксидних або супероксидних іонів.

Систему $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_2$ можна розглянути як кислотно-основну з обміном іонів O^{2-} . Збільшення часу перебування в електроліті призводить до збільшення розчинності NiO у лужній та спаданню у кислотній ділянці.

ВИСНОВКИ

Аналізуючи результати проведених експериментів, можна підсумувати, що корозія пресованого нікелевого електрода у високотемпературному паливному елементі проходить через кілька стадій: 1) підвід окисника до поверхні електрода; 2) розчинення кисню на межі газ – електроліт; 3) електрохімічна корозія (окиснення нікелю та відновлення окисника) на межі електрод – електроліт; 4) розчинення оксиду нікелю в електроліті; 5) відвід продуктів реакції.

За заданих умов кожна з цих стадій може бути лімітуючою, тобто визначати швидкість корозії в цілому.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М.: Мир. – 407 с.
2. Окисление металлов, Том II / под ред. Ж. Бенара. – М.: Металлургия, 1969. – 448 с.
3. Химия и химическая технология / В.А. Преснов, Ю.А. Федорин, А.Н. Софронков, И.С. Мезенцев. – 1974. – Т. XVII, Вып. 2. – 268 с.
4. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
5. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. – Л.: Химия, 1968. – 131 с.
6. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения, Т. 1. – М.: Мир, 1988. – 555 с.
7. Авторское свидетельство СССР, № 972980. Электролит высокотемпературного электрохимического генератора и способ его изготовления / А.Н. Софронков и др.
8. Топливные элементы / сб. статей под ред. Г. Янга. – М.: ИИЛ, 1963, – 215 с.
9. Эндрюс К., Дайсон Д. Электронограммы и их интерпретация. – М.: МИР, 1971. – 256 с.
10. Pfeiffer H., Nauffe K. Z. Metallkunde. – 1952. – 43. – 364 p.
11. Топливные элементы (кинетика электродных процессов) / сб. статей. – М.: Наука. – 365 с.
12. Свойства неорганических соединений (справочник). – Л.: Химия, 1983. – 390 с.
13. Хауф К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. – М. ИИЛ, 1963. – 275 с.
14. Тамман Г., Руководство по гетерогенным равновесиям. – Л.: ОНТИ, 1935. – 328 с.
15. Buvet R., Busson N., Millet J., Palous S. Comp. Rend. – 1965. – Vol. 260. – P. 6097.
16. Millet J., Buvet R. Rev. Energy. Prim. – 1965. – Vol. 1, № 2. – P. 49.