

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук

На правах рукописи

Деменова Наталья Владимировна

**Массоперенос и формирование микроструктуры
высокотемпературных защитных покрытий токовых
коллекторов твердооксидных топливных элементов**

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук

Бредихин С.И.

Черноголовка –2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1	11
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Введение.....	11
1.2 Принцип работы твердооксидного топливного элемента.	14
1.3 Металлические токовые коллекторы	18
1.4 Проблемы, связанные с использованием металлических токовых коллекторов.....	23
1.5 Защитные покрытия	28
1.6 Катодные контактные материалы.....	32
Глава 2.....	36
МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ	36
2.1 Используемые методики	36
2.2 Исследуемые образцы и методики их приготовления	39
2.3 Исследование поведения электросопротивления перехода токовый коллектор - катод в условиях катодной камеры ТОТЭ	46
2.4 Приготовление катодного контактного материала	51
ГЛАВА 3	
Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов из нержавеющей хромистых сталей с защитными керамическими покрытиями на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов	57
3.1 Методика нанесения покрытий на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов методом электростатического спрей-пиролиза.	57
3.2 Окисление ферритных сталей с защитными покрытиями на основе $(\text{Mn}-\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов и без покрытий.	65

3.3 Эволюция электросопротивления перехода токовый коллектор из ферритной нержавеющей хромистой стали – $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ в условиях катодной камеры ТОТЭ.....	68
3.4 Эволюция микроструктуры и состава оксидных пленок на поверхности ферритных нержавеющей сталей.	71
Выводы.	73
ГЛАВА 4	
Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями	75
4.1 Электросопротивление перехода токовый коллектор из стали Crofer 22 APU – Ni в условиях катодной камеры ТОТЭ.....	76
4.2 Эволюция микроструктуры и состава оксидных пленок на поверхности ферритных нержавеющей сталей с нанокристаллическими никелевыми покрытиями.....	78
4.3 Исследование поперечного сечения перехода токовый коллектор с поверхностно-модифицированным слоем – LSM катод после длительных испытаний (>20000 ч).	86
4.4 Влияние дефицита Mn на проводимость LSM.....	92
Выводы	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	96
ЛИТЕРАТУРА	98
ПУБЛИКАЦИИ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	115
ПРИЛОЖЕНИЯ	116

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это электрохимические генераторы, обеспечивающие прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую, и использующие в качестве топлива водород и/или любое газифицированное углеводородное топливо (природный газ, дизельное топливо, биогаз). Коэффициент полезного действия (КПД) энергетических установок (ЭУ) на основе ТОТЭ достигает значений в 55% как в диапазоне малых мощностей (до 2 – 3 кВт), так и значений в 70% в диапазоне больших мощностей в гибридном цикле с газотурбинными, паросиловыми и парогазовыми установками, обладая при этом очень высокими экологическими характеристиками.

Внутренние электрические соединения (токопроводы и токовые коллекторы) – это ключевые компоненты, влияющие на долговременную стабильность батарей ТОТЭ. В настоящее время основными материалами для токовых коллекторов в батареях ТОТЭ являются ферритные нержавеющие стали с содержанием хрома свыше 17%. Выбор хромистых сталей обусловлен их высокой коррозионной стойкостью в области рабочих температур ТОТЭ, совпадением величины коэффициента теплового расширения (КТР) сталей и других компонентов ТОТЭ, низкой ценой и высокой технологичностью при изготовлении изделий. В то же время, в окислительной атмосфере катодной камеры на поверхности нержавеющих хромистых сталей происходит образование плохо проводящих окислов Cr_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , приводящее к увеличению контактного сопротивления токовый коллектор – катод и ухудшающее характеристики батарей ТОТЭ. Другая проблема, связанная с использованием ферритных нержавеющих сталей, обусловлена испарением с их поверхности окислов хрома при работе ТОТЭ. Миграция летучих окислов хрома $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, CrO_3 и CrO_2 внутрь пористого катода приводит к их химическому взаимодействию с материалом

катода, которое сопровождается образованием плохо проводящих фаз и деградацией электрохимических характеристик катода ТОТЭ.

Решением вышеперечисленных проблем является создание защитных покрытий, обеспечивающих минимальные значения удельного поверхностного сопротивления (ρ_{ASR}) между катодом ТОТЭ и токовым коллектором в течение всего времени работы батареи ТОТЭ (не менее 30 000 часов).

По этой причине проведенные в настоящей работе исследования по двум основным направлениям: влияние высокотемпературной диффузии и окислительно-восстановительных реакций на микроструктуру, химический и фазовый состав защитных покрытий токовых коллекторов ТОТЭ, а также влияние микроструктуры и состава защитных покрытий на удельное поверхностное сопротивление контакта токовый коллектор – катод ТОТЭ являются, безусловно, **актуальными.**

Основной целью данной работы являлось исследование влияния высокотемпературной диффузии на эволюцию микроструктуры, химического и фазового состава защитных покрытий токовых коллекторов ТОТЭ, а также на удельное поверхностное сопротивление контакта токовый коллектор – катод ТОТЭ. Для достижения этой цели были решены следующие **задачи:**

1. Разработана комплексная методика нанесения наноструктурированных никелевых покрытий на токовые коллекторы ТОТЭ, включающая метод электроосаждения в импульсном режиме электролиза с последующим вакуумным отжигом.

2. Исследована эволюция микроструктуры, химического и фазового составов защитных никелевых покрытий при высоких температурах в приповерхностных областях токовых коллекторов ТОТЭ.

3. Изучены особенности микроструктуры, формирующейся вблизи границы токовый коллектор из нержавеющей хромистой стали - защитное никелевое покрытие при длительных испытаниях на воздухе (до 30 000 часов).

4. Проведены исследования эволюции удельного поверхностного сопротивления (ρ_{ASR}) контакта токовый коллектор – катод ТОТЭ в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ.

5. Изучены нетипичные временные зависимости удельного поверхностного сопротивления ρ_{ASR} контактов токовый коллектор с защитным покрытием – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катод в зависимости от толщины никелевого покрытия и времени выдержки в окислительной атмосфере катодной камеры.

6. Исследовано влияние высокотемпературной диффузии на микроструктуру, химический и фазовый составы защитных покрытий на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ шпинели, наносимой методом электростатического спрей-пиролиза из металлорганических комплексов на поверхность токовых коллекторов ТОТЭ, изготавливаемых из нержавеющей хромистой стали.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты длительных исследований эволюции микроструктуры, химического и фазового составов защитных никелевых покрытий при высоких температурах в приповерхностных областях токовых коллекторов ТОТЭ из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 APU.

2. Возникновение островковой структуры на основе оксидов Cr_2O_3 вблизи границы токовый коллектор - защитное никелевое покрытие, препятствующей диффузии хрома на поверхность и образованию на поверхности токового коллектора из стали Crofer 22 APU окислов Cr_2O_3 .

3. Нетипичные временные зависимости ρ_{ASR} для контактов токовый коллектор с защитным покрытием – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ катод, полученные в течение длительных испытаний в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ. Описание временной зависимости величины удельного поверхностного сопротивления в рамках модели барьеров Шоттки для перехода металл-полупроводник.

4. Результаты исследования влияния высокотемпературной диффузии на микроструктуру, химический и фазовый составы защитных покрытий на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ шпинели, наносимой методом электростатического спрей-пиролиза из

металлорганических комплексов на поверхность токовых коллекторов ТОТЭ, изготавливаемых из нержавеющей хромистых сталей.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Показано, что в процессе работы ТОТЭ меняется микроструктура и состав защитных никелевых покрытий вследствие взаимной диффузии Ni из покрытия и Fe из токового коллектора из стали Crofer 22 APU. Обнаружено, что особенности диффузионных профилей распределения Cr и Ni в приповерхностном слое токового коллектора обусловлены протеканием реакции восстановления окисленного слоя никеля (NiO) хромом с образованием металлического Ni и островкового слоя Cr₂O₃. Предложен механизм процесса и изучена эволюция островковой микроструктуры Cr₂O₃, образующейся вблизи границы токовый коллектор - защитное покрытие.

2. Получены нетипичные временные зависимости ρ_{ASR} для токовых коллекторов с защитными никелевыми покрытиями в контакте с La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃(LSM) катодом. Сопротивление уменьшалось в течение первых 2 500 – 6 700 часов до 5-10 мОм·см² и далее фактически не менялось вплоть до 30000 ч. Показано, что уменьшение сопротивления определяется диффузией Ni из покрытия в объем стали Crofer 22 APU. Сопротивление перехода количественно описано в рамках модели барьеров Шоттки для перехода металл-полупроводник.

3. Изучена микроструктура и состав сложных окислов, формирующихся на месте покрытия за счет взаимной диффузии никелевого покрытия и стали Crofer 22 APU в течение 20 000 ч. Показано, что после длительных испытаний формируется приповерхностный слой, представляющий собой смесь окислов на основе магнетита, которые обладают достаточно высокой проводимостью. Показано, что сформированный слой проводящих окислов обеспечивает минимальное значение сопротивления контакта (ρ_{ASR}) в течение всего времени работы батареи ТОТЭ (не менее 30 000 часов).

4. Обнаружено, что в течение длительных испытаний в катодной камере ТОТЭ происходит изменение стехиометрии состава La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{1-x}O₃, используемого в

качестве катодного клея за счет диффузии Mn в материал покрытия. Проведенные исследование влияния дефицита Mn на проводимость составов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ показали, что при уменьшении содержания Mn до $x=0.2$ с уменьшением проводимости на 40% не наблюдается значительного изменения сопротивления контакта токовый коллектор с защитным никелевым покрытием – LSM катод.

5. Изучена кинетика окисления нержавеющей хромистых сталей марок Crofer 22 APU и 08X18T1 с защитными покрытиями на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов, полученными методом электростатического спрей-пиролиза, и без покрытий. Показано, что защитное покрытие на порядок снижает скорости окисления сталей. Было показано, что покрытие на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ препятствует диффузии хрома к поверхности и само играет роль геттера, вступающего с Cr в реакцию с образованием под покрытием проводящего оксида состава $\text{Cr}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

В данной работе были разработаны наноструктурированные защитные покрытия на основе металлического никеля, обеспечивающие рекордно низкие значения удельного поверхностного сопротивления в течение 30000 часов работы в условиях катодной камеры ТОТЭ фактически без деградации. Разработанные покрытия были запатентованы в качестве перспективных материалов для батарей твердооксидных топливных элементов [A8]. Также были разработаны и запатентованы электродные контактные клеи, которые при сборке батарей ТОТЭ служат для обеспечения механического и электрического контактов металлических токовых коллекторов с керамическими катодами мембранно-электродных блоков [A9].

Вышеперечисленные материалы применяются в технологической цепочке сборки батарей твердооксидных топливных элементов планарной конструкции, разработанных в ИФТТ РАН.

Личный вклад автора

Основные результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, интерпретации полученных результатов, формулировке основных положений, выводов, написании статей.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: IV Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017); 2016 Asian SOFC Symposium and Exhibition (Tokyo, Japan, 2016); SOFC-XIV (Glasgow, Scotland, 2015); III Всероссийской конференции «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2014) памяти академика Г.В.Курдюмова (Черноголова, 2014); 2014 Asian SOFC Symposium and Exhibition (Busan, Korea, 2014); International Scientific Conference «Science of the Future» (Saint-Petersburg, Russia, 2014); X Международной конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); конференции «Информационно-технологический и телекоммуникационный кластер наукограда Черноголовка: продукция, партнерство и перспективы развития», (Черноголовка, 2014); Международном форуме «Перспективы использования инновационных материалов и технологий в промышленности» (Москва, 2014); VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (ФППК-2012), посвященная 110-летию со дня рождения академика Г.В.Курдюмова, (Черноголовка, 2012); XIII International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII) (Okinawa, Japan, 2013); Второй Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2013); X International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (Dresden, Germany, 2012); 18 International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 2011); VI Российской конференции «Физические проблемы водородной

энергетики» (Санкт-Петербург, 2010); IX European Fuel Cell Forum (Lucerne, Switzerland, 2010); Всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2010); XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010); XI International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (Vienna, Austria, 2009); X Юбилейной конференции молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (Туапсе, 2008); IX Совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка, 2008.

Публикации

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, 2 патентах и 18 тезисах докладов на конференциях.

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Введение

Требования по повышению эффективности преобразования энергии ископаемых топлив в электрическую энергию напрямую связано с развитием альтернативных высокоэффективных способов производства электроэнергии. К таким альтернативным способам производства электроэнергии относятся топливные элементы – электрохимические устройства использующие водород, монооксид углерода либо углеводородные топлива — газообразные и жидкие, а также кислород воздуха для выработки электрической энергии. Процесс производства электроэнергии в топливных элементах значительно более эффективен, чем в традиционно используемых в тепловой электроэнергетике электромеханических преобразователях. Среди различных типов топливных элементов наиболее перспективными являются твердооксидные топливные элементы. Энергоустановки на их основе обладают наибольшей эффективностью и универсальностью.

Основными преимуществами энергоустановок на ТОТЭ являются:

Высокий КПД. За счет прямого преобразования химической энергии топлива в электричество энергоустановки на ТОТЭ имеют высокий КПД (50-60%). А при использовании ТОТЭ в гибридных генераторах с газовой турбиной КПД по оценкам может достигать 70% [1].

Невысокая требовательность к чистоте топлива. В качестве топлива для таких генераторов могут быть использованы различные углеводороды: природный газ, синтез-газ, уголь, попутный нефтяной газ, природный газ, а также био - газ.

Экологически чистое производство электроэнергии. По сравнению с традиционными способами генерации электроэнергии (например, ТЭЦ, дизель генераторы и т.д.) у ТОТЭ фактически отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду. Переход на электроснабжение от дизельных генераторов и двигателей внутреннего сгорания (ДВС) к энергетическим установкам на ТОТЭ приведет к уменьшению выбросов NO_x в 100-150 раз и CO в 250-300 раз, а также существенно уменьшит выбросы CO_2 за счет большего КПД ЭУ на ТОТЭ.

Малощумные. В батареях ТОТЭ отсутствуют подвижные части.

Среди преимуществ можно также отметить то, что из-за высоких рабочих температур – $650-950^\circ\text{C}$ скорости протекания электродных реакций достаточно высоки и поэтому *не требуется использование дорогостоящих платиновых катализаторов*, как, например, в топливных элементах с протон-обменной мембраной.

Важным преимуществом технологии твердооксидных топливных элементов является большой ресурс работы – он может превышать 20-30 тысяч часов, а также длительный межсервисный интервал, превышающий 10 тысяч часов. Сфера возможных применений генераторов на ТОТЭ постоянно расширяется. В зависимости от назначения возможно создание генераторов мощностью от нескольких Вт до сотен кВт, так как данная технология поддается масштабированию. В частности, самые перспективные области применений ТОТЭ можно разделить на 4 группы:

- мобильные источники электроэнергии для спецприменений мощностью до 1 кВт;
- небольшие стационарные генераторы по производству электричества и тепла мощностью 1-5 кВт;
- вспомогательные силовые установки, резервные станции мощностью 1-250 кВт;

— электростанции мощностью 0.1-100 МВт (в том числе и высокоэффективные комбинированные генераторы на ТОТЭ с газовыми турбинами, КПД которых может достигать 70%).

В каждой из сфер применения ТОТЭ фирмы разработчики близки к созданию коммерческого продукта, востребованного на рынке (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 Производители твердооксидных топливных элементов.

Фирма/ Страна	Название	Назначение	Мощность, кВт	Конструкция	T _{рабочая} , °C	Топливо	КПД, %
Protonex Technology Corporation (США)	Protonex M 3001	ВСУ, спец. применения	0,25-0,3	анод- поддерживающая трубчатая		метанол(0.5л /ч)	
IKTS (Германия)	Eneramic ® Power Generator2	генератор со встроенной батареей	0,1	электролит- поддерживающая планарная	820- 890	пропан, попутный нефтяной газ	23
SOFC power (Италия)	EnGen 5003,4	когенератор	0,5-1	анод- поддерживающая планарная	750	природный газ, и др.	30-32
Ceres Power, Великобритания	FCM	когенератор	0,3-1	металл- поддерживающая планарная	600	природный газ	50
Кюосера, Osaka Gas, Япония	ENE- FARM S6	когенератор	0,7	плоско-трубчатая анод- поддерживающая.	800- 860	природный газ, биогаз	46.5
Hexis, Швейцария	Galileo 1000 N ⁷	когенератор	1(2)	электролит- поддерживающая планарная		природный газ	35
Topsoe fuel cell, Дания	Topsoe стек ТОТЭ	облегченный стек для авиации	2-4	металл- поддерживающая планарная		обессереный природный газ	
РФЯЦ- ВНИИТФ, Россия	ТОТЭ-1,5		1,5	электролит- поддерживающая трубчатая			
Delphi, США	Gen 4	генератор для транспорта, спецприменений	5	анод- поддерживающая планарная	750	различные углеводород ы.	40-50
Versa Power System, США		модуль ТОТЭ для генератора	10.785	анод- поддерживающая планарная	650- 800	природный газ	80
Siemens Westinghaus corp, Германия		ВСУ	220	катод- поддерживающая трубчатая			
Bloom Energy (США)	/ES-5700 Energy server	ВСУ	200-210	электролит- поддерживающая планарная		природный газ, биогаз	<50
LG Fuel Cell Systems (Корея, США)	(LGFCs) ¹³	когенератор с микро-турбиной	200- 1000	планарный моноблок	800- 860	природный газ, биогаз	
Mitsubishi Heavy Industries (Япония)/	SOFC- MGT14	когенератор с микро-турбиной	200	электролит- поддерживающая трубчатая	900		52

1.2 Принцип работы твердооксидного топливного элемента

В ТОТЭ на газонепроницаемую мембрану твердого электролита с обеих сторон наносятся пористые катодный и анодный электродные слои. На рисунке 1.1 представлена микрофотография поперечного сечения топливного элемента. В качестве материалов электролитов ТОТЭ используются керамики на основе окиси циркония (ZrO_2), легированной оксидами редкоземельных металлов, такими как Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Ce_2O_3 . Особенностью таких составов является высокая ионная проводимость в области рабочих температур ТОТЭ ($650 - 900^\circ C$). В качестве анодных материалов, как правило, используются керметы на основе оксида никеля и материала электролита, а в качестве катодов чаще всего оксиды со структурой перовскита – такие, как, например, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM), $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (LSF) или $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC).

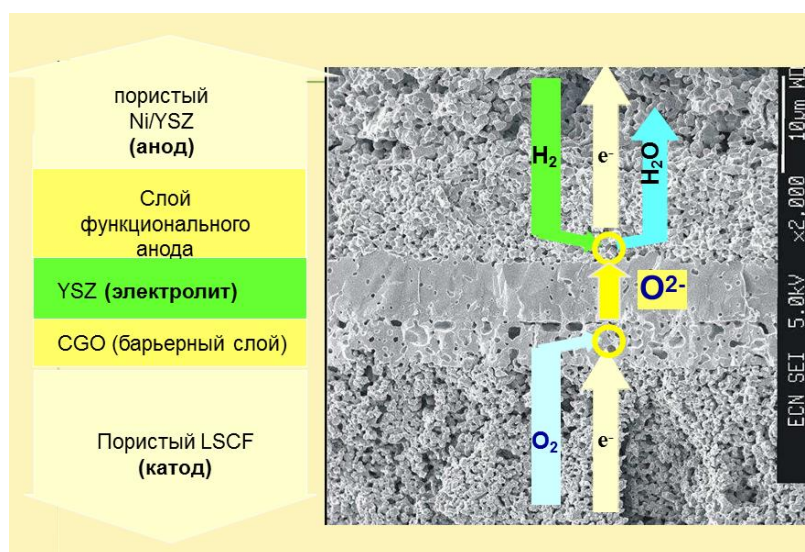
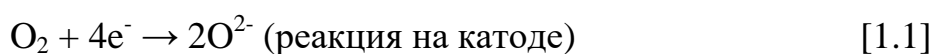


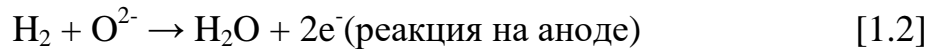
Рисунок 1.1 SEM-фотография поперечного сечения твердооксидного топливного элемента анод-поддерживающей конструкции

В катодной камере кислород адсорбируется из атмосферы с поглощением электронов и образованием ионов кислорода:



За счет разницы парциальных давлений кислорода в катодной и анодной камерах, разделенных газоплотной мембраной электролита, через мембрану возникает ток

анионов кислорода, при этом, во внешней цепи возникает электрический ток, производящий полезную работу. На аноде, топливный газ окисляется с образованием воды и свободных электронов:



Твердооксидный топливный элемент с нанесенными электродными слоями в процессе работы генерирует постоянный ток, до тех пор, пока окислитель и топливо поступают на электроды. Катодная и анодная электрохимические реакции происходят в функциональных слоях соответствующих электродов вблизи поверхности электролита [2-3].

Напряжение открытой цепи топливного элемента определяется потенциалом Нернста за счет разности парциальных давлений кислорода на электродах:

$$U_0 = \frac{kT}{4e} \frac{P_{\text{катод}}}{P_{\text{анод}}}, \quad [1.3]$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура ТОТЭ, e - заряд электрона, $P_{\text{катод}}$ и $P_{\text{анод}}$ - значения парциального давления кислорода в катодной и анодной камерах, соответственно. Характерное значение величины напряжения открытой цепи ТОТЭ в области температур 800 – 900°C составляет 1.1 В.

Твердооксидные топливные элементы различаются по типу несущей основы: электролит-поддерживающие, анод-поддерживающие, катод-поддерживающие и металл-поддерживающие [4], а также по форме: планарные и трубчатые. Как видно из таблицы 1.1, кроме планарных и трубчатых ТОТЭ, в настоящее время, разработаны оригинальные конструкции, такие, как топливные элементы фирмы LG Fuel Cell Systems, которые представляют собой так называемые “интегрированные моноблоки” – комбинацию планарной и трубчатой геометрии [5].

По эффективности анод-поддерживающие ТОТЭ (рисунок 1.1) имеют самые высокие значения плотности мощности, так как толщина электролита составляет 10 - 20 мкм, следовательно, минимизируется вклад в общее сопротивление со стороны электролита. Однако такие топливные элементы механически менее прочные по сравнению с электролит-поддерживающими ТОТЭ [6]. В последние

несколько лет в связи с тенденцией к снижению рабочих температур активно развивается технология ТОТЭ на пористой металлической несущей подложке с тонкими функциональными слоями. Среди достоинств такой конструкции можно выделить высокую механическую прочность и свободу в выборе дизайна конструкции [7-9].

Исторически сложилось, что технология трубчатых ТОТЭ развивалась быстрее остальных за счет доступных и экономически эффективных технологий изготовления несущих трубок, а также достаточно несложной в исполнении конструкции батареи. Так фирмой Siemens Westinghaus (США) впервые были разработаны генераторы на ТОТЭ трубчатой конструкции мощностью 25-100 кВт [10] и в 1997 году были начаты первые испытания. В институте AIST (Япония) создана технология изготовления микротрубчатых ТОТЭ, в которой устранены недостатки трубчатых ТОТЭ большого диаметра, такие как низкая плотность мощности и низкая стойкость к термоударам, что позволяет создавать стеки с коротким временем запуска [11].

На сегодняшний день технология электролит-поддерживающих ТОТЭ планарной конструкции является наиболее отработанной. На протяжении многих лет исследований в области ТОТЭ планарной геометрии было создано много конструкций ТОТЭ и ЭХГ на их основе. Основой всех конструкций является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из электролита и двух многослойных электродов: катода и анода. В планарной конструкции мембранно-электродные блоки, имеющие форму тонких пластин, соединяются в батареи (стеки) для мультипликации напряжения и получения требуемых электрохимических характеристик. Наиболее распространенные планарные конструкции ТОТЭ имеют квадратную или прямоугольную форму. В этом случае подвод газообразного топлива и воздушной смеси осуществляется через торцы батареи.

Важной особенностью плоских конструкций является простота в организации газовых потоков, что играет решающую роль в минимизации размеров

конструкции, позволяет улучшить эффективность использования топлива и сделать более равномерным распределение температуры и тока, что приводит к уменьшению механических напряжений и улучшает стабильность батарей ТОТЭ. На рисунке 1.2 показана схема сборки отдельных топливных элементов в батарею планарной конструкции. Как видно из рисунка, батарея ТОТЭ собирается из отдельных мембранно-электродных блоков ТОТЭ, разделенных токовыми коллекторами. Токовые коллекторы (интерконнекторы) выполняют функции разделения газовых пространств отдельных МЭБов и обеспечивают токосъем. Двусторонняя деталь токового коллектора, по обеим сторонам которой сформированы газовые каналы для воздуха с катодной стороны и для топлива с другой стороны называется биполярной пластиной.

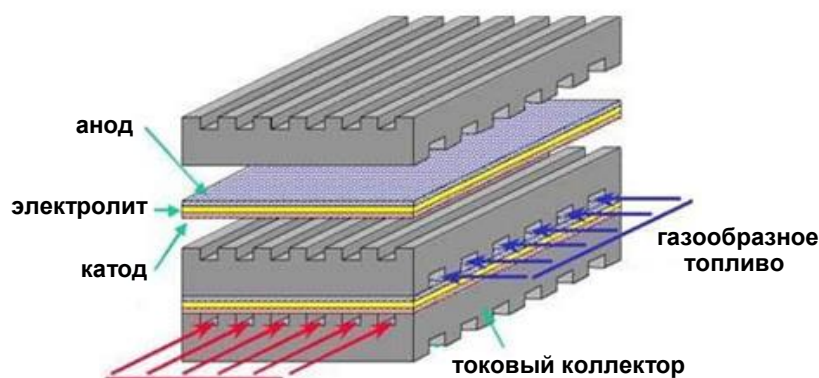


Рисунок 1.2 Схематическое представление батареи твердооксидного топливного элемента планарной конструкции

Рабочие условия ТОТЭ предъявляют жесткие требования к выбору материалов для изготовления токовых коллекторов ТОТЭ [12-14]:

- значения коэффициентов теплового расширения КТР токового коллектора и материала электролита должны совпадать ($10.5-12.5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для минимизации термических напряжений во время запуска/остановки ТОТЭ;
- высокая электронная проводимость. Допустимые значения сопротивления на единицу площади должны быть ниже $0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

- хорошая газонепроницаемость для кислорода и водорода во избежание прямого смешивания в процессе работы;
- химическая стабильность в окислительной атмосфере катодной камеры и отсутствие взаимодействия с контактирующими компонентами;
- стабильность микроструктуры и фазового состава при температурах 600 - 900°C как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах ТОТЭ в течение 30000 часов (срок службы батареи);
- адекватный предел прочности и сопротивление ползучести материала.

Керамические токовые коллекторы

В качестве материалов для токовых коллекторов рассматривались керамики состава LaCrO_3 , допированные Mn, Sr, или Ca из-за достаточно высокой проводимости и химической стабильности материалов при температурах выше 900°C, а также из-за подходящих значений КТР ($\sim 9 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [15]. Существенным недостатком таких материалов является достаточно высокая стоимость, а обработка и получение газоплотной керамики представляет трудности. Кроме того, LaCrO_3 – полупроводник p-типа, проводимость которого уменьшается с уменьшением парциального давления кислорода, так как хромит лантана становится дефицитным по кислороду [12]. Снижение рабочих температур ТОТЭ до 600 - 900°C привело к тому, что в качестве материалов для токовых коллекторов рассматриваются сплавы и нержавеющие стали. В первую очередь исследователи обратили внимание на жаростойкие хромистые сплавы из-за подходящих значений КТР [16].

1.3 Металлические токовые коллекторы

Хромистые сплавы

Специально для ТОТЭ австрийской фирмой Plansee был разработан хромистый дисперсно-упрочненный сплав CFY ($\text{Cr-5Fe-1Y}_2\text{O}_3$) с КТР $\sim 10.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

(Таблица 1.2). Особенностью такого сплава является наличие в составе оксида иттрия. Известно, что легирование оксидами редкоземельных элементов значительно снижает скорость окисления, однако природа такого явления пока до конца не выяснена [17-18]. Для изготовления деталей из австрийской стали используется бюджетный метод порошковой металлургии. Однако без покрытий такой сплав не используют во избежание отравления хромом материала электродов, а также из-за деградации сопротивления. Длительные испытания и исследования окисления биполярных пластин из $\text{Cr-5Fe-1Y}_2\text{O}_3$ в реальном стеке Galileo 1000 N в течение 40000 часов показали, что закон окисления сплава, толщина растущей окалины, ее морфология и состав сильно зависят от множества факторов, таких как температура, скорость потока газовой смеси, парциальные давления кислорода и паров воды. Было показано, что окисление поверхности сплава в катодной камере подчиняется параболическому закону окисления, а в анодной степенному закону $x=k_e \cdot t^{0.3}$, где x – толщина оксидной окалины, k_e – константа скорости окисления, t – время выдержки [19]. Фирмы - производители генераторов на ТОТЭ, такие как Bloom Energy (США) и Hexis Galileo (Швейцария) используют токовые коллекторы из австрийского сплава с защитными покрытиями [20].

Никелевые сплавы

Никель - хромовые сплавы системы Ni-Fe-Cr с ГЦК решеткой также рассматриваются в качестве материалов для токовых коллекторов ТОТЭ [21-22]. Такие сплавы характеризуются большей механической прочностью при высоких температурах по сравнению с хромистыми сплавами и ферритными сталями за счет образования вторичных фаз карбидов, обладают высокой пластичностью и низкой кинетикой окисления. На поверхности никелевых сплавов, таких как Haynes 230 (242), Hasteloy S на воздухе формируется окалина преимущественно из Cr_2O_3 наряду с второстепенной фазой $\text{Mn}_{1-\delta}\text{Cr}_{2+\delta}\text{O}_{4-\lambda}$ со структурой

Таблица 1.2 Материалы токовых коллекторов ТОТЭ

Название, фирма, Страна изготовитель	класс	Структура	КТР, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (800°C)	Fe	Cr	C	Mn	Si	Ni	Nb	Mo	W	Al	Лег. добавки
CFY	сплав		10,64	4,5-5,5	бал.	0,025		0,12					0,12	Y(0,2)
Haynes230, HaynesInternational,Inc.,США	сплав	ГЦК	15.2	3,0	22,0	0,1	0,5	0,4	57,0		2	14	0,3	Co(5)
Haynes242, HaynesInternational,Inc.,США	сплав	ГЦК	14	2	8	0,03	0,8	0,8	65		25		0,5	Co(1)
Inconel 600	сплав	ГЦК	13,3	6-10	14-16	0,15	1,0	0,5	72					
Crofer22APU, ThyssenKruppVDM,Германия	сталь	ОЦК	11,9	бал.	20-24	0-0,03	0,3-0,8	0-0,5					0-0,5	Ti(0,03-0,2)
CroferH, ThyssenKruppVDM,Германия	сталь	ОЦК	11,9	бал.	20-24	0-0,03	0,3-0,8	0,1-0,6		0,2-1,0		1,0-3,0	0-0,1	Ti(0,02-0,2)
ZMG232, HitachiMetals,Япония	сталь	ОЦК		бал.	22	0,02	0,5	0,4	0,26				0,21	Zr(0,22)
ZMG232L, HitachiMetals,Япония	сталь	ОЦК	12	бал.	21-23	$\leq 0,1$	≤ 1	$\leq 0,1$	$\leq 0,7$				$\leq 0,5$	Zr(0,1-0,4)
SanergyHT, SandvikMaterialsTechnology, Швеция	сталь	ОЦК	12	бал.	22	0,025	≤ 1	$\leq 0,05$	0,5	0,75				Nb(0,75), Mo(1)
E-brite AlleghenyLudlum,США	сталь	ОЦК	11,9	бал.	26	0,01	0,05	0,2	0,15	0,1	1			Nb(0,1), Mo(1)
441,Allegheny Technologies Inc, США	сталь	ОЦК	11,3(500)	бал.	17,8	0,012	0,26	0,55		0,5				Nb(0,48), Ti(0,14)
430, Allegheny Technologies Inc, США	сталь	ОЦК	11,3(500)	бал.	17,4	0,12	0,92	0,85						

шпинели [23]. Существенным недостатком таких сплавов являются высокие значения КТР ($>14 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) [24]. Причем для снижения КТР таких сплавов необходимо уменьшать до минимума концентрацию хрома в составе, что приведет к ухудшению сопротивления окислению материала. Поэтому такие сплавы могут быть использованы только при условии разработки оригинальной конструкции батарей, в которой будут учтены несоответствия КТР отдельных топливных элементов и токовых коллекторов. Ni - Fe сплавы рассматриваются в качестве материалов для несущей подложки анод - поддерживающих ТОТЭ [25 – 26]. С увеличением процентного содержания железа в Ni-Fe сплавах уменьшается КТР, однако проблемы чувствительности к сере, коксованию и непереносимость термоциклирования остаются нерешенными.

Аустенитные и Ферритные хромистые стали

Промышленные хромистые нержавеющие стали аустенитного класса с содержанием хрома свыше 16%, такие как AISI 430, по ряду свойств, таких как КТР, адекватные механические свойства, приемлемая стоимость рассматриваются в качестве материалов для токовых коллекторов. Однако электросопротивление таких сталей достаточно быстро деградирует при повышенных температурах из-за сегрегации Al и Si под растущей окалиной с образованием непроводящих окислов. Добавка Nb в AISI 441 приводит, к связыванию кремния за счет образования фаз Лавеса системы Nb - Si под поверхностью и препятствует образованию его оксида на поверхности. Растущая при высоких температурах на поверхности AISI защитная окалина состоит из внешнего покрытия из MnCr_2O_4 и внутреннего из Cr_2O_3 . Исследования микроструктуры показали, что внешний слой окислы не сплошной, поэтому данную сталь рекомендуется использовать только с защитными покрытиями [27 - 29].

Для решения вышеперечисленных проблем, были разработаны специальные марки ферритных нержавеющих сталей для ТОТЭ, очищенные от нежелательных примесей, таких как Al и Si и содержащие различные активные добавки

(например, Mn, Ti, La, Y, Nb, Mo, Zr и т.д.). В таблице 1.2 представлены стали и сплавы, рассматриваемые в качестве материалов для токовых коллекторов ТОТЭ.

С целью улучшения прочности и “связывания” остаточного кремния в ферритные хромистые стали добавляют молибден и ниобий. К таким сталям относятся E - brite (Allegheny Ludlum's) и Sanergy HT (Sandvik). Данные марки сталей достаточно стойкие к окислению: удельный привес массы E - brite составляет $0.4 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение 2000 часов окисления на воздухе при 800°C [30].

Как видно из таблицы 1.2, состав специальных сталей торговых марок ZMG232 и очищенной от кремния и алюминия ZMG232L (Hitachi Metals) отличается добавками циркония и лантана. Незначительная разница в содержании кремния в этих сталях оказывает заметное влияние на окисление сопротивлению ZMG232: характерное значение привеса по массе, полученное при 750°C в течение 2000 часов для ZMG232 составляет $0.5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$, в то время как для ZMG232L – $0.35 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ и различие становится заметнее при более высоких температурах [31].

Сравнительные исследования сталей ZMG232 и AISI-SAE 430 при 800°C после 1500 часов окисления показали, что электросопротивление первой стали в пять и более раз меньше чем второй ($0,005 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ и $0,026 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, соответственно) [32]. Такая разница показывает, что правильный выбор состава легирующих добавок дает заметное улучшение электрической проводимости защитной окалины. Несмотря на достаточно низкую скорость испарения хрома у ZMG 232 по сравнению с остальными хромистыми сталями ($5.3\cdot 10^{-11} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$) [33], для надежной эксплуатации токовых коллекторов из японской стали рекомендуется защищать покрытиями, подавляющими испарение хрома и улучшающими проводимость.

Стали немецкой фирмы Thyssen Krupp VDM марок Crofer 22 APU и Crofer H, специально разработанные для ТОТЭ содержат 22 – 24% хрома и очищены от большинства нежелательных примесей. В качестве активных добавок содержат титан и марганец. В стали Crofer H для улучшения свойств добавлены ниобий и

вольфрам [34]. Величина испарения хрома согласно [35] у Crofer 22 APU в 1.4 раза выше, чем у ZMG 232. В работе показано, что сопротивление немецкой стали на воздухе составляет $0.01 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 800°C и остается постоянным в течение первых 600 часов, а затем начинает увеличиваться.

1.4 Проблемы, связанные с использованием металлических токовых коллекторов

Несмотря на все преимущества по сравнению с керамиками на основе хромита лантана применение ферритных хромистых сталей по-прежнему связано с некоторыми трудностями, такими как недопустимо высокие скорости окисления, отслоение оксидной окалины в режиме термоциклирования, отравление материала катода летучими соединениями хрома и деградацией удельного поверхностного сопротивления [36, 37]. Причем треть деградации батареи ТОТЭ планарной конструкции связана именно с окислением токовых коллекторов из нержавеющей хромистой стали [38,39].

Окисление

Активные примеси, присутствующие в ферритных нержавеющей сталях, даже в малых концентрациях оказывают значительное влияние на высокотемпературное окисление. Условно все вышеперечисленные марки ферритных сталей можно разделить на два типа: стали, полностью очищенные от кремния и стали с незначительным содержанием кремния и легированные ниобием ($\sim 1\%$), который в процессе окисления приводит к формированию на границах зерен фаз Лавеса (Fe_2Nb), сдерживающих диффузию Si к поверхности и образованию резистивного SiO_2 . Выбор хромистых сталей с содержанием хрома свыше 16% обусловлен формированием плотной беспористой окалины на основе Cr_2O_3 (рисунок 1.3) [40]. Добавление марганца в сталь приводит к формированию двуслойной окалины из верхнего слоя $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ оксида со структурой шпинели и нижнего из Cr_2O_3 . Слой хром - марганцевого оксида на поверхности снижает

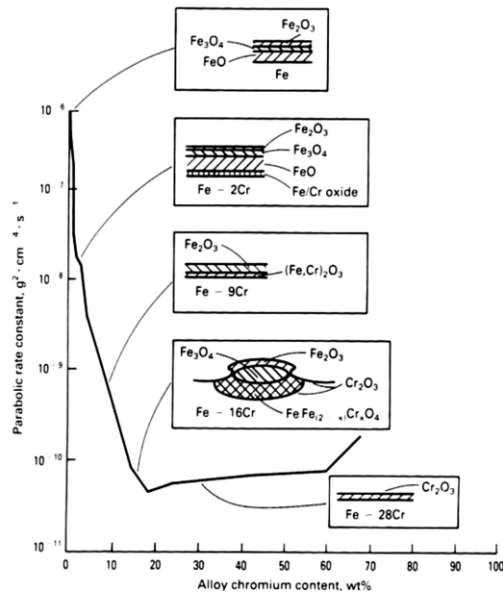


Рисунок 1.3 Схематическое представление состава окалины, формирующейся на поверхности Fe-Cr сплавов, демонстрирующее параболическую константу скорости при 1000°C и давлении кислорода 0,13 бар как функция содержания хрома в % [40]

испарение хрома в 2 – 3 раза [41] по сравнению со сталями без марганца, такими как, например E-brite. Из анализа профилей распределения примесей по глубине, полученных методом вторичной ионной масс - спектрометрии (ВИМС), оксидная окалина растет преимущественно на границе газ - шпинель и оксид хрома - шпинель за счет диффузии Cr и Mn из стали. Соотношение между фазами Cr_2O_3 и $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ увеличивается как функция температуры, демонстрируя значительно более скорый рост оксида хрома при повышении температуры по сравнению с $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$.

Наличие титана в составе Crofer 22 APU(H), Sanergy HT, AISI 441 (Таблица 1.2) приводит к формированию под поверхностью внутренне окисленных областей TiO_2 , которые представляют собой дополнительный барьерный слой, препятствующий диффузии хрома к поверхности (рисунок 1.4) [42].

Как было сказано выше, состав оксидных пленок, образующихся на поверхности нержавеющей хромистых сталей в рабочем режиме ТОТЭ, сильно зависит от легирующих добавок малой концентрации. Наличие в ферритных нержавеющей сталях небольшой концентрации марганца (до 1 – 2%) приводит к образованию двухслойной окалины из $(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$ и Cr_2O_3 .

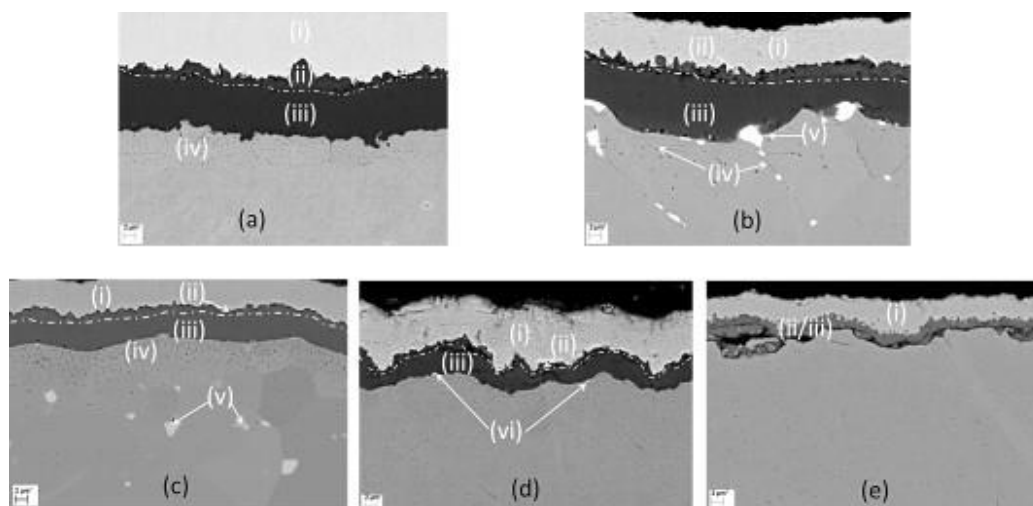
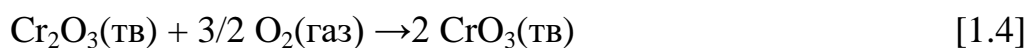


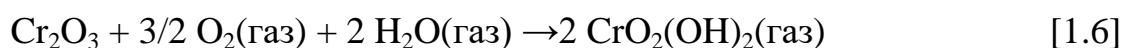
Рисунок 1.4 Поперечное сечение сталей (а) Crofer 22 АРU, (б) Crofer 22 Н, (в) Sanergy НТ, (г) ZMG232 G10 и (д) E-Brite после окисления на воздухе с 3% влажностью при температуре 850°С в течение 1000 ч. Характерные области: (i) - Ni покрытие для приготовления образцов для сканирующей электронной микроскопии, (ii) - (Cr,Mn)3O4, (iii) - Cr2O3, (iv) TiO2 , (v) - фазы Лавеса и (vi) - обогащенные медью области вдоль границы металл-оксид [42]

Отравление материала катода

Испарение хрома с поверхности токового коллектора описывается следующими реакциями:



Парциальное давление CrO_3 напрямую зависит от давления кислорода: скорость испарения летучих окислов хрома возрастает при повышении парциального давления кислорода. Присутствие влаги в окислительной атмосфере катодной камеры усиливает окисление металлических материалов и приводит к формированию и испарению оксигидроксидов хрома. Испарение хрома с образованием летучих соединений хрома и их миграция внутрь пористого катода приводит к их химическому взаимодействию с материалом катода, сопровождающемуся образованием $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв})$ на границе катод | электролит, что ведет к уменьшению площади трехфазной границы, снижению образования ионов кислорода и деградации батареи ТОГЭ в целом [43,44]:



Сопротивление перехода «токовый коллектор – катод»

Увеличение электросопротивления из-за окалинообразования на поверхности металлического токового коллектора значительно снижает КПД батареи и может привести к ее преждевременному выходу из строя. Удельное поверхностное сопротивление окисленного металлического токового коллектора характеризуется удельным поверхностным сопротивлением и может быть выражено

$$\rho_{ASR} = R_{ss} \times l_{ss} + 2R_{ox} \times l_{ox}, \quad [1.7]$$

где R_{ss} и l_{ss} – удельное поверхностное сопротивление и толщина металлического субстрата, а R_{ox} и l_{ox} – удельное поверхностное сопротивление и толщина окалины, соответственно [13]. Как правило $R_{ss} \ll R_{ox}$, поэтому первое слагаемое в уравнении [1.7] можно опустить и, следовательно, сопротивление токового коллектора полностью определяется толщиной растущей окалины.

Данное уравнение записано для идеального плотного слоя окалины и не учитывает возможное отслоение окалины в процессе окисления, образование пор и трещин. Поэтому сопротивление металлического токового коллектора сильно зависит от кинетики окисления с течением времени. Очевидно, что при фиксированной рабочей температуре ТОТЭ зависимость величины удельного поверхностного сопротивления от времени должна расти по параболическому закону.

По существу, процесс окисления представляет собой химическую реакцию металла с газообразным кислородом, результатом которой является рост термодинамически стабильного защитного оксидного слоя, который образуется за счет диффузии кислорода внутрь оксида, диффузии ионов металла из стали через оксид или обоих процессов одновременно. Толщина оксидной пленки как функция времени при фиксированной температуре может быть определена уравнением:

$$l_0^n = k_p t, \quad [1.8]$$

где n – показатель степени, отражающий механизм окисления, k_p – константа скорости роста, которая зависит от температуры (T) и энергии активации для диффузионных процессов E_{ox} , которая эмпирически может быть выражена следующим уравнением:

$$k_p = k_0 \times e^{\frac{-E_{ox}}{kT}} \quad [1.9]$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. Экспериментально было установлено, что в большинстве случаев рост окалины подчиняется параболическому закону, где $n = 2$, а k_p является параболической константой скорости. Кроме этого, проводимость металлической окалины – термоактивированный процесс, который вовлекает движение поляронов малого радиуса за счет транспорта дырок. Так как электрическое сопротивление – величина, обратная проводимости, тогда:

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma} = \frac{T}{\sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{co}}{kT}\right)} = \frac{T}{\sigma_0} \exp\left(\frac{E_{co}}{kT}\right) \quad [1.10]$$

где σ_0 – предэкспоненциальная константа и E_{co} – энергия активации проводимости. Следовательно уравнение [1.10] может быть выражено:

$$\rho_{ASR} = 2 \frac{\sqrt[n]{k_p t}}{\sigma_0} T \exp\left(\frac{-\left(\frac{1}{n}\right)E_{ox} + E_{co}}{kT}\right), \quad [1.11]$$

а в случае параболического закона роста уравнение [1.11] примет вид:

$$\rho_{ASR} = 2 \frac{\sqrt{k_p t}}{\sigma_0} T \exp\left(\frac{-\left(\frac{1}{2}\right)E_{ox} + E_{co}}{kT}\right) \quad [1.12]$$

Для целей ТОТЭ металлы или сплавы с медленно растущей окалиной и высокой проводимостью были бы идеальны. Тем не менее, эти два качества чаще всего являются взаимоисключающими для многих оксидов металлов [16]. Поэтому решением данной проблемы может быть либо допирование оксидной пленки гетеровалентными ионами металлов, которые будут увеличивать дырочную концентрацию и тем самым проводимость токовых коллекторов, либо

нанесением защитных покрытий с достаточной высокой электронной проводимостью и возможно непроницаемостью для кислорода.

1.5 Защитные покрытия

Перовскиты

В качестве материалов для защитных покрытий стальных токовых коллекторов рассматривались катодные материалы со структурой перовскита, такие как, например, LaMnO_3 , допированные по А или В позиции, $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$, $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Ni,Fe})\text{O}_3$, $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ [45,46], LaCrO_3 [47-55] и другие. Планировалось, что нанесение дополнительного контактного слоя из материала катода между металлическим токовым коллектором и катодом обеспечит барьер для хрома, диффундирующего к поверхности стали [56,57].

Несомненными преимуществами таких материалов являются подходящие значения КТР, достаточно высокие значения проводимости и стабильность в рабочих условиях ТОТЭ. Было показано, что плотные покрытия на основе манганитов и хромитов лантана стабильны в контакте с токовым коллектором и предотвращают диффузию кислорода к металлу [41,58,59], а покрытия на основе ферритов и кобальтитов демонстрируют меньшие значения сопротивления в контакте с катодом, однако быстрее деградируют из-за неизбежной диффузии хрома через покрытие.

Для получения плотных тонких керамических покрытий на основе перовскитов используются известные технологии нанесения тонких пленок, такие как, например, магнетронное распыление, ионно-плазменное нанесение, импульсное лазерное осаждение, а также более дешевые методы, такие как золь-гель метод, центрифугирование, окунание, трафаретная печать.

Несмотря на некоторые улучшения, достигнутые применением покрытий на основе перовскитов, все же такие материалы не достаточно эффективны, так как по своей природе соединения на основе редкоземельных оксидов со структурой

перовскита являются ионными проводниками и не могут обеспечить необходимый барьер кислороду в течение длительных времен эксплуатации ТОТЭ.

Шпинели

Оксидные соединения $(A,B)_3O_4$ со структурой шпинели (A, B – Mn, Co, Fe, Cu, Ni, Ce, Y) часто выбирают в качестве материалов для защитных покрытий ТОТЭ из-за подходящих значений КТР и достаточно высокой проводимости при рабочих температурах ТОТЭ. Покрытия состава $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ являются наиболее перспективными для защиты нержавеющей хромистой стали. Идеальная решетка оксида со структурой шпинели представляет собой остов из кубической плотноупакованной решетки ионов кислорода O^{2-} с катионами металла, занимающими $1/8$ тетраэдрических и $1/2$ октаэдрических позиций. При значениях $x < 0$ $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ оксид имеет кубическую решетку, при $x > 1$ – тетрагональную, а при $x = 0.5$ – представляет собой двухфазное соединение из $MnCo_2O_4$ и Mn_2CoO_4 (или $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$) (рисунок 1.5). КТР $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ шпинели (МСО) составляет $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Исследование проводимости покрытий при 800°C показали, что наибольшие значения проводимости демонстрирует двухфазный состав МСО $\sim 60 \text{ См/см}$, что в 2-3 раза больше чем у $MnCr_2O_4$ и на 3-4 порядка больше чем проводимость Cr_2O_3 [61].

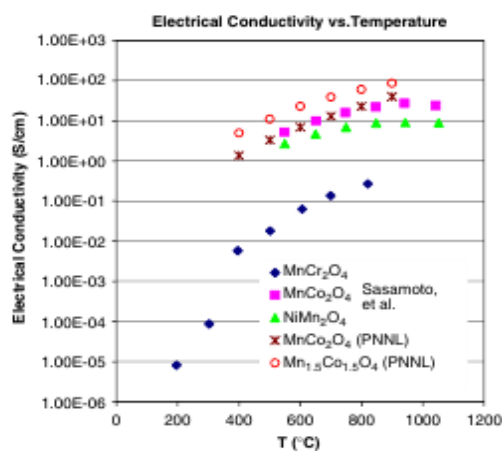
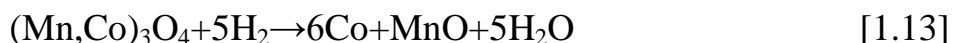


Рисунок 1.5 Электропроводность оксидов переходных металлов со структурой шпинели [60, 61]

Кроме высокой электронной проводимости, МСО покрытие должно также обеспечить барьер для хрома, диффундирующего к поверхности. С этой целью часто для получения высокоплотного покрытия из МСО после нанесения производится высокотемпературная обработка при 800°C в газовой смеси Ar/3%Н₂O/2.75%Н₂ в результате которого покрытие представляет собой пористый слой из смеси мелкозернистых MnO и Co:



Последующий отжиг на воздухе приводит к получению покрытия из Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ с закрытой пористостью [62]. Показано, что восстановительный отжиг является важным промежуточным шагом для последующего термического роста шпинели с хорошей адгезией к ферритной нержавеющей стали. Закрытая пористость слоя более устойчива к деформациям и улучшает термомеханическую стабильность контактов в процессе работы ТОТЭ.

В таблице 1.3 представлены данные по исследованию характеристик покрытий МСО, наносимых на детали из нержавеющей хромистых сталей различными способами. Как видно из таблицы 1.3, характерные значения сопротивления МСО покрытий находятся в диапазоне 3,5-170 мОм·см². Такой значительный разброс значений объясняется разницей в составах подложек, контактных материалов и схемах измерений.

Электроосаждение металлических покрытий

В последнее время для нанесения металлических покрытий стали рассматриваться такие бюджетные способы как электроосаждение и химическое осаждение [81-83], преимуществами которых являются хорошая адгезия с металлической подложкой, возможность нанесения покрытий на детали сложной формы, получение плотных беспористых покрытий и хорошая кроющая способность. Электроосаждение покрытия из металла или сплава с последующим окислением в рабочих условиях ТОТЭ приводят к образованию проводящих оксидных покрытий, блокирующих диффузию хрома к поверхности.

Таблица 1.3 Методы и способы получения покрытий на ферритных нержавеющей стали.

состав покрытия	Метод нанесения	марка стали	h , мкм	ASR, мОм·см ²	время, ч	контакт. паста\ катод	Источник
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	аэрозольное напыление	Crofer 22 APU Haynes 230	5-7	5-7	1000	LSCF, LSM	[63]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	аэрозольное напыление	SS 441	10-15	20	4000	LSM	[64]
MnCo ₂ O ₄	газоплазменное напыление	Crofer 22 APU	20-28	20	1000	LSM	[65]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	магнетронное нанесение	ZMG232L	0.5	60	600	платина	[66]
MnCo ₂ O ₄	Магнетронное нанесение	Crofer22 APU SS 430	5	6 17 0	5000 3000	LSM	[67]
MnCo ₂ O ₄	магнетронное нанесение	Fe-21Cr	10	5	1000	платина	[68]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	магнетронное нанесение	SS 441	2	3.5-5	1700	платина	[69]
MnCo ₂ O ₄	пакетная цементация	SS 430	10	10	200	платина	[70]
MnCo ₂ O ₄	плазменное осаждение	Crofer 22 APU	11.5 18.7	10 2 0	1000	платина	[71]
MnCo ₂ O ₄	покрытие окунанием	SS 430	15	6	1000	золото	[72]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	распыление в ВЧ-разряде	Crofer 22 APU	5-7	15	300	LSF	[73]
MnCo ₂ O ₄	трафаретная печать	ZMG232L 232J3	1-5	12-15	1000	платина	[74]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	трафаретная печать	SS 441	10-20	10	8844	LSM	[75]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	трафаретная печать	SS 430 E-brite Crofer 22 APU	10	40 7	400	LSF	[61]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	трафаретная печать	Crofer 22 APU	10-20	13	400	LSMC	[76]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	электроосаждение	SS 430	1,5	24	1200		[77]
MnCo ₂ O ₄	электроосаждение	SS 430	5	24	300	платина	[78]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	электрофорез	SS 441	15	59	500	платина	[79]
Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄	электрофорез	Crofer 22 APU	15	20	2500	LSM	[80]

Соосаждение Mn и Co из водных электролитов на постоянном токе с последующим окислением на воздухе при 900°C приводит к формированию плотного оксидного MCO покрытия со структурой шпинели [77-78, 81].

Осаждение сплава Co – Fe на сталь Crofer 22 APU с последующим окислением на воздухе при 800°C приводит к получению керамического покрытия со структурой шпинели состава CoFe_2O_4 [82]. Geng с соавторами получали оксидные покрытия составов $(\text{Ni-Fe})_3\text{O}_4$ [83], $(\text{Ni-Fe-Co})_3\text{O}_4$ [84] на ферритных нержавеющей сталях электроосаждением никеля из комплексных сульфатных электролитов с последующим отжигом на воздухе при 800°C. Было показано, что такие покрытия сдерживают диффузию хрома к поверхности, уменьшают сопротивление токовых коллекторов в 5-10 раз по сравнению с чистой сталью. Однако в работах не приводятся данные по исследованию временной стабильности сопротивления вышеперечисленных покрытий в рабочих условиях ТОТЭ, чтобы можно было судить о надежности и долговечности данных покрытий.

1.6 Катодные контактные материалы

Как было показано выше нанесение подходящих защитных покрытий на детали токовых коллекторов из нержавеющей хромистых сталей могут значительно улучшить проводимость контактного токового коллектора - катода. Для обеспечения механических контактов между повторяющимися блоками батареи ТОТЭ, ее герметизации, а также снижения контактного сопротивления между деталями токовых коллекторов и керамическими электродами прикладывается внешняя механическая нагрузка $\sim 0,2 - 0,5 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ [85-87]. Помимо нагрузки для герметизации катодных и анодных камер также используют специальные высокотемпературные стекольные герметики, например, на основе алюмосиликатов в виде паст или деталей, которые спекаются при 850° – 1050°C [88]. Электрический контакт электродов с токовыми коллекторами не может быть обеспечен только за счет механической нагрузки. Несмотря на высокие значения электронной проводимости электродных материалов ТОТЭ и металлических токовых коллекторов, механический контакт между ними может быть нарушен и обладать высоким сопротивлением. Такая ситуация возникает из-за тепловых градиентов вдоль площади батареи, термических перепадов в режимах запуска и

остановки ТОТЭ, что приводит к деформированию топливных элементов или деталей токовых коллекторов, и, как следствие, к выходу батареи из строя. По этой причине необходимы промежуточные керамические контактные слои, которые будут соединять между собой электроды ТОТЭ и токовые коллекторы. Кроме того такие слои должны иметь развитую пористую структуру для обеспечения газового транспорта к электродам, достаточную механическую прочность и обладать достаточно высокой электронной проводимостью.

Для герметизации батареи, спекания контактов между МЭБами и деталями токовых коллекторов, а также для восстановления материала анодов предварительно производится высокотемпературная термическая обработка всей конструкции, при температурах не выше температуры спекания герметика (обычно $\sim 930^{\circ}\text{C}$) и, соответственно, для технологичности процесса температура спекания электродных контактных материалов должна быть такой же. В анодной камере электропроводный контакт между никель - керметным анодом и токовым коллектором обеспечивают никелевой сеткой, пропитанной контактной пастой на основе оксида никеля.

Последующая термообработка батареи приводит к образованию прочных металл - керамических контактов с низким сопротивлением. Сложнее обеспечить надежный контакт с катодной стороны, так как переход представляет собой соединение металлического токового коллектора с защитным покрытием как минимум с двумя керамическими слоями микронной толщины – контактным катодным слоем и самим катодом (рисунок 1.6). Для уменьшения количества технологических операций и снижения стоимости сборки батареи ТОТЭ предпринимаются попытки совместить в одном слое функции защитного покрытия, препятствующего диффузии хрома с поверхности токового коллектора и обеспечения контакта с катодом [54,55]. Однако такой подход приемлем только в случае хром - толерантных катодных материалов, так как для обеспечения газового транспорта к электроду контактный слой должен иметь развитую систему пор, которая неизбежно будет способствовать испарению хрома с

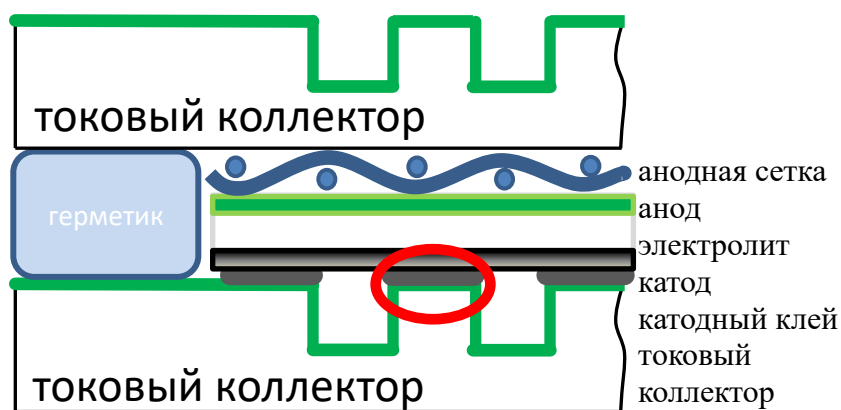


Рисунок 1.6 Схема поперечного сечения повторяющегося блока батареи ТОТЭ плпнарной конструкции

поверхности токкового коллектора.

В качестве материалов для катодных клеев рассматриваются известные катодные составы со структурой перовскита, такие как, например – $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2.5}$ (LSCuF), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (LSC), $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCF), так как имеют подходящие значения КТР, достаточно высокую электронную проводимость, а также стабильно работают в рабочих условиях катодной камеры [89]. Главным недостатком, ограничивающим их использование, является высокая температура спекания ($> 1100^\circ\text{C}$). Использование в качестве катодных контактных материалов композитов на основе LSM, LSCF с добавлением 4 - 7% палладия [90], серебра [91-93], или порошка Cu_2O [93] позволяет не только снизить температуру спекания контактного слоя до $800 - 900^\circ\text{C}$ благодаря лучшему сцеплению на границах фаз, но и дополнительно улучшить электронную проводимость за счет образования каркаса проводящей фазы. Коммерческие пасты из драгоценных металлов также используют в качестве катодных контактных материалов по причине высокой электронной проводимости. В работе [91] было показано, что использование серебра в качестве катодного контактного материала привело к его испарению в рабочем режиме ТОТЭ и осаждению на интерфейсе катод-электролит с уменьшением площади трехфазной границы, на которой происходит реакция смены носителя заряда.

Для улучшения адгезионной прочности катодного контактного слоя добавляют оксид алюминия, стекольные герметики, а также коммерческие связующие. В работах [94-97] показано, что введение упрочняющей фазы приводит к улучшению прочности сцепления нержавеющей хромистой стали и катода, однако ухудшается проводимость материала, а также отсутствует информация о химической стабильности таких соединений в рабочих условиях ТОТЭ. Следовательно, для возможности использования катодных составов в качестве катодных контактных слоев необходимо принять меры по снижению температуры спекания, улучшению прочности контактных слоев, сохранив достаточно высокую электронную проводимость перовскитов.

Решением проблем, связанных с использованием в качестве токовых коллекторов ферритных хромистых сталей является создание защитных покрытий, обеспечивающих минимальные значения удельного поверхностного сопротивления (ρ_{ASR}) между катодом ТОТЭ и токовым коллектором из нержавеющей хромистой стали в течение всего времени работы батареи ТОТЭ (не менее 30 000 часов).

ГЛАВА 2

МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Используемые методики

Дилатометрия

Измерения коэффициентов теплового расширения стали проводили на дилатометре Linseis L75 в диапазоне температур 40 – 1000 °С и скорости нагрева 10°С/мин в аргоне. Для этого из листов сталей выпиливали столбики размером 1.5x2x11 мм и дополнительно шлифовали. Для получения кривых спекания катодного контактного LSM клея одноосным прессованием получали столбики размером 2.5 x 2.5 x 7 мм из высушенной при комнатной температуре в течение суток и перетертой в агатовой ступке пасты катодного клея.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ

Для изучения микроструктуры и анализа состава поперечных сечений переходов токовый коллектор - катод использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50VP с системой микроанализа INCA Energy+Oxford.

Микрофотографии высокого разрешения и картирование химического состава по поверхности образца были получены на комбинированном приборе Dual Beam VERSA 3D HighVac.

Для микроструктурных исследований изготавливались шлифы поперечных сечений с симметричных сборок металлический токовый коллектор – керамический катод – металлический токовый коллектор. После токовых испытаний сборку помещали в форму и заливали акриловой смолой с проводящим наполнителем. После отвердевания смолы образец стачивали на

шлифовальном круге до середины симметричной сборки (Рисунок 2.1). Далее образец подвергался тонкой шлифовке и механической полировке с использованием набора алмазных суспензий и паст.



Рисунок 2.1 шлиф поперечного сечения симметричной сборки

Оптическая микроскопия

Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе OLYMPUS BX51 TRF, оснащенном цифровой камерой ALTRA.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре SIEMENS D-500. Съемка спектра с использованием $FeK_{\alpha 1}$ – излучения осуществлялась по углу 2θ в интервале $20 - 90^\circ$ с шагом сканирования 0.05° . Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS.

Измерение вязкости

Вязкость паст исследовали на ротационном визкозиметре Fungilab Alpha L при комнатной температуре. Диапазон вязкостей: 0.001-1500 сП.

Термогравиметрия

Термогравитрический анализ (ТГА) паст проводили на приборе Setaram Setsys EVO 16/18 в воздушной атмосфере в диапазоне температур $25 - 650^\circ C$. Максимальная рабочая температура прибора составляет $1650^\circ C$, погрешность

прибора в диапазоне изменения массы ± 200 мг составляет 100 мкг, а в диапазоне ± 20 мг – 10 мкг.

Высокотемпературная оптическая микроскопия

Температурные зависимости спекания образцов по ширине и высоте проводили на высокотемпературном оптическом микроскопе Misura® HSML. Для измерений методом одноосного прессования из высушенной при комнатной температуре в течение суток и перетертой в агатовой ступке пасты катодного клея прессовали пластинки размером 5 x 5 x 2 мм. Измерения проводили при скорости нагрева 10°C / мин в диапазоне температур 25 – 1100°C.

КРС – спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния света получали с помощью прибора Bruker Senterra micro - Raman system, соединенного с оптическим микроскопом OLYMPUS BX51 в рабочем диапазоне 400 – 3600 см⁻¹ со спектральным разрешением 9 – 15 см⁻¹. Спектры записывали при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 532 нм. Рабочая мощность лазера 4 мВт.

Исследования фазового состава на переходах токовый коллектор – катод методом КРС – спектроскопии проводили на шлифах поперечных сечений, после исследования на них микроструктуры и химического состава методом сканирующей электронной микроскопии.

Высокотемпературная электронная проводимость.

Измерения высокотемпературной электропроводности керамических образцов LSM проводили на воздухе стандартным четырехконтактным методом в температурном интервале 25 – 900 °С. Из исходных порошков методом одноосного прессования с последующим отжигом при температуре 1280 °С изготавливали столбики. После отжига столбики шлифовались до конечного

размера 2 x 2 x 10 мм. В качестве контактов использовали платиновую проволоку, которой обвязывали столбики с обеих сторон.

2.2 Исследуемые образцы и методики их приготовления

Токовые коллекторы

В качестве материалов токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов были использованы 2 марки ферритных нержавеющей сталей: специальная сталь Crofer 22 APU производства фирмы ThyssenKrupp (стальной лист) и отечественная сталь 08X18T1 производства Челябинского металлургического комбината (стальной лист). Химический состав сталей представлен в таблице 2.1. Для исследования коэффициентов теплового расширения (КТР) сталей были изготовлены столбики размером 1.5 x 2 x 11 мм. На рисунке представлены результаты измерений КТР сталей. Среднее значение КТР Crofer 22 APU составляет $11.85 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и соответствует значениям, указанными в технической спецификации стали [34]. Результаты dilatометрических измерений КТР отечественной стали от комнатной температуры до 1100°C также приведены на рисунке 2.2. Среднее значение КТР стали 08X18T1 в диапазоне от комнатной температуры до 1100°C составляет $12.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, следовательно, данная сталь подходит для использования в качестве материалов для токовых коллекторов.

Получение керамических покрытий состава $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$.

Метод электростатического спрей-пиролиза.

Покрyтия на основе оксидов состава $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ наносили методом электростатического спрей-пиролиза. Данный метод заключается в электростатическом осаждении раствора металлоорганических комплексов на поверхность проводящего образца с приложением высокого напряжения (15 – 30 кВ) между образцом и раствором. Для этого была разработана и создана

Таблица 2.1 Химический состав ферритных нержавеющей сталей Crofer 22 APU и 08X18T1

	Crofer 22 APU	Crofer 22H	08X18T1
Fe	осн.	осн.	осн.
Cr	22	22	18
C	<0.03	0.03	0.06
Ti	0.08	0.1	0.63
Si	<0.5	0.5	0.41
Mn	0.5	0.8	0.41
Ni	-	0.5	0.41
S	-	0.03	0.002
P	<0.5	0.025	0.5
Cu	<0.5	0.25	0.07
Mo	-	-	0.021
W	-	1.0-3.0	0.01
Nb	-	0.2-1.0	-
Ni	-	0.5	0.41
V	-	-	0.03
КТР, °C⁻¹ (25 - 1000°C)	$13.2 \cdot 10^{-6}$	$12.9 \cdot 10^{-6}$	$12.6 \cdot 10^{-6}$

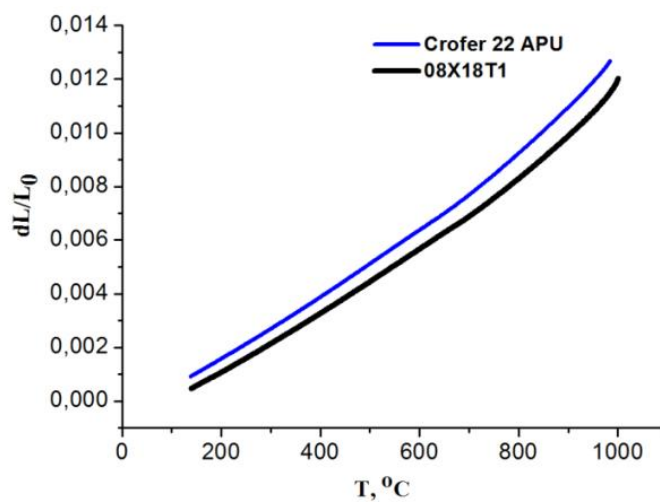


Рисунок 2.2 Зависимости относительного удлинения ферритных нержавеющей сталей марок Crofer 22 APU и 08X18T1 от температуры

установка, схема которой представлена на рисунке 2.3. Основными элементами установки являются: источник высокого напряжения, распылительная головка с регулируемым механизмом подачи раствора, нагреватель образца. В работе использовали источники высокого напряжения «+» и «-» полярности ИВНР-30/1 (ООО Плазон), рассчитанные на выходное напряжение до 30 кВ, ток в нагрузке до 1 мА с ручной регулировкой напряжения. Напыление покрытий производили на нагретый образец (200 – 650°C). Для нанесения покрытий использовали металлоорганические комплексы карбоксилатов. Синтез металлоорганических комплексов осуществляли экстракционным методом в двухфазной системе водный раствор нитрата металла – органическая кислота. В качестве карбоновой кислоты использовали 2 - этилгексановую кислоту (2 - ЭГК) (99%), $C_8H_{16}O_2$, $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COOH$. Кислоту использовали без дополнительной очистки.

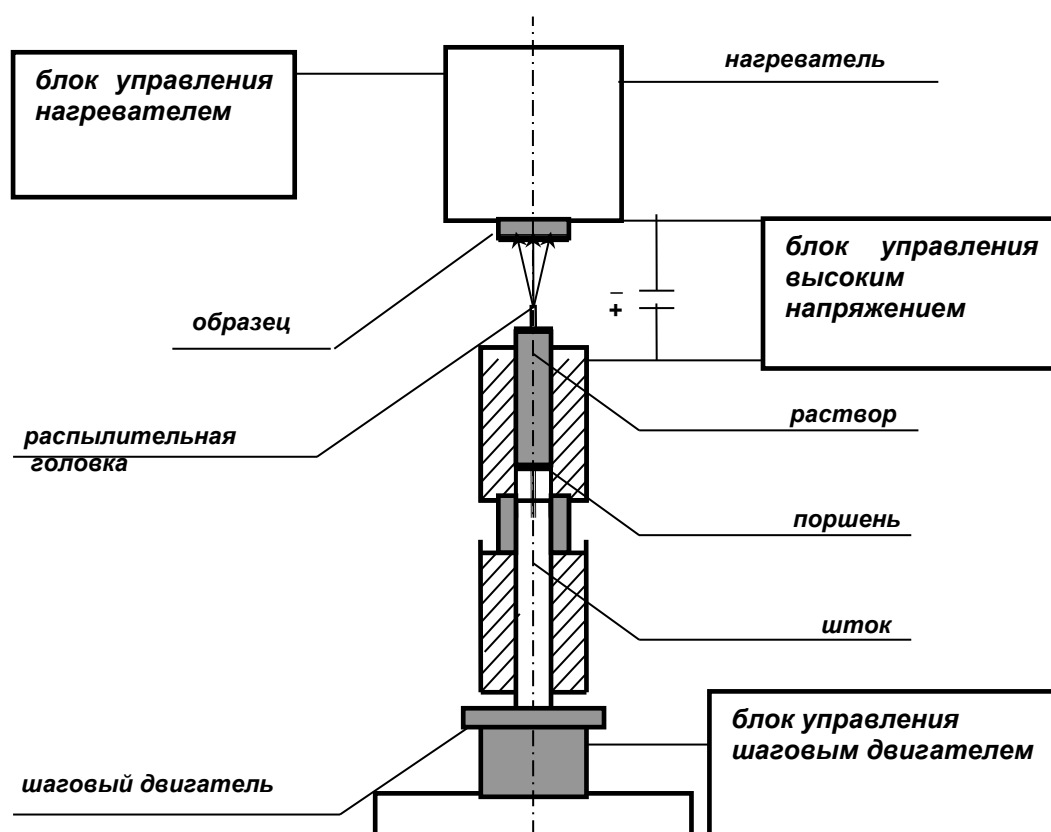
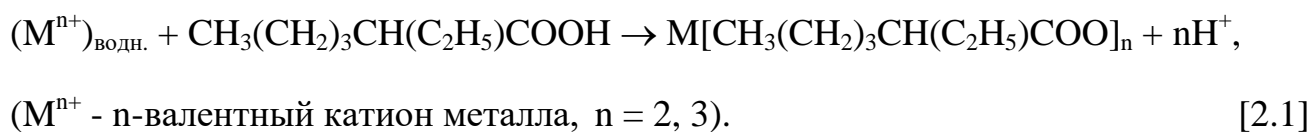


Рисунок 2.3 Схема установки для нанесения покрытий методом электростатического «спрей-пиролиза»

Реакция протекает по обменному механизму:



Экстракцию проводили из кислых и слабокислых растворов. Для поддержания рН среды использовали водный раствор NH_4OH . Время экстракции: 30 – 60 мин. Разделение водной и органической фазы проводили в термостатируемой делительной воронке при подогреве с целью более эффективного разделения фаз. Дополнительно для удаления остаточной водной фазы из экстракта проводили его центрифугирование. Концентрацию полученного продукта определяли гравиметрически после прокаливания навески экстракта.

Для достижения необходимой для напыления вязкости и удельного сопротивления в раствор карбоксилатов дополнительно вводилось: 5 мл диметилформамида (ДМФА), 2.2 г канифоли и 1.5 мл толуола на 30 мл раствора карбоксилата. После осаждения покрытия методом спрей - пиролиза проводили отжиг образца при 800°C в течение 1 – 2 часов на воздухе для окончательного удаления органики и образования оксидного покрытия.

Кинетика окисления токовых коллекторов из стали с защитными покрытиями

Одной из задач покрытий на основе $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ оксидов со структурой шпинели является защита открытых поверхностей ферритных нержавеющей сталей от окисления. Исследование окисления образцов ферритных нержавеющей сталей проводилось взвешиванием образцов после окисления каждые 50 часов. Испытания проводились при температуре 850°C в воздушной атмосфере на образцах сталей Crofer 22APU и 08X18T1 толщиной 1 мм и диаметром 1 мм. Для испытаний покрытия наносились на обе стороны образца. Одновременно с исследованием привеса образцов с покрытиями проводились исследования контрольных образцов сталей без покрытия.

Электроосаждение металлических никелевых покрытий

Для приготовления электролитов никелирования использовались химические реактивы отечественного производства классом чистоты не ниже “ч”. В таблице 2.2 приводятся характеристики использованных электролитов. В качестве электролитов использовались хлоридный и сульфаматный электролиты, а также электролит Уоттса. Для приготовления хлоридного «активационного» электролита навеску соли никеля растворяли в разбавленной 50% соляной кислоте при постоянном перемешивании. Механическую очистку электролитов проводили фильтрацией воронкой Бюхнера через обеззоленный бумажный фильтр. После проводили селективную очистку электролита на низких плотностях тока $0.1 - 0.2 \text{ А/дм}^2$ в течение суток.

Таблица 2.2 Составы электролитов никелирования

	Хлоридный (активационный) электролит	Электролит Уоттса	Сульфаматный электролит
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		400 г/л	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	100 г/л	13 г/л	15 г/л
$(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			400 г/л
HCl	500 г/л		
H_3BO_3		30 г/л	30 г/л
2-бутин 1.4-диол		1 г/л	
$t, ^\circ\text{C}$	20	55	50
$J, \text{А/дм}^2$	1		
pH		5,5	4.0

Сульфаматный электролит готовили из растворов никеля сульфаминовокислого и хлорида никеля в дистиллированной воде. Раствор нагревали до 60°C и добавляли 2 - бутин 1.4 - диол; доводили раствор до нужного значения кислотности добавлением борной кислоты, фильтровали, проводили

селективную очистку. Уровень рН электролита поддерживали в диапазоне рН = 3.0 - 4.2.

Для приготовления электролита Уоттса необходимое количество сульфата никеля и хлорида никеля растворяли в дистиллированной воде при нагревании до 80°C на плитке с магнитной мешалкой. После полного растворения солей добавляли борную кислоту. Затем раствор фильтровали через бумажный фильтр. Для очистки электролита от примесей органического характера электролит подвергали селективной очистке при низкой плотности тока 0.1 - 0.2 А /дм². Уровень рН электролита поддерживали в диапазоне рН = 4.5 - 5.

Подготовка поверхности образцов для электроосаждения

Модельные токовые коллекторы диаметром 15 мм вырезались из листа стали толщиной 1 мм. Для обеспечения электрического контакта при осаждении к образцам из стали Crofer 22 APU приваривались контактные провода из проволоки той же марки. Для снятия тонкой окисной пленки образцы шлифовали на алмазном круге зернистостью 70 мкм. После этого образцы очищали порошком венской извести и обезжиривали в ультразвуковой ванне. Для обезжиривания использовали водный раствор следующего состава: жидкое мыло – 50мл/л, щавелевая кислота – 10 г/л, этиловый спирт – 10 мл/л, аммиак (25%) – 15 мл/л. Перед осаждением образцы промывались в дистиллированной воде, высушивались и взвешивались на аналитических весах OHAUS DV 314 C (1 класс точности).

Нанесение защитных никелевых покрытий в нестационарном режиме

Электроосаждение металлического никеля проводили последовательно в два этапа. Сначала поверхность стали активировали на переменном токе плотностью 2 А / дм² при комнатной температуре в хлоридном электролите 30 – 50 с. В процессе активации поверхность образца протравливается и одновременно наносится тонкий подслоя никеля (рисунок 2.4). Предварительная активация

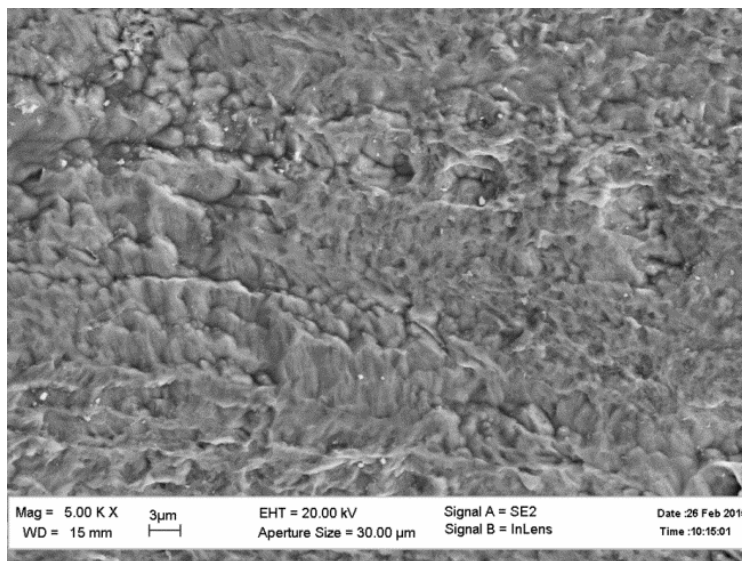


Рисунок 2.4. Микроструктура поверхности образца после активации

поверхности образца обеспечивает хорошую адгезию для дальнейшего нанесения покрытия. После активации на промытую в воде деталь наносили никелевое покрытие из растворов сульфаматного электролита или электролита Уоттса при температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$ электроосаждением импульсным током плотностью 2.5 - 10 А /дм² со скважностью импульсов (отношении времени импульса тока к сумме времен импульса и паузы) 75 – 80% или импульсным током однополупериодной синусоидальной формы частотой 50 Гц. В таблице 2.3 представлены разработанные режимы электроосаждения никеля с получением адгезионно - прочных плотных покрытий в двух разных электролитах.

Для устранения наводораживания покрытий, приводящее к нежелательной пористости осадков в процессе осаждения производили ударное встряхивание образца с частотой $1 \pm 0,1$ Гц. Полученные образцы с покрытиями промывали в дистиллированной воде и просушивали. Толщина покрытий определялась по привесу и варьировалась в зависимости от времени осаждения. Так покрытие толщиной 16 мкм получалось при длительности осаждения 4.5 мин при плотности тока 6 А/см². Адгезионную прочность покрытия определяли с помощью теста на отрыв скотч - ленты, а также методом шлифования по ГОСТ 9.306-88.

Режимы осаждения покрытий. Морфология осадков.

На рисунке 2.5 представлены фотографии поверхности покрытий, полученных в 4 различных режимах осаждения (Таблица 2.3). Осаждение покрытий из электролита Уотса в импульсном режиме со скважностью 81% (1 режим) приводит к образованию типичной морфологии Ni - кристаллитов с ГЦК решеткой, ориентированных по оси (110). Известно, что такая морфология обусловлена присутствием или образованием в католите атомарного водорода [98]. Как видно из рисунка, морфология поверхности покрытий из сульфатного электролита с добавлением 2 – бутин - 1.4 - диола, полученных в режимах прямоугольного и синусоидального однофазного сигнала значительно отличается от покрытий, полученных из электролита Уотса (Рисунок 2.5. в, г). Исследование покрытий, полученных в 4 различных режимах вышеуказанными методами показали, что все покрытия обладают хорошей адгезионной прочностью. Однако из соображений простоты эксплуатации и контроля химического состава для нанесения защитных покрытий был выбран стандартный электролит Уотса. Далее речь будет идти о никелевых покрытиях, нанесенных из электролита Уотса в импульсном режиме.

После нанесения покрытий проводили вакуумный диффузионный отжиг при 900°C в течение часа. Как видно из рисунка 2.6, поверхность никелевых покрытий после вакуумного отжига, осажденных из разных электролитов после отжига имеет схожую морфологию.

2.3 Исследование поведения электросопротивления перехода токовый коллектор - катод в условиях катодной камеры ТОТЭ

Испытания разработанных защитных покрытий проводили на измерительных ячейках (сборках), позволяющих получить информацию об электросопротивлении переходов токовый коллектор – катод, находящихся в воздушной атмосфере при 850°C под токовой нагрузкой. Для исследований

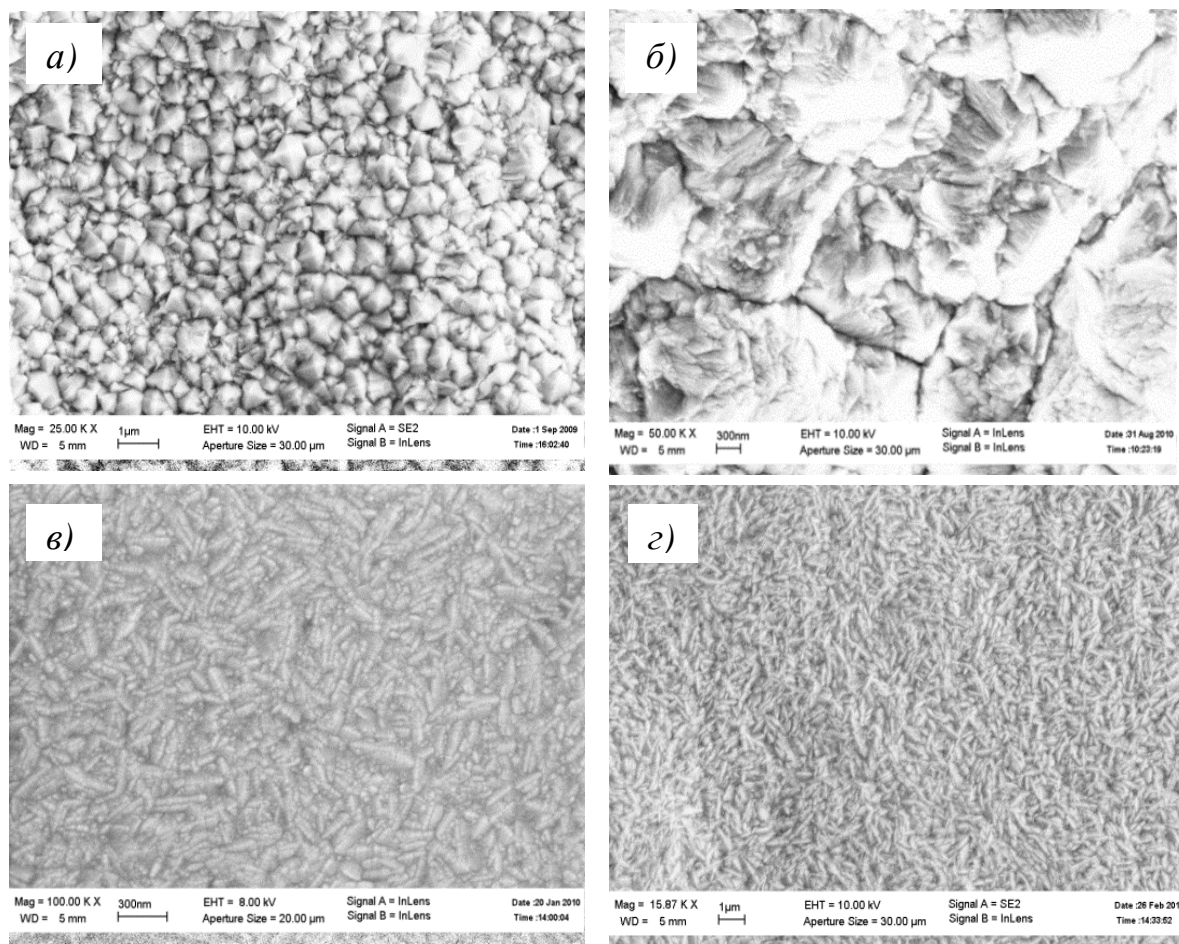


Рисунок 2.5 Электронные микрофотографии морфологии поверхности никелевых покрытий, полученных в 4 различных режимах импульсного электроосаждения:

а) 1 режим, б) 2 режим, в) 3 режим, г) 4 режим

Таблица 2.3 Режимы осаждения никелевых покрытий

№	Электролит	плотность тока, $T_{\text{электролита}}$	Вид сигнала
1	Электролит Уотса	10 - 15 А/дм ² , 55°С	Прямоугольный $t_i=22$ мс, $t_p=5$ мс.
2	Электролит Уотса	10 - 15 А/дм ² , 55°С	Синусоидальный 50 Гц, однополупериодное выпрямление
3	Сульфаматный электролит	10 - 15 А/дм ² , 55°С	Прямоугольный $t_i=22$ мс, $t_p=5$ мс.
4	Сульфаматный электролит	10 - 15 А/дм ² , 55°С	Синусоидальный 50 Гц, однополупериодное выпрямление

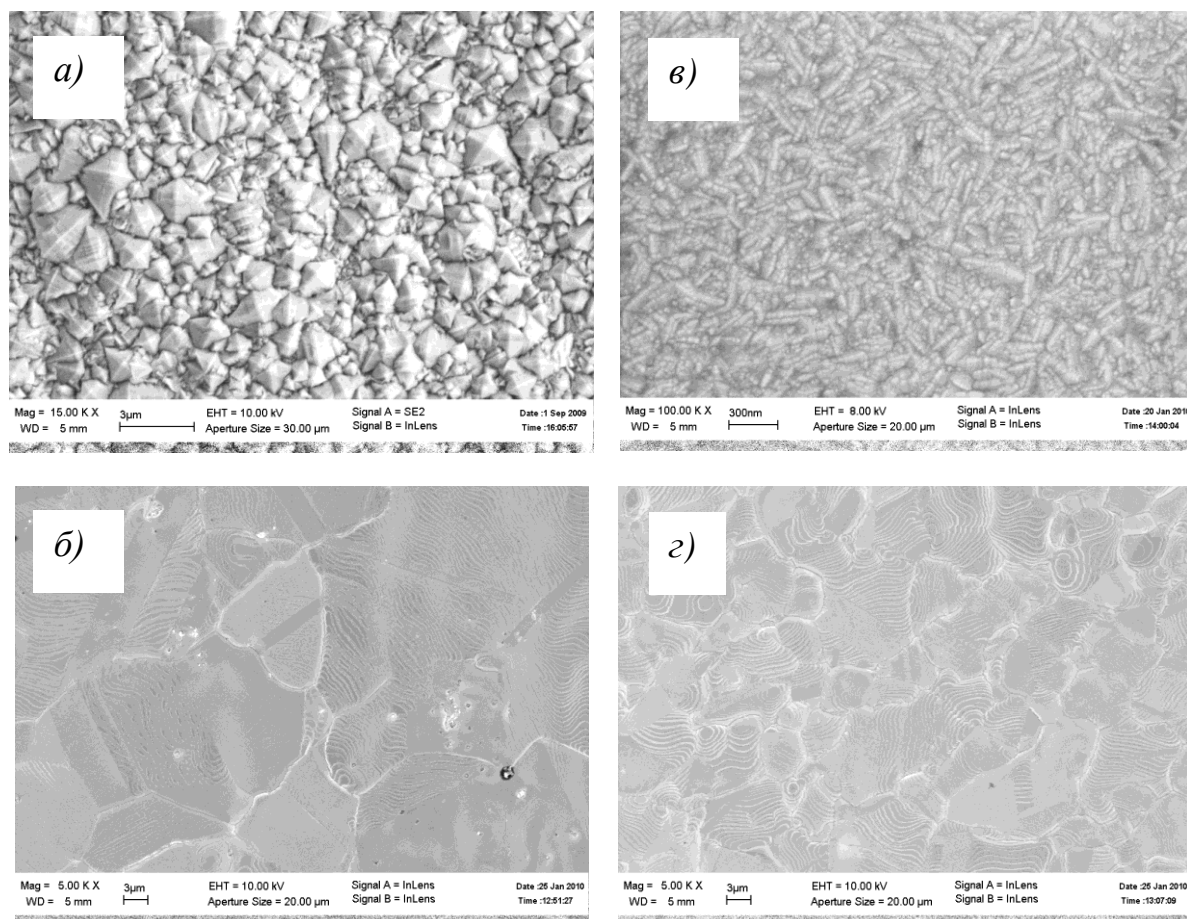


Рисунок 2.6 микрофотографии поверхности образцов сразу после осаждения в режиме 1(а, б) и режиме 3(в, г) до и после вакуумного отжига, соответственно

электросопротивления переходов токовый коллектор – катод в воздушной атмосфере при температуре 850°C под токовой нагрузкой разработаны и изготовлены пятислойные сборки:

*ферритная нержавеющая сталь с защитным покрытием/(LSM катод)/
ферритная нержавеющая сталь с защитным покрытием,*

где LSM - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

На рисунке 2.7. представлена конструкция симметричной сборки. В процессе всего времени испытаний через сборку пропускали постоянный ток плотностью 0.5 А/см². Измерительная ячейка собиралась из двух модельных образцов токовых коллекторов с нанесенными защитными покрытиями и модельного образца катодного материала (диск LSM). Для обеспечения надежного механического и электрического контакта между токовым коллектором и диском LSM наносили

слой катодного клея из того же материала, способом, описанный в работе [A7]. Толщина слоя клея после спекания составляла ~ 20 мкм.

Измерительная ячейка помещалась в кварцевый реактор. В реакторе (1) кварцевый поршень (2) прижимает кварцевую лодочку (3) с расположенной на ней измерительной ячейкой (4). С обратной стороны кварцевой трубы расположена пробка (на рисунке не представлена), которая центрирует поршень, а с помощью пружин, прикрепленных к пробке, создается требуемое усилие на поршень ~ 0.1 кг/см². Кварцевая труба вставлялась в трубчатую печь и нагревалась до рабочей температуры 850°C.

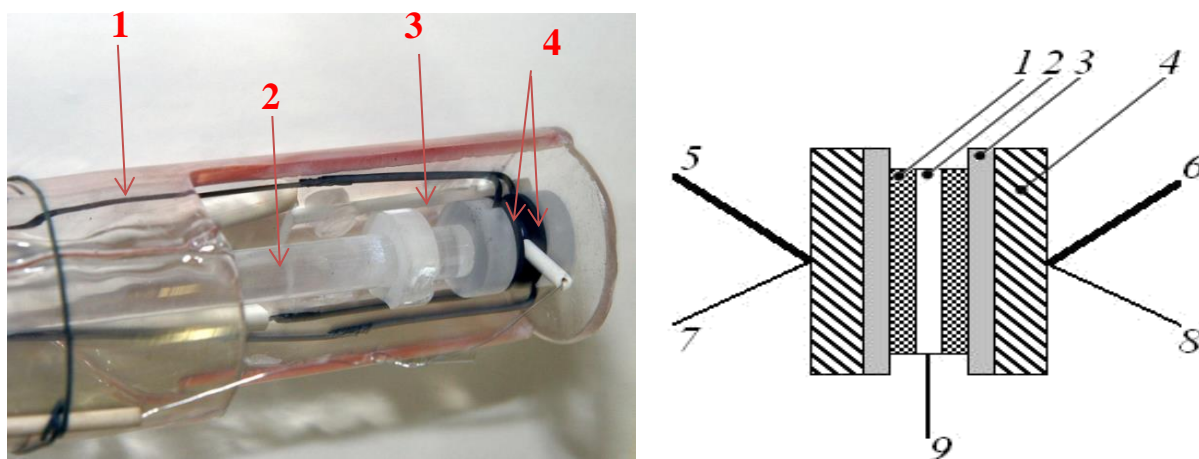
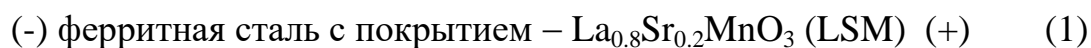


Рисунок 2.7 Фотография кварцевого реактора и конструкции сборки из 2-х образцов токовых коллекторов с нанесенным защитным покрытием и диска катодного материала. 1 – Диск катодного материала LSM; 2 – Платиновое кольцо; 3 – Защитное покрытие; 4 – Ферритная нержавеющая сталь; 5,6 – Токовые коллекторы; 7,8,9 – Потенциальные электроды

Для измерений электросопротивлений переходов «токовый коллектор – катод» использовали пятиконтактный метод: к образцам токовых коллекторов подводились два токовых и два потенциальных электрода, а также один дополнительный потенциальный электрод крепился к центральной части диска LSM. Использование данной схемы измерений позволяет проводить измерения переходов токовый коллектор – катод, включенных как в прямом, так и в обратном направлениях:



Электрическая полярность перехода, включенного в прямом направлении (1), соответствует рабочей полярности ТОТЭ.

Величина сопротивлений переходов токовый коллектор – катод определялась из измерений вольтамперных характеристик перехода, что позволило исключить ошибку, связанную с наличием на переходе термо - ЭДС.

Приготовление керамических образцов катодного материала.

Синтез однофазного высокодисперсного порошка манганита лантана стронция для изготовления из катодного материала керамических образцов имеющих форму диска и паст катодного контактного материала проводили цитратным методом. В качестве исходных компонентов, содержащих катионы целевого материала, были взяты: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.) и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Соли металлов в необходимых количествах растворялись в дистиллированной воде с добавлением моногидрата лимонной кислоты (ч.) в качестве комплексообразующего агента и восстановителя для осуществления реакции горения. Полученная смесь интенсивно перемешивалась на магнитной мешалке при умеренном нагревании до полной гомогенизации среды. Далее гомогенный раствор выпаривался в сушильном шкафу при 130°C . После полного удаления слабосвязанной воды смесь в кварцевом стакане нагревали при 400°C на лабораторной электроплитке для инициирования реакции горения. Полученный оксидный прекурсор тщательно перетирали в агатовой ступке и отжигали при 1300°C с изотермической выдержкой в 7 часов на воздухе для удаления углерод - содержащих остатков и формирования однофазного LSM материала.

Из полученного порошка методом одноосного прессования изготавливали модельные образцы диаметром 10 мм и высотой 3-4 мм. Спекание керамических образцов имеющих форму диска проводили на воздухе по программе при температуре 1150°C в течение 5 часов для получения образцов с открытой пористостью $\sim 85\%$ согласно измерениям методом гидростатического

взвешивания. После спекания образцы шлифовали с двух сторон и отмывали спиртом в ультразвуковой ванне.

2.4 Приготовление катодного контактного материала

В качестве материала катодного клея был выбран традиционный катодный состав - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ с достаточно высокой проводимостью $\sim 200 \text{ S/cm}$ [99]. Такой материал обладает смешанной проводимостью, однако в катодном клее ионная компонента проводимости, которая важна для протекания окислительно-восстановительной реакции на трехфазной границе, не важна.

Полученный порошок был исследован методом рентгенофазового анализа (рисунок 2.8). Результаты исследования показали, что полученный порошок практически однофазный перовскит с постоянной решетки $a=5.470(3)\text{Å}$, объемом элементарной ячейки $V=116.5 \text{ Å}^3$ и плотностью $\rho=6.24 \text{ г / см}^3$.

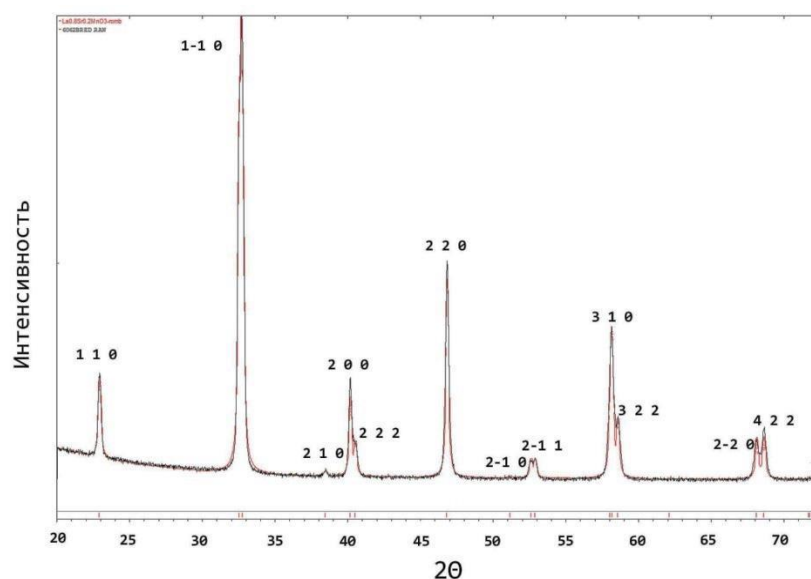


Рисунок 2.8 Рентгенограмма порошка $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, синтезированного цитратным методом

Морфология исходного синтезированного порошка представлена на рисунке 2.9. Из рисунка видно, что порошок представлял собой совокупность агломератов размером 100 – 300 мкм, образованных из более мелких зерен. Для использования порошка LSM в качестве материала основы катодного клея необходимо понизить его температуру спекания. Температура спекания сильно зависит от дисперсности

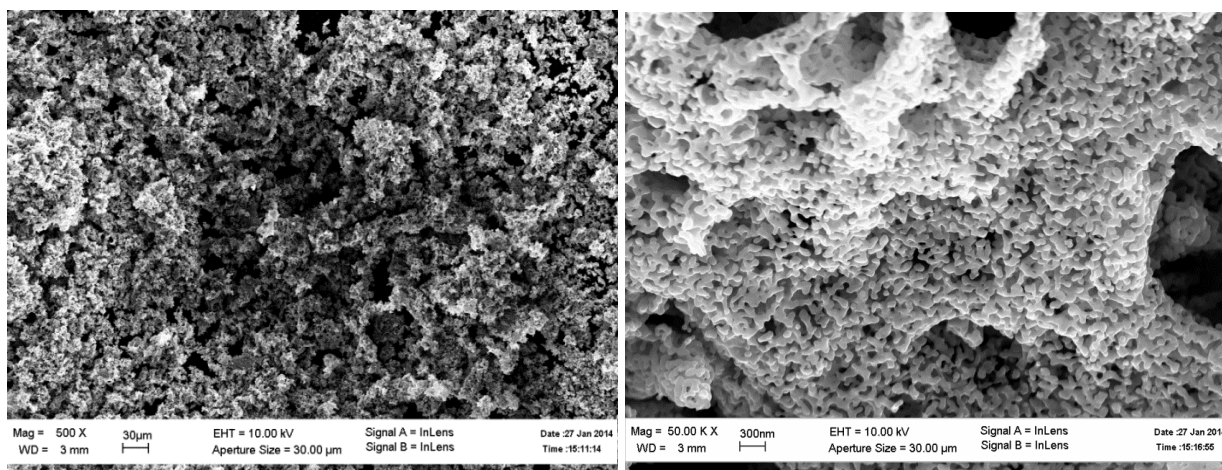


Рисунок 2.9 Морфология порошка $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, синтезированного цитратным методом исходного порошка: чем меньше размер частиц порошка, тем больше их поверхностная энергия, обеспечивающая снижение температуры спекания [100-103]. Для этой цели увеличивали реакционную поверхность частиц порошка, путем последовательных перемолов исходного порошка с добавлением этанола в планетарной шаровой мельнице. Для получения мелких фракций (менее 10 мкм) порошок последовательно мололи с этанолом в планетарной мельнице с размольными циркониевыми шарами размером 3 мм по режиму:

частота вращения чаши в мельнице – 550 об/мин

длительность размола – 2 мин

длительность паузы между размолами – 2 мин

количество повторений – 150.

После размола размер отдельных частиц не превышал 1 мкм (Рисунок 2.10 а).

Для приготовления пасты катодного контактного материала была подобрана связка из смеси бутанола с толуолом в массовом соотношении 30% / 70% и поливинилбутирала – 10% по массе порошка LSM. В качестве пластификатора добавляли диэтиладипинат. Добавление пластификатора дает свободу в выборе способа нанесения: варьирование соотношения порошка и смеси бутанол / толуол / пластификатор позволяет наносить катодный контактный слой в виде чернил, пасты или гибкой ленты. Для приготовления пасты катодного контактного материала готовили связующий раствор из смеси бутанола с толуолом в массовом

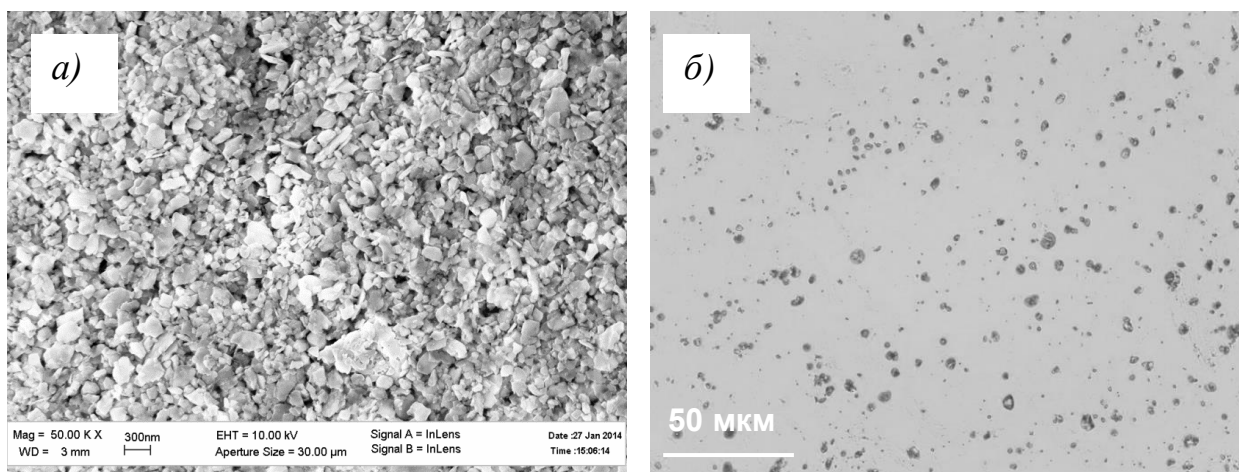


Рисунок 2.10 а) Морфология частиц порошка $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, полученного цитратным способом после 5 часов перемола в шаровой мельнице Fritsch PULVERISETTE 5 classic line; б) изображение коммерческого порошка полиметилметакрилата, полученное в проходящем свете оптического микроскопа Olympus BX51

соотношении 30%/70% и поливинилбутираля – 10% по массе порошка LSM. В качестве пластификатора к раствору добавляли диэтиладипинат. С целью получения необходимой пористости контактного материала к порошку LSM добавляли 10% порошка полиметилметакрилата. Выбор данного порообразователя обусловлен подходящим размером частиц (до 10 мкм) для получения требуемой пористости (Рисунок 2.10 б), нерастворимостью в бутаноле и толуоле, а также достаточно низкой температурой сгорания 260 °С (Рисунок 2.10). Во избежание слипания частиц порошка во время спекания слоя контактного клея в смесь дополнительно вводился диспергирующий агент – диаминопропан.

Контейнер с компонентами перемешивали в планетарном миксере ARE-250 Thinky по программе: 30 минут – перемешивание; 30 минут – пауза; общая продолжительность перемешивания - 4 часа со скоростью 600 об/мин.

Консистенция пасты варьировалась по весу пластификатора, введенного в клей и по процентному соотношению массы порошка к раствору бутанол – толуол. Для нанесения клея методом окрашивания было использовано соотношение порошка к связке 1:2. Такое соотношение компонентов позволяет получать пасту вязкостью 1100 сПа·с для нанесения катодного клея методом окрашивания (Рисунок 2.11).

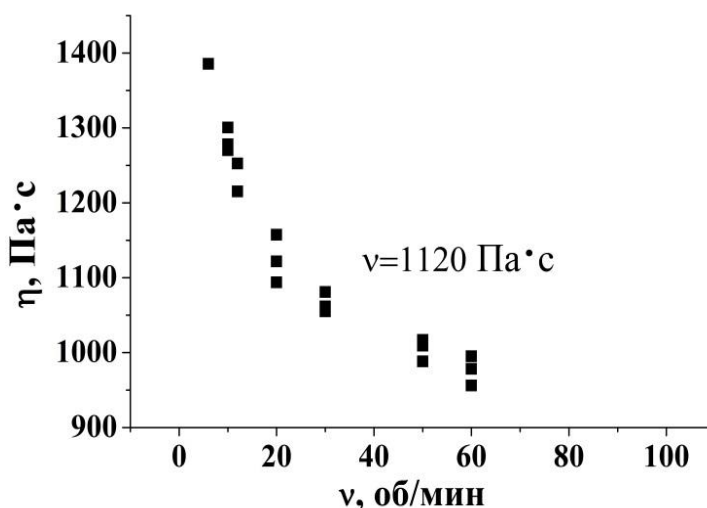


Рисунок 2.11 Зависимость динамической вязкости пасты катодного клея от скорости вращения шпинделя

На рисунке 2.12 приводится график временной зависимости потери массы пасты катодного контактного клея в процессе нагрева от комнатной температуры до 550°C на воздухе, полученный методом термогравиметрии (ТГ). Из рисунка видно, что при нагреве до 300°C произошла значительная потеря массы за счет полного испарения и выгорания связующих компонентов. При дальнейшем нагреве масса клея фактически не менялась.

Анализ дилатометрической кривой спекания клея, а также кривых спекания, полученных методом высокотемпературной оптической спектроскопии показал, что предложенный выше режим размола позволил увеличить поверхностную энергию порошка LSM и тем самым понизить температуру спекания LSM клея до $850\text{-}900^{\circ}\text{C}$.

Стабильность контактов токовый коллектор-катод, соединенных пастой контактного клея, проверяли в режиме термоциклирования от 850°C до комнатной температуры. На рисунке 2.13 представлены результаты исследования временной зависимости величины удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 APU с защитным покрытием | LSM-клей | LSM-катод на воздухе при постоянной нагрузке через поперечное сечение $0,5\text{ А/см}^2$ с течением времени в режиме термоциклирования.

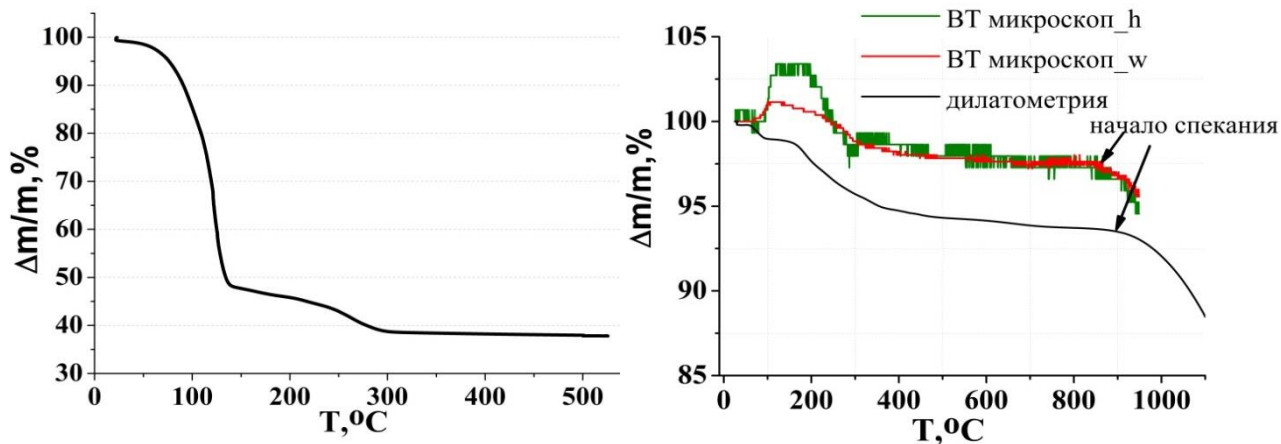


Рисунок 2.12 Кривая потери массы (ТГ) катодного контактного материала $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (слева) и усадочные кривые, полученные с помощью дилатометра и высокотемпературного оптического микроскопа (справа).

Для исследований использовали образцы из стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями толщиной 13 и 20 мкм, о которых пойдет речь в 4 главе. Как видно из рисунка, в течение всего времени испытаний сопротивление перехода для всех образцов только уменьшалось. К окончанию испытаний значения сопротивления составляли 17 – 23 мОм·см². Термоциклирование фактически не повлияло на общую тенденцию уменьшения сопротивления, характерную для никелевых покрытий, наносимых на ферритные нержавеющие стали по разработанной методике [A8]. Следовательно, между керамическим катодом и металлическим токовым коллектором был сформирован надежный механический контакт посредством нанесения слоя катодного клея. Исследование поперечного сечения перехода после токовых испытаний показало, что на границах токовый коллектор – катодный клей и катодный клей – катод наблюдается хорошее сцепление материалов и четкие переходы на границах (Рисунок 2.14).

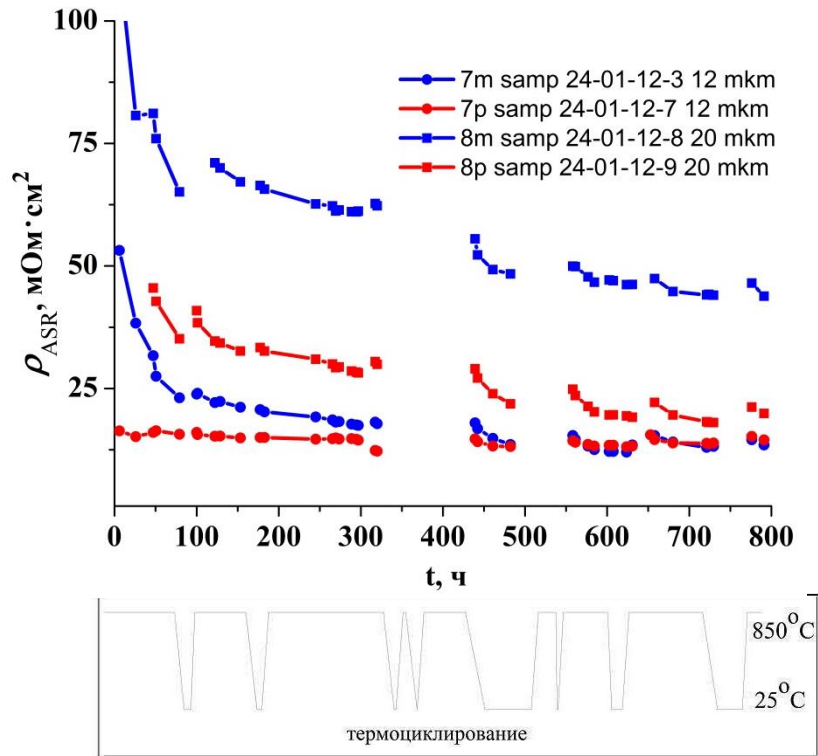


Рисунок 2.13 Зависимость величины удельного сопротивления перехода токовый коллектор-катодный контактный материал-катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 A/cm^2 на воздухе при 850°C для стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями

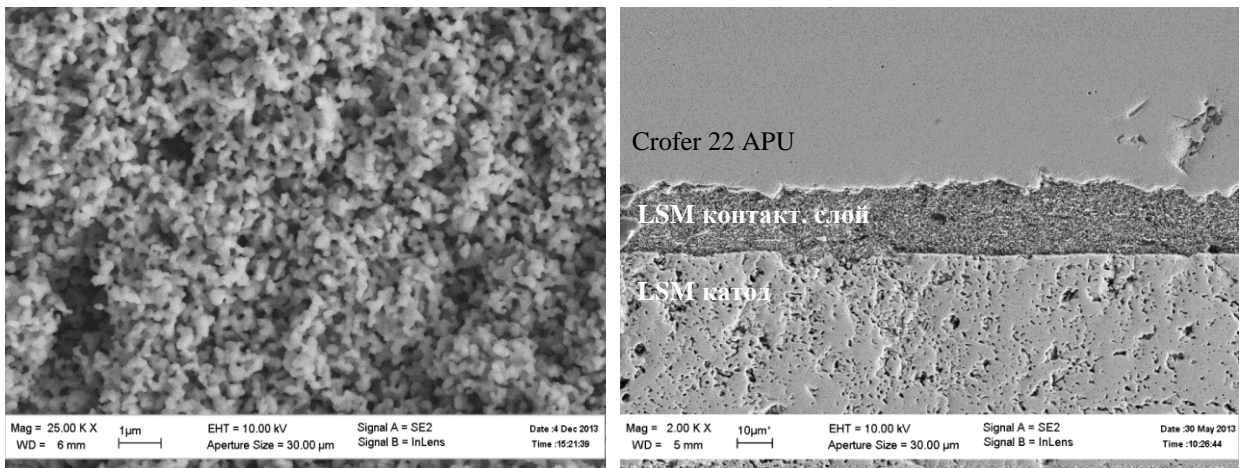


Рисунок 2.14 электронно-микроскопическое изображение микроструктуры катодного контактного LSM клея (слева) и поперечного сечения перехода Crofer 22 APU с защитным покрытием | LSM-клей | LSM-катод (справа) после термоциклирования

ГЛАВА 3

Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов из нержавеющей хромистых сталей с защитными керамическими покрытиями на основе $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ оксидов

3.1 Методика нанесения покрытий на основе $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ оксидов методом электростатического спрей-пиролиза

Высокая проводимость полупроводников р – типа составов $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ обусловлена прыжковым механизмом поляронов малого радиуса. Быстрые реакции поляронного обмена между катионами $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ и $\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+}$ обусловлены низкими энергиями активации, которые составляют десятые доли эВ. Высокая проводимость составов $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, химическая стабильность во времени [104] и подходящие значения КТР делают данные керамики привлекательными для использования в качестве защитных покрытий токовых коллекторов ТОТЭ.

Для нанесения тонких керамических покрытий используются различные методики, такие как плазменное осаждение [60,102,103], нанесение покрытий в виде спреев [61,104], метод трафаретной печати [61,71-73]. В последнее время исследователи обратили внимание на методику электроосаждения металлов с последующим отжигом на воздухе для получения керамических покрытий со структурой шпинели [32,77]. Универсальной методикой, позволяющей наносить как тонкие газоплотные электролиты, так и пористые электроды является методика электростатического спрей-пиролиза [105-108]. Суть метода заключается в распылении аэрозоля проводящей жидкости с приложением потенциала между образцом и жидкостью. Преимуществами такой методики являются простота, использование недорогих и нетоксичных прекурсоров, а также простой контроль морфологии осаждаемых слоев. Поэтому для нанесения

защитных покрытий на основе сложных оксидов $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ со структурой шпинели была выбрана методика электростатического спрей-пиролиза, разработаны составы соответствующих проводящих металлоорганических комплексов, разработана и реализована установка для нанесения покрытий на воздухе.

Схема установки представлена на рисунке 2.2 (Глава 2). Проводящий раствор металлоорганических комплексов из шприца подается через отверстие иглы из нержавеющей стали диаметром 0.7 мм. Скорость подачи раствора регулируется изменением частоты импульсов шагового двигателя. Для распыления раствора в виде аэрозоля между жидкостью и образцом подается высокое напряжение (15 – 25 кВ). Полученный аэрозоль за счет сил электростатического притяжения осаждается на разогретый образец, расположенный над иглой и припекается. Сразу после осаждения покрытия на поверхности стального образца образуется аморфная пленка. Для кристаллизации покрытия проводился последующий кратковременный отжиг при 850°C в течение 1 – 2 часов на воздухе.

Влияние полярности источника на морфологию поверхности

В работе использовались источники высокого напряжения положительной и отрицательной полярности. Исследование морфологии получаемых покрытий, показали, что полярность источника заметно влияет на структуру слоя. Дефекты на поверхности образцов похожи при одинаковой полярности и различны для образцов, напыление которых велось при различной полярности. При «+» полярности покрытие было рыхлым и пористым (Рисунок 3.1). При смене полярности слой стал более ровным и плотным, значительно сократилось время напыления. Далее в тексте речь идет об образцах покрытий, полученных с использованием высоковольтного источника с «-» полярностью выходного напряжения.

Рентгеноструктурные исследования покрытий, нанесенных при температуре образца 520°C показали, что покрытие имеет аморфную структуру. Для

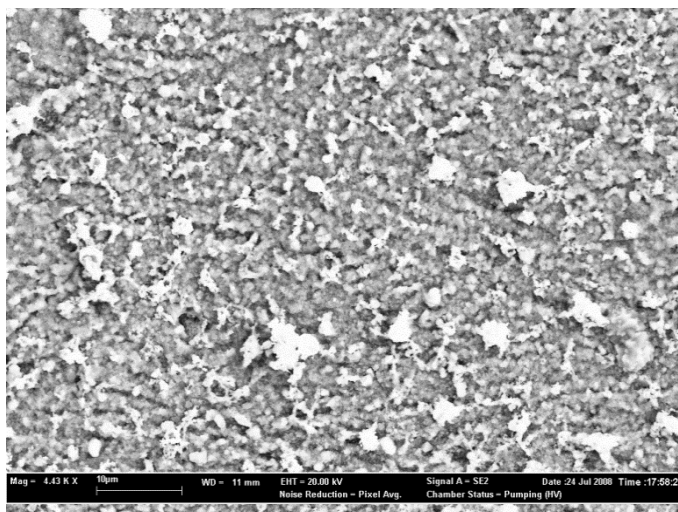


Рисунок 3.1 Электронно-микроскопическое изображение покрытия $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$, полученного методом электростатического спрей-пиролиза при осаждении на нагретый до 600°C образец из стали Crofer 22 APU на «+» полярности. После отжига образца в течение 1 часа на воздухе при 850°C

кристаллизации нанесенных покрытий образцы отжигали на воздухе при 850°C в течение 1 часа. На рисунке 3.2 представлен типичный спектр рентгеновской дифракции для образца из стали Crofer 22 APU с покрытием после отжига. Рентгенофазовый анализ покрытия показывает наличие фаз MnCoO_3 , Mn_2CoO_4 и MnCo_2O_4 при соотношении $\text{Mn/Co}=1/1$ в растворе металлоорганического комплекса (карбоксилатов Mn, Co).

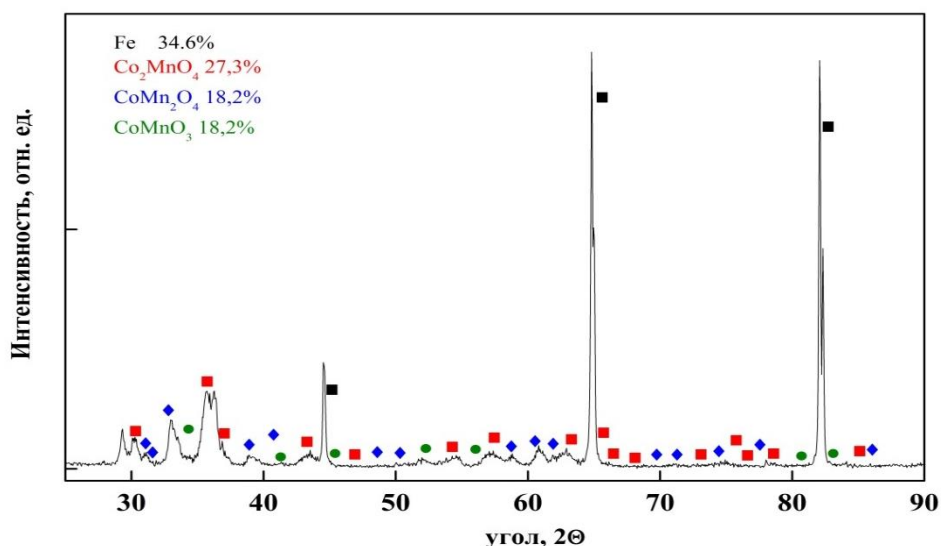


Рисунок 3.2 Рентгенограмма керамического покрытия на основе $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$ оксидов со структурой шпинели, полученного методом «спрей-пиролиза»

Влияние температуры образца на морфологию получаемых пленок

Покрытия, полученные методом спрей-пиролиза при температурах образца 250°C, 350°C, 400°C и 450°C с последующим отжигом на воздухе при 850°C скалывались с поверхности при малейшем механическом воздействии. Возможно, это происходило из-за недостаточно высокой температуры образца в процессе нанесения покрытия: на поверхности оставалась органика, которая не выгорала при осаждении, аморфный слой был не плотным. Увеличение температуры образца заметно отразилось на качестве слоя: в оптическом микроскопе перестали быть заметными следы органической связки на поверхности. На рисунке 3.3 представлены микрофотографии поверхности покрытий, полученных методом электростатического спрей-пиролиза при температуре образца 520°C и напряжении 15 кВ сразу после осаждения и после отжига на воздухе при 850°C в течение 1 часа. Как видно из рисунка, морфология пленки до и после осаждения не сильно отличаются. Покрытие после отжига получается сплошное, зерна имеют четкие грани. Поверхность покрытия усеяна чешуйками. Между чешуйками покрытие довольно плотное, без трещин. Скорее всего, растрескивание верхнего слоя покрытия с образованием чешуек произошло после остывания образца из-за разницы КТР стального образца и покрытия. Нижний слой покрытия, который дольше поверхностного по времени припекался во время осаждения, успел спечься и остался цельным. После кристаллизационного отжига поверхность покрытия стала заметно более пористой из-за выгорания остатков органического связующего из раствора, а также ухода из покрытия оксида азота в результате реакции разложения нитратов марганца и кобальта.

Электронно-микроскопическое изображение поверхности покрытия Mn-Co шпинели, полученное методом электростатического спрей-пиролиза при температуре образца 550°C и напряжении 15 кВ до и после отжига на воздухе при 850°C в течение 1 часа представлено на рисунке 3.4. Как видно из рисунка, покрытие выглядит довольно плотным. Чешуйки отсутствуют, встречаются неглубокие трещины поверхностного слоя, а также видна сетка выступающих

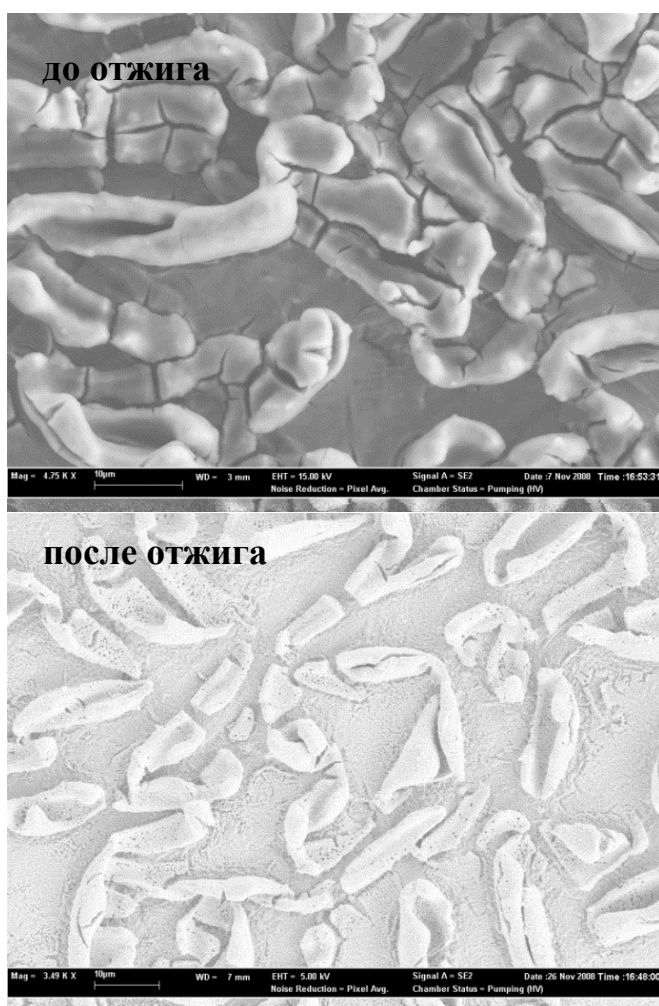


Рисунок 3.3 Электронно-микроскопическое изображение керамического покрытия $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$, полученного методом электростатического спрей-пиролиза при осаждении на нагретый до 520°C образец из стали Crofer 22 APU на «-» полярности. До и после отжига образца в течение 1 часа на воздухе при 850°C

агломератов (светлые скопления). Такая агломерация частиц была вызвана «предпочтительным осаждением» капель аэрозоля и недостатком смачивания на подложке [109]. В сильном электрическом поле, индуцированные заряды, существуют на поверхности подложки со знаком, противоположным заряду капель или иглы. Распределение заряда в целом не является однородным, изменения зависят от локальной кривизны поверхности. Заряды более всего концентрируются в тех областях поверхности, где кривизна больше, что приводит в результате к большей напряженности электрического поля, чем в других местах. Заряженные мелкие капли, приближаясь к поверхности, сильнее притягиваются

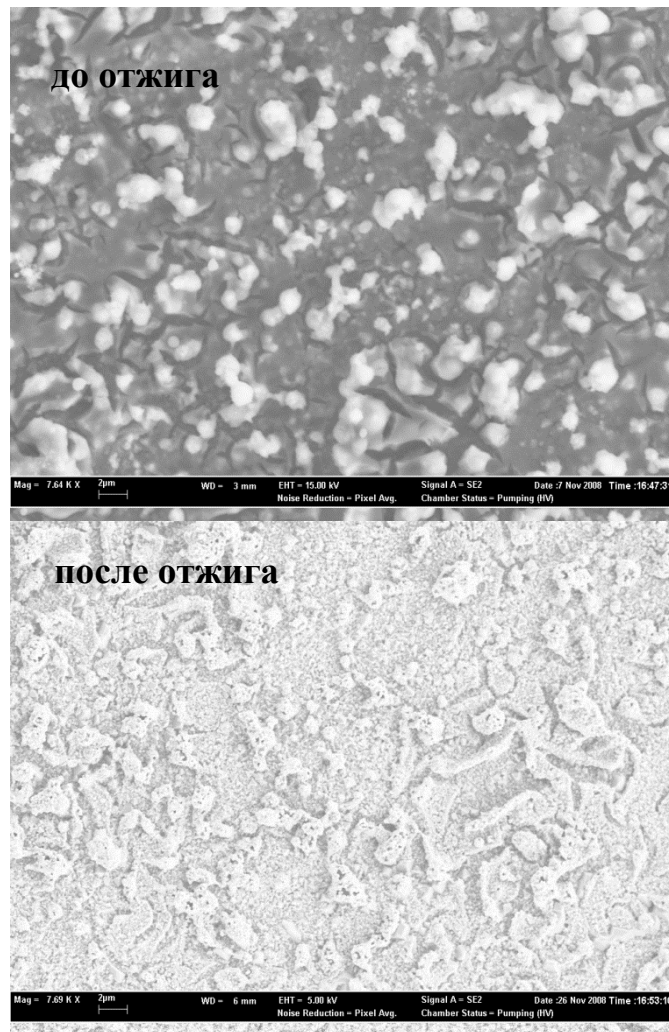


Рисунок 3.4 Электронно-микроскопическое изображение керамического покрытия $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$, полученного методом электростатического спрей-пиролиза при осаждении на нагретый до $550\text{ }^\circ\text{C}$ образец из стали Crofer 22 APU на «-» полярности. До и после отжига образца в течение 1 часа на воздухе при $850\text{ }^\circ\text{C}$

к этим областям кривизны. Преимущественное осаждение стало заметным при $550\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку капли аэрозоля стали меньше и легче. Быстро твердеющие мелкие частицы аккумулировались в местах предпочтительного осаждения с образованием агломератов. При этом размер кристаллитов покрытия, полученного при нагреве образца до $550\text{ }^\circ\text{C}$ почти не изменился.

На рисунке 3.5 представлены фотографии поверхности покрытия при различных увеличениях, полученного методом электростатического спрей-пиролиза при осаждении на нагретый до $600\text{ }^\circ\text{C}$ стальной образец и напряжении

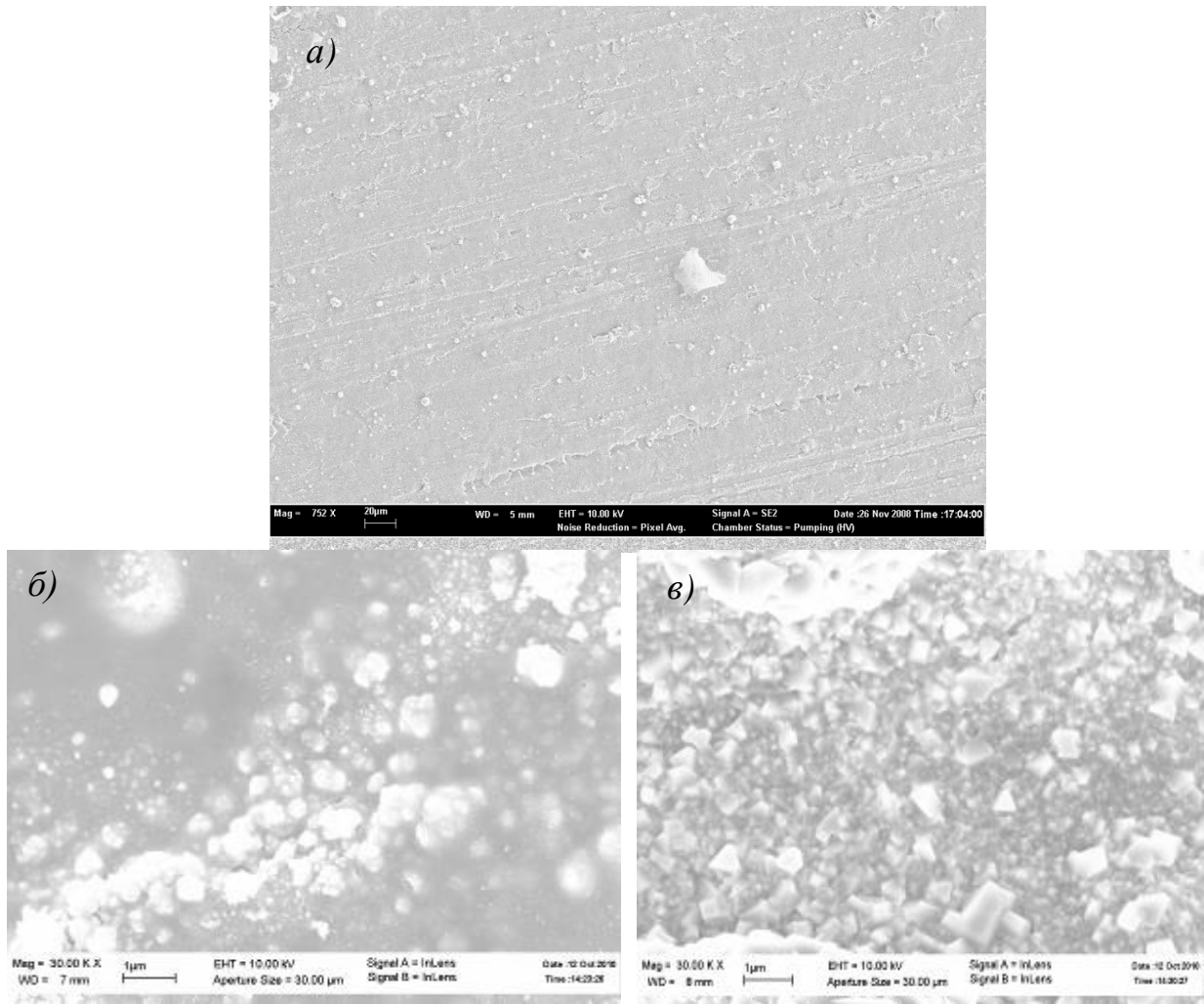


Рисунок 3.5 Электронно-микроскопическое изображение покрытия $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$, полученного методом электростатического спрей-пиролиза при осаждении на нагретый до 600°C образец из стали Crofer 22 APU на «-» полярности сразу после нанесения при различных увеличениях (а, б) и после отжига при 850°C на воздухе (в)

15 кВ. Данная температура оказалась наиболее оптимальной для получения равномерных по толщине покрытий без трещин и хорошей адгезией к подложке.

Отжиг на воздухе при 850°C в течение 2 часов приводит к возникновению кристаллической структуры и к формированию плотного керамического покрытия с характерными размерами кристаллитов до 1 мкм .

На Рисунке 3.6 показаны электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий при нанесении на нагретые до температуры 650°C стальные образцы. Видно, что покрытие имеет равномерную аморфную структуру и хорошую адгезию к поверхности стали Crofer 22APU. Отжиг на воздухе при температуре 850°C в течение 2 часов приводит к возникновению кристаллической

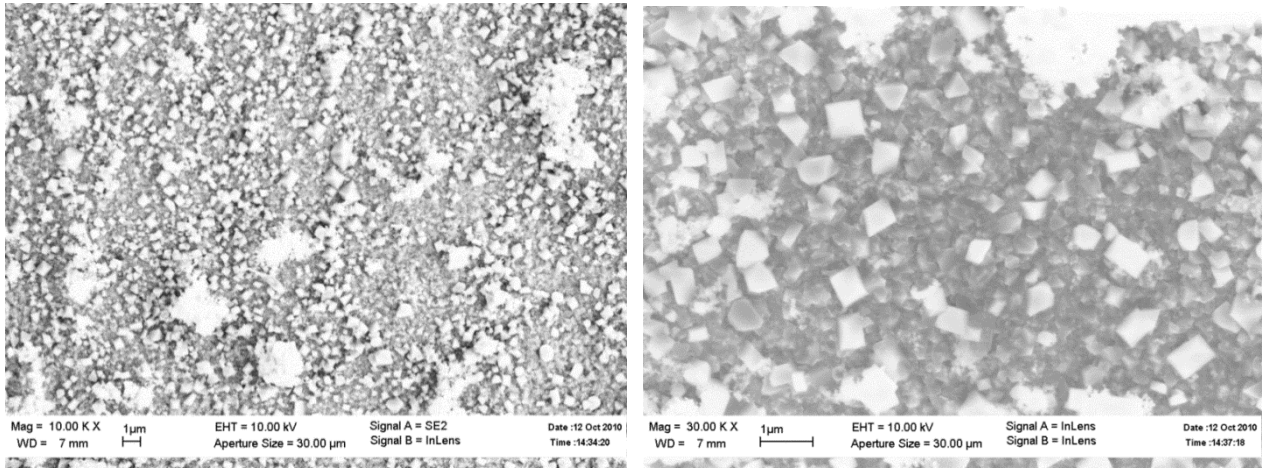


Рисунок 3.6 Электронно-микроскопическое изображение покрытия $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$, полученного методом электростатического спрей-пиролиза, при осаждении на нагретый до $650\text{ }^\circ\text{C}$ образец из стали Crofer 22 APU на «-» полярности при различных увеличениях после отжига при $850\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе

структуры и формированию плотного керамического покрытия из Mn-Co шпинели с характерными размерами кристаллитов до 1 мкм.

Таким образом, увеличение температуры подложки до $550\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию более равномерной структуры покрытия и увеличению размера кристаллитов до 200 нм. Увеличение температуры подложки до $600\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить покрытие с размерами кристаллитов до 1 мкм. Дальнейшее увеличение температуры подложки до $650\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к существенному уменьшению скорости напыления и не приводит к существенным изменениям в микроструктуре покрытия. В соответствии со сказанным выше, оптимальными температурами нагрева образцов для нанесения газоплотных защитных покрытий из Mn-Co шпинели с хорошей адгезией к нержавеющей стали являются температуры в диапазоне $550 - 600\text{ }^\circ\text{C}$.

Толщина покрытий

Толщина наносимых покрытий зависит от длительности напыления покрытия. Покрытия толщиной 1.5 мкм получались при длительности осаждения 30 минут; при напылении около 50 минут получались покрытия толщиной 2 - 3 мкм.

Влияние пауз в процессе осаждения на морфологию получаемых покрытий

Как было показано выше, чешуйки на поверхности покрытия, наносимого на нагретый до 500°C образец получались в процессе остывания образца из-за разницы КТР стального образца и аморфной пленки покрытия. Такая проблема решается добавлением пауз в осаждении и приводит к тому, что каждый последующий слой во время паузы успевает припечься к подложке. Однако длительность напыления увеличивается в 1.5 - 2 раза. На рисунке 3.7 представлена фотография поверхности покрытия после отжига на воздухе, полученного при осаждении в течение двух часов с паузами по 20 минут на нагретый до 500°C стальной образец толщиной 2 мкм. Покрытие полностью повторяет рельеф поверхности нешлифованного образца из стали Crofer 22 APU.

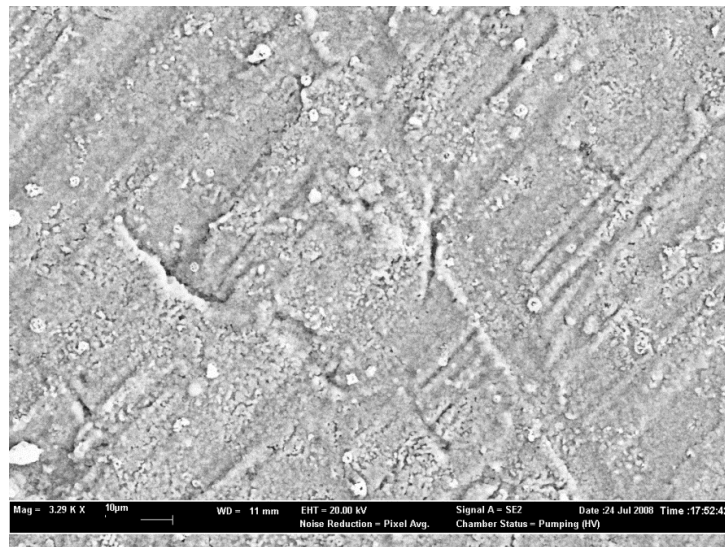


Рисунок 3.7 Электронно-микроскопическое изображение покрытия $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$, полученного методом электростатического спрей-пиролиза при осаждении на нагретый до 500°C образец из стали Crofer 22 APU на «-» полярности после отжига при 850°C на воздухе в течение 1 часа

3.2 Окисление ферритных сталей с защитными покрытиями на основе $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ оксидов и без покрытий

Для исследования окисления стальных образцов с защитными покрытиями на основе Mn-Co шпинели проводилось изучение изменения привеса образцов в

циклическом режиме нагрев – выдержка – охлаждение с печью. Испытания проводились при температуре 850°C на воздухе. Исследование привеса проводились на образцах стали Crofer 22APU и 08X18T1 с покрытиями, нанесенным на обе стороны диска диаметром 15 мм. Одновременно проводились исследования на контрольных образцах без покрытий.

На рисунке 3.8 представлены графики изменения привеса в расчете на квадратный сантиметр площади для образцов из сталей Crofer 22APU и 08X18T1 с защитными покрытиями (толщина покрытий ~ 2 мкм) и без покрытий после испытаний на воздухе при 850°C в течение 200 часов. Из графика зависимости видно, что окисление образцов подчиняется параболическому закону изменения скорости окисления Вагнера:

$$(\Delta m / S)^2 = k_p t + C, \quad [3.1]$$

где Δm – изменение веса после тепловой обработки в граммах, S – площадь поверхности образца в m^2 , k_p – скорость окисления (параболическая константа скорости) в $г^2/м^4с$, а t – длительность в секундах. Параболический закон свидетельствует о том, что скорость определяется термодиффузией анионов кислорода и катионов через защитную пленку [110], в данном случае диффузией хрома через растущий окисел к поверхности. В отличие от образцов из стали Crofer 22 APU, на поверхности которых росла плотная окалина, на образцах из 08X18T1 окалина стала отслаиваться уже после двух циклов окисления, что на графиках отражается уменьшением привеса. Для количественного сравнения значений оценку скорости окисления 08X18T1 проводили по начальному периоду. Для Crofer 22 APU и 08X18T1 рассчитанные значения константы скорости отличаются почти на порядок и составляют $6.7 \cdot 10^{-13} (г \cdot см^2)^2 \cdot с^{-1}$ и $2.2 \cdot 10^{-12} (г \cdot см^2)^2 \cdot с^{-1}$, соответственно. Разница в кинетике объясняется различием химических составов сталей (Таблица 2.1). Недостаточно высокое содержание хрома (18%) по сравнению с Crofer 22APU для образования сплошной окалины из Cr_2O_3 [40], а также наличие титана и марганца, приводит к образованию на поверхности неплотной трехфазной окалины из Cr_2O_3 , $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ и TiO_2

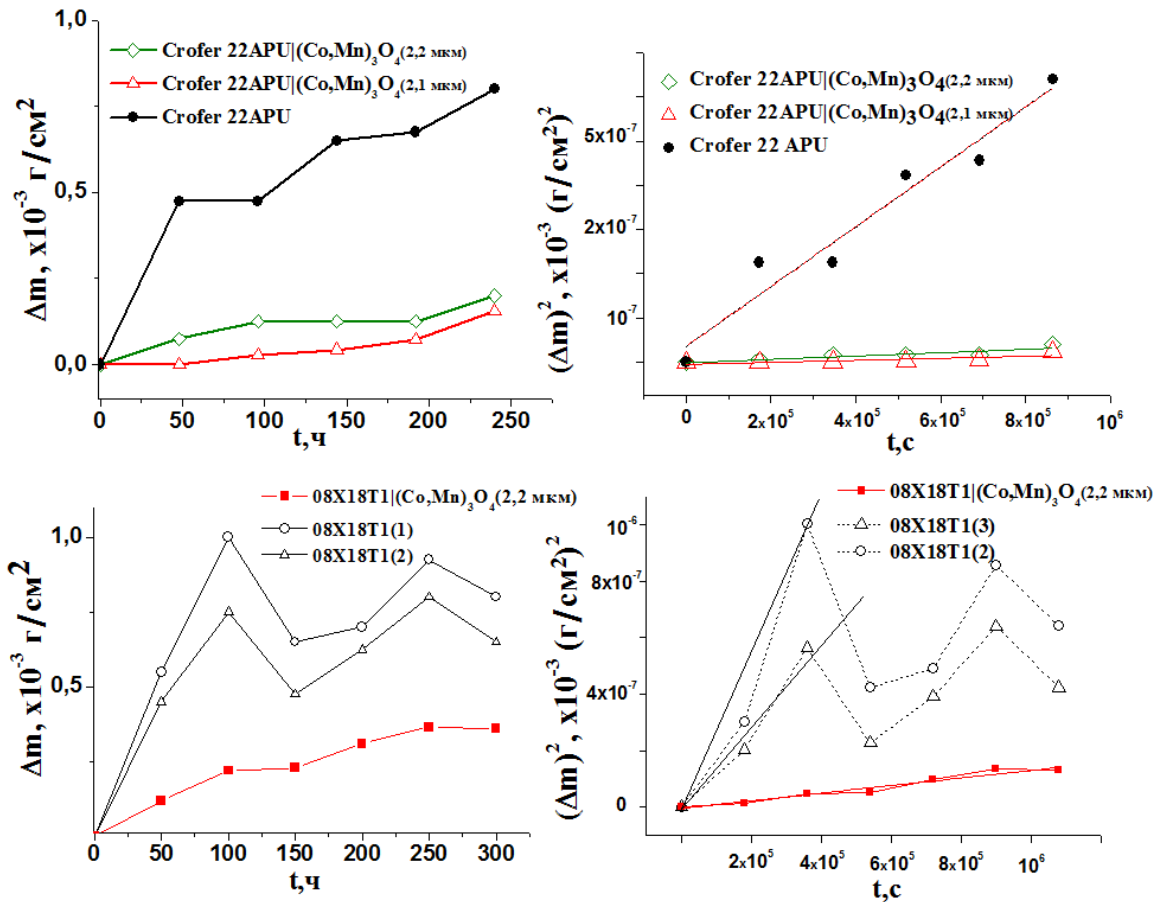


Рисунок 3.8 Изменение привеса образцов из сталей Crofer 22 APU(a) и 08X18T1(б) с защитными покрытиями на основе $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$ шпинели, полученными электростатическим спрей-пиролизом и без покрытия на воздухе при температуре 850°C. Изменение квадрата удельного привеса массы с течением времени для обеих сталей с покрытием и без (в,г)

(Рисунок 3.9). По мере роста окалины в ней накапливаются внутренние напряжения, которые приводят, впоследствии, к ее отслоению – сказывается разница в значениях КТР оксидных фаз. Изменение массы покрытых образцов для обеих сталей подчиняется параболическому закону в течение всего времени окисления. Как видно из рисунка 3.8, привес на образцах как из стали Crofer, так и из 08X18T1 с защитными покрытиями на основе Mn-Co шпинели меньше чем на образцах без покрытий. Так, параболическая константа скорости для Crofer с покрытием составляет $3 \cdot 10^{-14}$ (гр·см²)²·с⁻¹, что на порядок меньше чем для образца без покрытия. Следовательно, защитное покрытие на основе $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов значительно снижает окисление нержавеющей сталей.

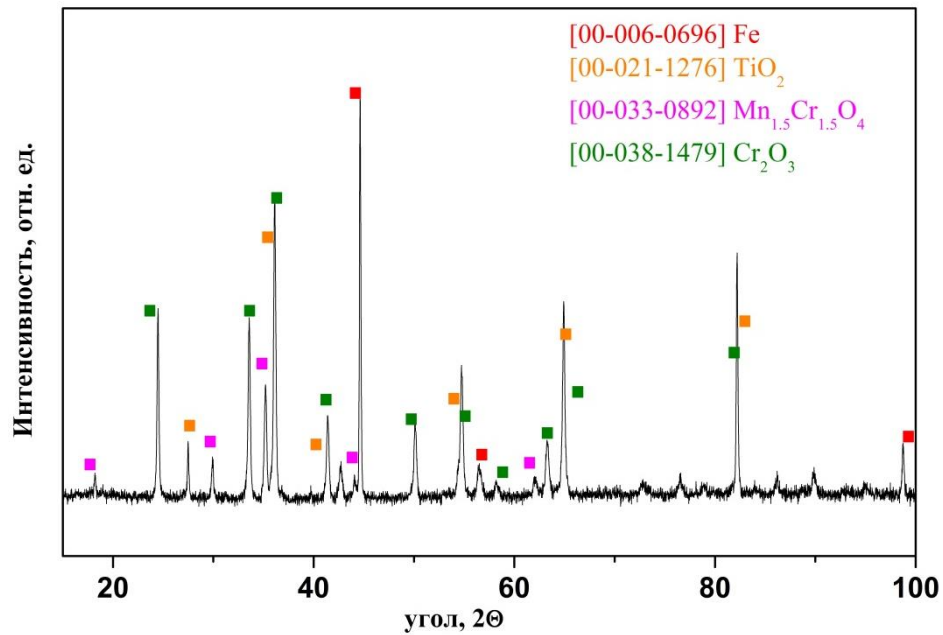


Рисунок 3.9 Рентгенограмма окалины на поверхности стали 08X18T1 после отжига на воздухе 850°C в течение 50 часов

3.3 Эволюция электросопротивления перехода токовый коллектор из ферритной нержавеющей хромистой стали – $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ в условиях катодной камеры ТОТЭ

Для токовых испытаний изготавливались модельные образцы токовых коллекторов с покрытиями на основе $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ методом электростатического спрей-пиролиза толщиной 2-3 мкм, при ускоряющем напряжении 15 кВ в течение 30-40 мин с последующим отжигом на воздухе при 850°C в течение часа. Для сравнения также исследовались образцы без покрытий.

На рисунке 3.10 представлены временные зависимости удельного поверхностного сопротивления ρ_{ASR} переходов токовый коллектор – LSM катод для стали 08X18T1 без защитного покрытия (а) и с защитным покрытием толщиной 3 мкм (б). Сопротивление образцов из стали без покрытия со временем только увеличилось: для перехода, включенного в прямом направлении («-» полярность) увеличилось с 61 до 259 мОм·см² и для перехода, включенного в обратном направлении с 62 до 520 мОм·см² с резким скачком после 358 часов.

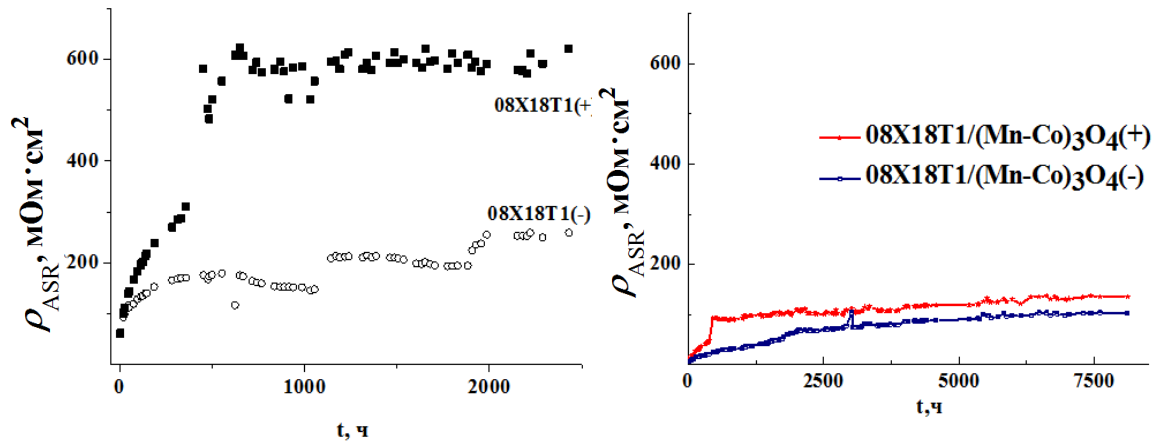


Рисунок 3.10 Зависимость величины удельного сопротивления перехода токовый коллектор-катод от времени нахождения под токовой нагрузкой $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ на воздухе при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ для стали 08X18T1 с защитными покрытиями $(\text{Mn-Co})_3\text{O}_4$ и без покрытий

Такая резкая деградация, по-видимому, связана с нарушением механического контакта и уменьшением его площади вследствие отслоения окалины. Нанесение защитного покрытия на основе $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ позволило значительно снизить ρ_{ASR} по сравнению с образцами стали без защитных покрытий (рисунок 3.10.(б)). В начале испытаний значения для (+) и (-) переходов составляли 5 и 12 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ и к концу испытаний (8115,5 ч) увеличились до 102 и 135 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, соответственно. Значения ρ_{ASR} специальной стали Crofer 22APU без покрытия как минимум на порядок ниже, чем у отечественной стали, но без защитных покрытий в течение 1302 часов с начала испытаний сопротивление с 11 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ увеличилось до 24 и 44 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ для переходов (+) и (-) переходов, соответственно (рисунок 3.11).

На рисунке 3.12 представлены графики временной зависимости изменения привеса стали Crofer 22 APU без покрытия и с защитным покрытием и электросопротивления перехода Crofer 22 APU | LSM в нормировочных координатах. Видно, что зависимости для чистой стали Crofer 22 APU почти полностью совпадают, что говорит о том, что сопротивление контакта определяется сопротивлением пленки Cr_2O_3 и увеличивается за счет роста толщины пленки на поверхности стали. Нанесение защитного покрытия на сталь Crofer 22 APU не только позволило снизить сопротивление перехода токовый

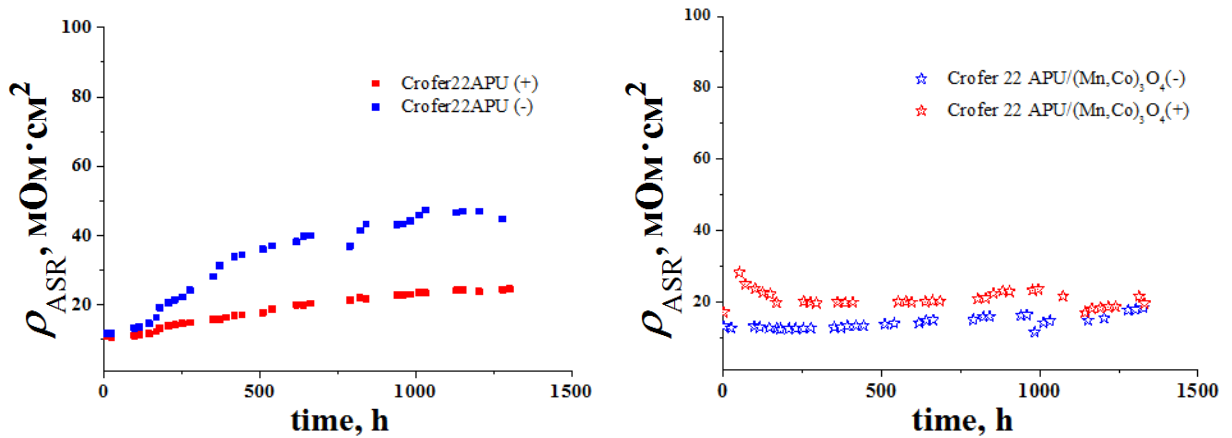


Рисунок 3.11 Зависимость величины удельного сопротивления перехода токовый коллектор - катод от времени нахождения под токовой нагрузкой $0.5 A/cm^2$ на воздухе при $850^\circ C$ для стали Crofer 22 APU с защитными покрытиями $(Mn-Co)_3O_4$ и без покрытий коллектор – катод, но изменило сам вид зависимости $\rho_{ASR}(t)$: сопротивление фактически не менялось. Такое поведение объясняется не только высокой проводимостью самого материала покрытия, но и указывает на то, что сформированное покрытие достаточно плотное, предотвращает диффузию хрома к поверхности и тем самым препятствует росту Cr_2O_3 на поверхности стали.

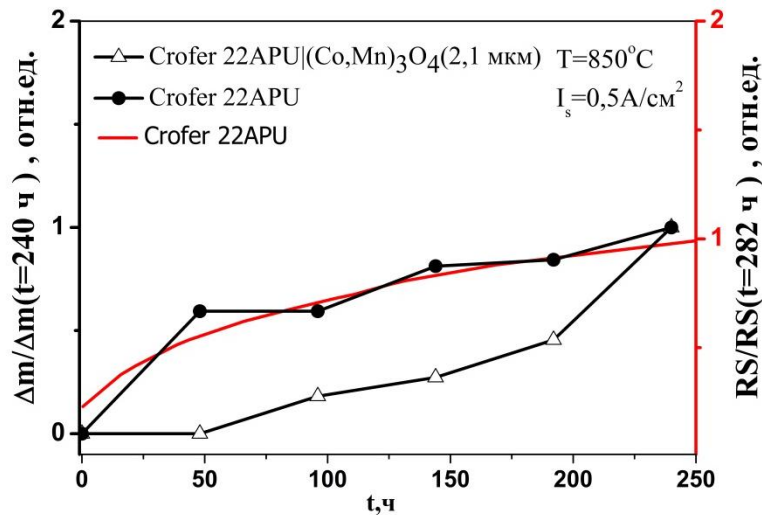


Рисунок 3.12 Графики временной зависимости изменения привеса стали Crofer 22 APU без покрытия и с защитным покрытием и электросопротивления перехода Crofer 22 APU / LSM катод в нормировочных координатах

3.4 Эволюция микроструктуры и состава оксидных пленок на поверхности ферритных нержавеющей сталей

Электронно-микроскопическое изображение поперечных сечений образцов из стали 08X18T1 без покрытия и с покрытием на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ после ресурсных испытаний в течение 2430 часов представлены на рисунке 3.13. Из рисунка видно, что за время испытаний на поверхности стали выросла оксидная пленка толщиной 15-20 мкм. По результатам EDX - анализа пленка содержит хром (40-60 вес%), титан (от 2 до 12 вес%), марганец (0.5-7 вес%) и железо (0.5-3 вес%), концентрация двух последних уменьшается до нуля в направлении от поверхности окалины к границе раздела окалина-сталь. Элементный анализ показал, что в приконтактном слое катодного LSM-клея присутствуют хром (до 3 вес%) и железо (до 2%). По-видимому, это связано либо с диффузией катионов из стали через оксидную окалину, либо за счет испарения и осаждения летучих соединений Cr (IV), таких как, например CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, которые в рабочем режиме ТОТЭ взаимодействуют с материалом катода с образованием нежелательных фаз и приводят к ухудшению электрохимических характеристик катода [36-37].

Исследование химического состава на переходе окалина – ферритная нержавеющая сталь 08X18T1 показывает наличие зерен оксида алюминия, образовавшихся за счет диффузии алюминия из стали [111,112]. Даже незначительная концентрация Al приводит к образованию резистивного Al_2O_3 оксида на переходе сталь-окалина. Кроме высокого сопротивления, рост фазы Al_2O_3 под поверхностью окалины приводит к ее отслоению в процессе термоциклирования: сказывается разница КТР многофазной окалины (Рисунок 3.13б). Возможно, что именно с образованием оксида алюминия под окалиной и последующим нарушением контакта связаны резкие скачки сопротивления сборки (рисунок 3.10 а).

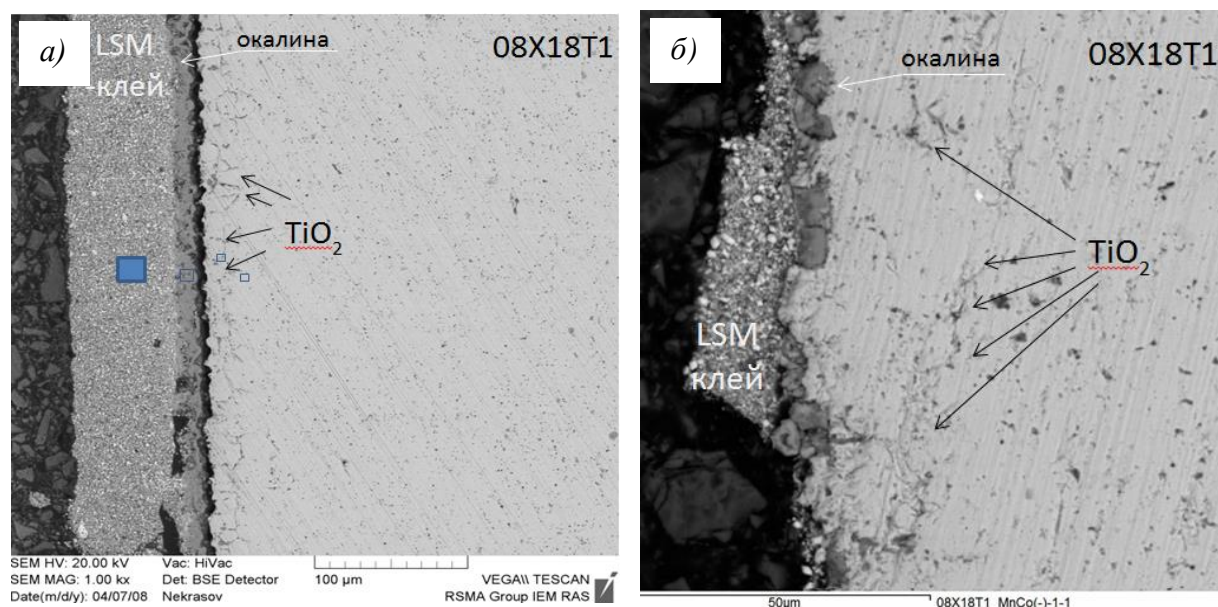


Рисунок 3.13 Электронно-микроскопическое изображение поперечных сечений образцов из стали 08X18T1 без покрытия после ресурсных испытаний на воздухе при 850°C в контакте с катодом под токовой нагрузкой 0.5А/см² в течение 2430 часов (слева) и с покрытием на основе (Mn,Co)₃O₄ оксидов после ресурсных испытаний в течение 497 часов.

Отличительной особенностью стали 08X18T1 является достаточно высокое содержание титана в составе – 0.63% по сравнению с Crofer 22 APU (0.1%). Такая разница приводит к тому, что в процессе окисления 08X18T1 с защитным покрытием и без покрытия титан, диффундирующий к поверхности, окисляется под поверхностью на глубине ~ 20 мкм. Фактически создается дополнительный барьерный слой из зерен оксида титана под поверхностью, который тормозит диффузию хрома к поверхности.

Электронно-микроскопические исследования поперечного сечения образца стали 08X18T1 с покрытием на основе (Mn,Co)₃O₄ после ресурсных испытаний в течение 497 часов на воздухе в контакте с катодным материалом при пропускании тока плотностью 0,5А/см² показали, что защитное покрытие предотвратило образование сплошной пленки Cr₂O₃ и часть контакта, свободная от оксидного слоя, обеспечивает достаточно высокую проводимость.

На рисунке 3.14 приводятся микрофотографии с элементным анализом поперечного сечения Crofer 22 APU с покрытием $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ после ресурсных испытаний в контакте с LSM-катодом в течение 3800 ч. Под поверхностью покрытия просматривается двуслойная окалина из внешнего слоя из Mn, Cr, O и внутреннего слоя из Cr, O. По-видимому, покрытие на основе марганцево-кобальтовой шпинели играет роль геттера, образующего с «непроводящими» окислами Cr_2O_3 электропроводящие шпинели состава $\text{Cr}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Данный механизм позволяет сдерживать диффузию хрома к поверхности, а сопротивление стали Crofer 22 APU с покрытием на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов в контакте с LSM катодом со временем не увеличивается, оставаясь в допустимых пределах.

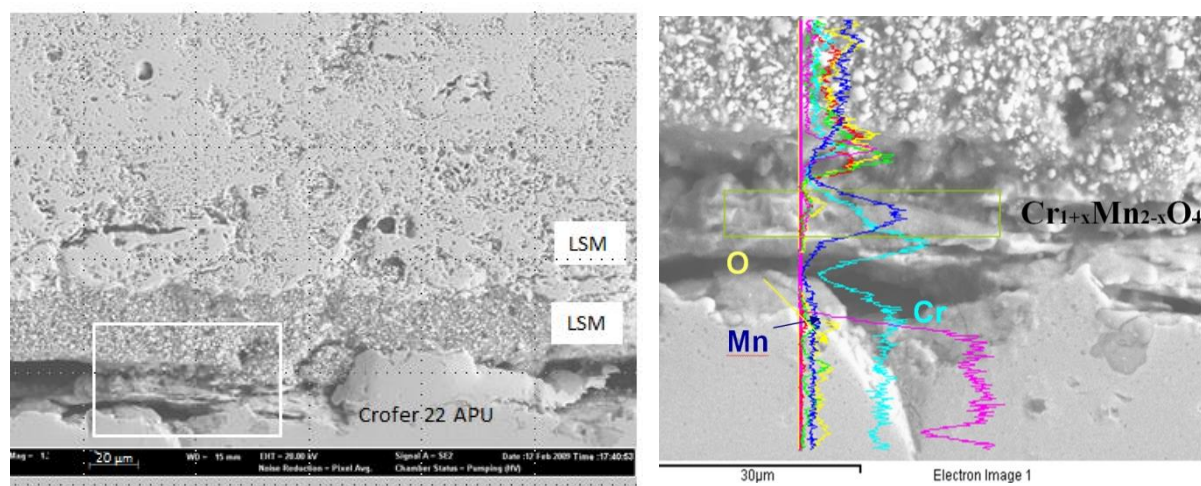


Рисунок 3.14 Электронно-микроскопическое изображение с элементным анализом поперечного сечения образца из стали Crofer 22 APU с покрытием на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов после ресурсных испытаний на воздухе в контакте с катодом в течение ~3800 часов

Выводы

Разработана новая методика нанесения защитных керамических покрытий на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов со структурой шпинели на детали из нержавеющей хромистых сталей. Покрытия наносились методом электростатического спрей-пиролиза с последующей термообработкой на воздухе при 850°C . Показано, что нагревание стального образца до $550\text{-}600^\circ\text{C}$ в процессе осаждения приводит к созданию плотной аморфной пленки. Плотное керамическое покрытие на основе

$(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов образуется в результате последующего отжига на воздухе при 800°C .

Изучено влияние покрытий на кинетику окисления ферритных нержавеющей сталей Crofer 22 APU и 08X18T1. Установлено, что нанесение защитных покрытий снижает скорость окисления сталей более чем на порядок.

Сравнительные исследования временных зависимостей удельного поверхностного сопротивления переходов нержавеющей сталь с $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ – покрытием и без покрытия | $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ – катод, находящихся под длительной токовой нагрузкой на воздухе показали, что покрытие значительно снижает сопротивление перехода.

Изучены процессы формирования оксидных пленок Cr_2O_3 на контактах нержавеющей сталь с защитным покрытием | катодный материал ТОТЭ. Показано, что керамические покрытия на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов препятствуют диффузии хрома к поверхности и образованию сплошной резистивной пленки на поверхности ферритной хромистой стали. Большая часть хрома, диффундирующего к поверхности, взаимодействует с материалом защитного покрытия с образованием проводящей $\text{Cr}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ шпинели, что приводит к поддержанию высокого значения проводимости в процессе работы контакта.

ГЛАВА 4

Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями

Для исследования влияния высокотемпературной диффузии на эволюцию микроструктуры и состава нанокристаллических никелевых покрытий, нанесенных на детали из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 APU были подготовлены образцы согласно методике, подробно описанной в Главе 2. Покрытие наносили электроосаждением металлического никеля на детали из стали Crofer 22 APU с последующим отжигом в вакууме при 900°C. Никелевое покрытие получали электроосаждением из водных растворов солей никеля в импульсном режиме при плотности тока 5 А/дм² и добротности сигнала источника 80%. Электроосаждение позволяет получать равномерные по толщине металлические покрытия без пор и трещин с хорошей адгезией к подложке (Рисунок 4.1.а). Кратковременный отжиг в вакууме при 900°C в течение часа приводит к взаимной диффузии компонентов стали и покрытия (Рисунок 4.1.б)

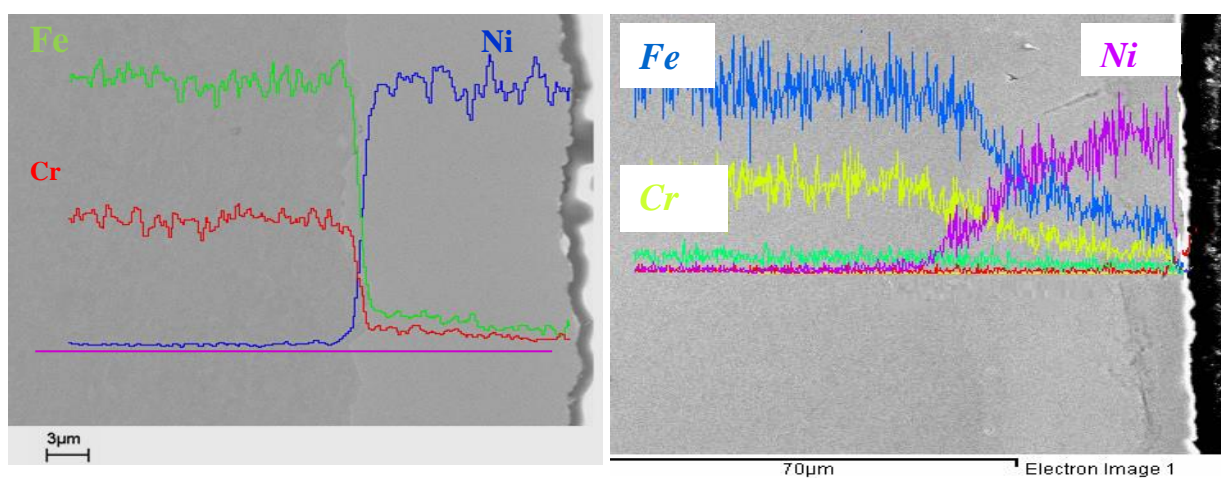


Рисунок 4.1 Поперечное сечение перехода сталь Crofer 22APU - Ni слой до (а) и после вакуумного отжига (б)

4.1 Электросопротивление перехода токовый коллектор из стали Crofer 22 APU – Ni в условиях катодной камеры ТОТЭ

Исследование влияния высокотемпературной диффузии на эволюцию временной зависимости удельного поверхностного сопротивления ρ_{ASR} перехода токовый коллектор с защитным покрытием-LSM катод проводили в симметричных измерительных ячейках на воздухе при температуре 850°C и постоянной величине токовой нагрузки $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$. На рисунке 4.2 представлены результаты длительных исследований для покрытий толщиной 6 и 16 мкм. Там же для сравнения приводится зависимость $\rho_{ASR}(t)$ для Crofer 22 APU без защитного покрытия. Как видно из рисунка 4.2, нанесение покрытий значительно улучшило проводимость контакта токовый коллектор - катод: в течение всего времени испытаний сопротивление не увеличивалась, в отличие от чистой стали. Значения оставались в допустимых пределах и к концу испытаний (более 20000 часов) составляли 5-10 мОм·см² (Рисунок 4.2).

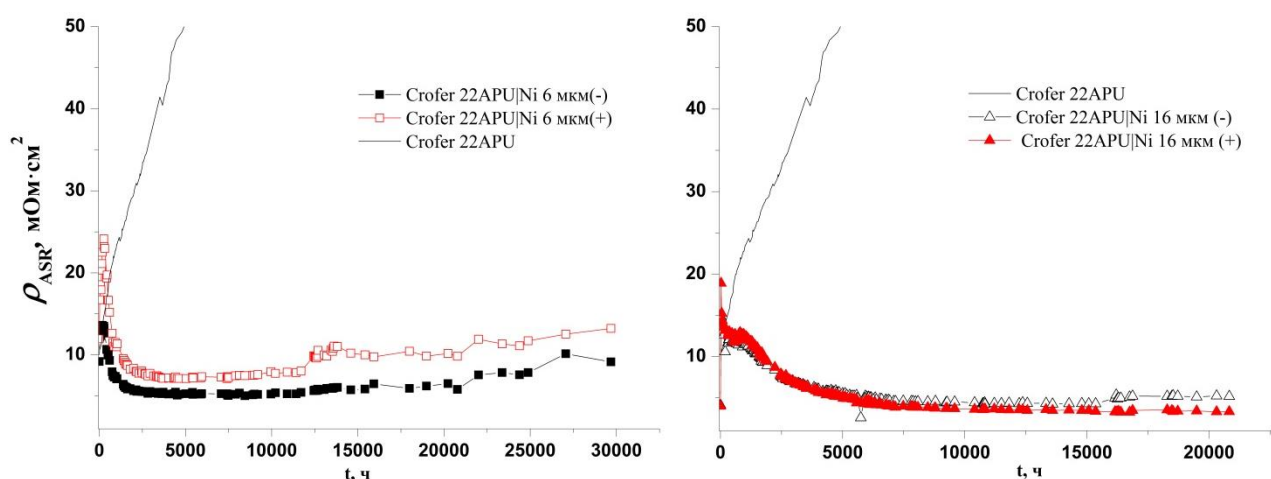


Рисунок 4.2 Зависимости величины удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 APU с нанокристаллическим Ni-покрытием | LSM -катод от времени нахождения под токовой нагрузкой $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ при температуре 850°C

На рисунке 4.3 приведены графики зависимости изменения относительной величины сопротивления от времени для образцов с Ni - покрытиями толщиной 6, 12 и 16 мкм. Временную зависимость $\rho_{ASR}(t)$ перехода токовый коллектор

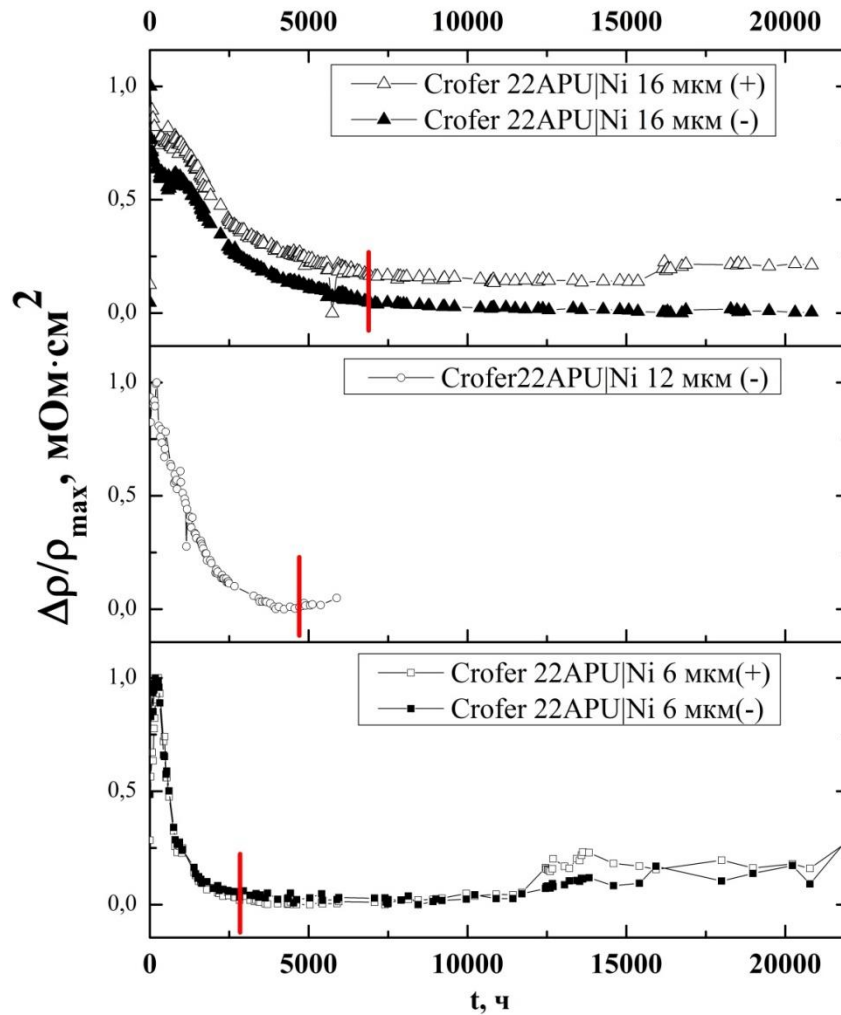


Рисунок 4.3 Графики изменения относительной величины сопротивления $\Delta\rho/\rho$ для перехода “ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ –Crofer 22 APU” с защитными Ni-покрытиями толщиной 6, 12 и 16 мкм в зависимости от времени испытаний

с никелевым покрытием – LSM катод условно можно разделить на два временных участка: на первом величина сопротивления только уменьшалась, а на втором оставалась фактически без изменений. Такой характер поведения зависимости ρ_{ASR} сильно отличается от поведения сопротивления токового коллектора без защитного покрытия, когда сопротивление растет по корневому закону и определяется ростом толщины окалины [13]. Полученный вид зависимости $\rho_{\text{ASR}}(t)$ определяется процессами, не связанными с ростом оксида хрома под поверхностью. Из рисунка 4.3 видно, что вне зависимости от толщины слоя никеля зависимости $\rho_{\text{ASR}}(t)$ носят идентичный характер (рисунок 4.3). Это хорошо видно по относительным изменениям $\Delta\rho/\rho$, а длительность первого

временного участка коррелирует с толщиной слоя никеля: чем меньше толщина слоя, тем быстрее спадает зависимость $\rho_{ASR}(t)$.

На основе процессов диффузии никеля из покрытия в объем токового коллектора можно объяснить взаимосвязь продолжительности первого временного интервала с уменьшением величины удельного сопротивления от толщины наносимого покрытия. Оценим значения коэффициентов диффузии никеля в объем токового коллектора из ферритной нержавеющей стали формулой:

$$D=L^2/\tau, \quad [4.1]$$

где L – диффузионная длина, равная толщине покрытия, τ – время диффузии (длительность первого временного интервала) и D – коэффициент диффузии. Вычисление коэффициента диффузии D дает значения в диапазоне от $2.7 \cdot 10^{-14}$ до $9 \cdot 10^{-14}$ см²/с, которые хорошо согласуются с табличными значениями коэффициента диффузии никеля в α - железе при 900°C [113].

4.2 Эволюция микроструктуры и состава оксидных пленок на поверхности ферритных нержавеющей сталей с нанокристаллическими никелевыми покрытиями

С целью подтверждения рассмотренного процесса диффузии Ni из покрытия в объем токового коллектора были проведены электронно-микроскопические исследования поперечных сечений «Crofer 22APU с защитным никелевым покрытием – LSM клей -LSM- катод» и изучено распределение элементов в зависимости от времени испытаний. Микрофотография поперечного сечения образца ферритной нержавеющей стали с Ni - покрытием, после ресурсных испытаний на воздухе в течение 50 часов при 850°C приведено на рисунке 4.4. Также приводятся результаты элементного анализа вдоль линии, перпендикулярной границе токовый коллектор – катод. Из рисунка видно, что после окисления в течение 50 часов на воздухе наблюдается значительная диффузия никеля в объем стали и обратная диффузия железа в покрытие. На

границе сталь – защитное покрытие наблюдается избыточная концентрация хрома, при этом диффузии хрома в защитное покрытие не наблюдается.

На рисунке 4.4 также приводятся микрофотографии поперечных сечений образцов после ресурсных испытаний в течение 230 и 400 часов. Как видно из рисунка, в результате тестирования на воздухе в контакте с катодом на поверхности стали не возникает пленка Cr_2O_3 , как на стали без покрытия. Результаты исследования элементного состава показывают, что хром находится под поверхностью токового коллектора с защитным покрытием на границе сталь – покрытие в виде островков оксида хрома. Согласно элементному анализу диффузия никеля в объем стали продолжается, а железо диффундирует к поверхности, замещая никель в нанесенном покрытии.

Исследования микроструктуры и элементного анализа поперечного сечения образца после нахождения на воздухе в течение 700 часов при температуре 850°C показали, что оксида хрома на поверхности токового коллектора не обнаружено, в то же время параллельно границе «токовый коллектор – катод», на расстоянии, равном толщине покрытия, под поверхностью обнаружен слой из отдельных зерен, который согласно EDX-анализу состоит в основном из хрома и кислорода (рисунок 4.5).

Анализ химического состава приконтактной области стали Crofer 22APU с защитным Ni покрытием – LSM катод после длительных испытаний в течение ~ 6000 часов на воздухе при 850°C показал, что никель фактически полностью продиффундировал из покрытия в объем (рисунок 4.6). На микрофотографии поперечного сечения хорошо различима длина диффузионного пути никеля от поверхности вглубь стали Crofer 22 APU, которая составляет ~ 50 мкм. На границе токовый коллектор – защитное никелевое покрытие местами наблюдаются включения, состоящие из Cr и O. Неравномерный барьерный слой в виде островков увеличился до 2 – 8 мкм в толщину. Согласно анализу распределения элементов барьерный слой состоит преимущественно из хрома, кислорода, также присутствует железо и марганец.

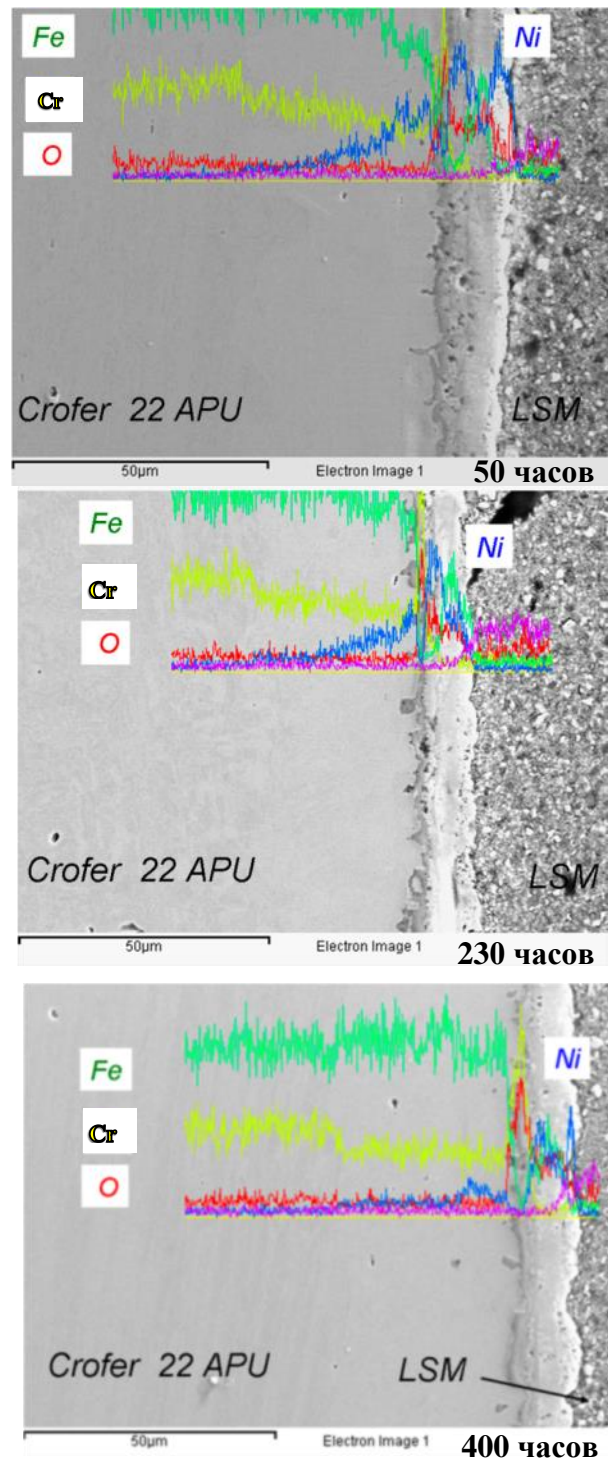


Рисунок 4.4 Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения перехода Crofer 22 APU с Ni покрытием | катод после тестирования на воздухе при 850°C в течение 50, 230 и 400 часов и результаты микрозондового анализа распределения элементов

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие в приповерхностных областях стальных токовых коллекторов с защитными покрытиями. Согласно данным EDX – картирования, в процессе приповерхностного окисления токового

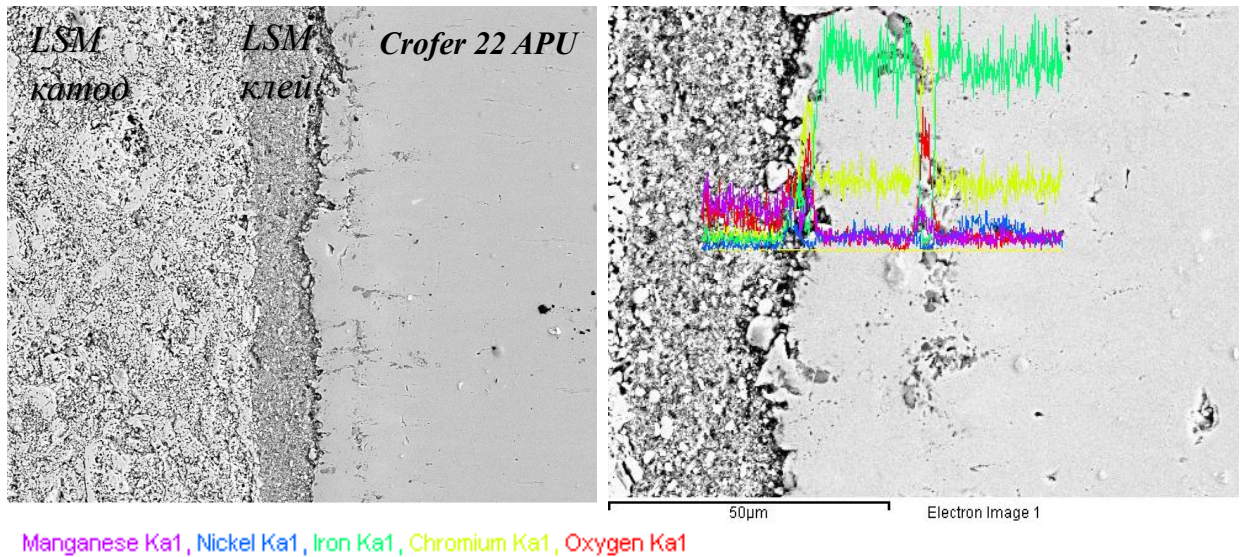
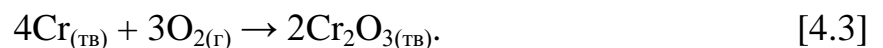


Рисунок 4.5 Электронно-микроскопическое изображение и EDX - анализ поперечного сечения перехода LSM катод | Crofer 22 APU с защитным никелевым покрытием после тестирования на воздухе в течение 700 часов

коллектора из стали Crofer 22 APU с защитным покрытием в начале испытаний при 850°C на воздухе происходит частичное окисление покрытия с образованием оксида никеля. Барьерный слой из Cr_2O_3 может возникать в результате реакции восстановления никеля из NiO хромом на границе между Crofer 22 APU и покрытием, что приводит к появлению слоя из оксида хрома, который собирается в виде частиц под поверхностью и не участвуют в дальнейшей взаимной диффузии материалов покрытия и стали. Катионы восстановленного металлического никеля диффундирует в объем стали. Атомы Fe в реакции не участвуют и беспрепятственно диффундируют к поверхности. О возможности осуществления такой окислительно-восстановительной реакций можно судить по изменению свободной энергии Гиббса реакции. Рассмотрим реакции образования оксидов NiO и Cr_2O_3 :



На диаграмме Эллингема [114] линия $\Delta G(T)$ у хрома расположена существенно ниже, чем линии железа и никеля, следовательно, Cr для NiO является хорошим восстановителем (рисунок 4.7). Значения свободной энергии

Гиббса при 850°C для образования NiO и Cr₂O₃ равны - 561 и - 278 кДж, соответственно. Разность уравнений [4.3] и [4.2] дает реакцию восстановления никеля с образованием Cr₂O₃ под поверхностью:

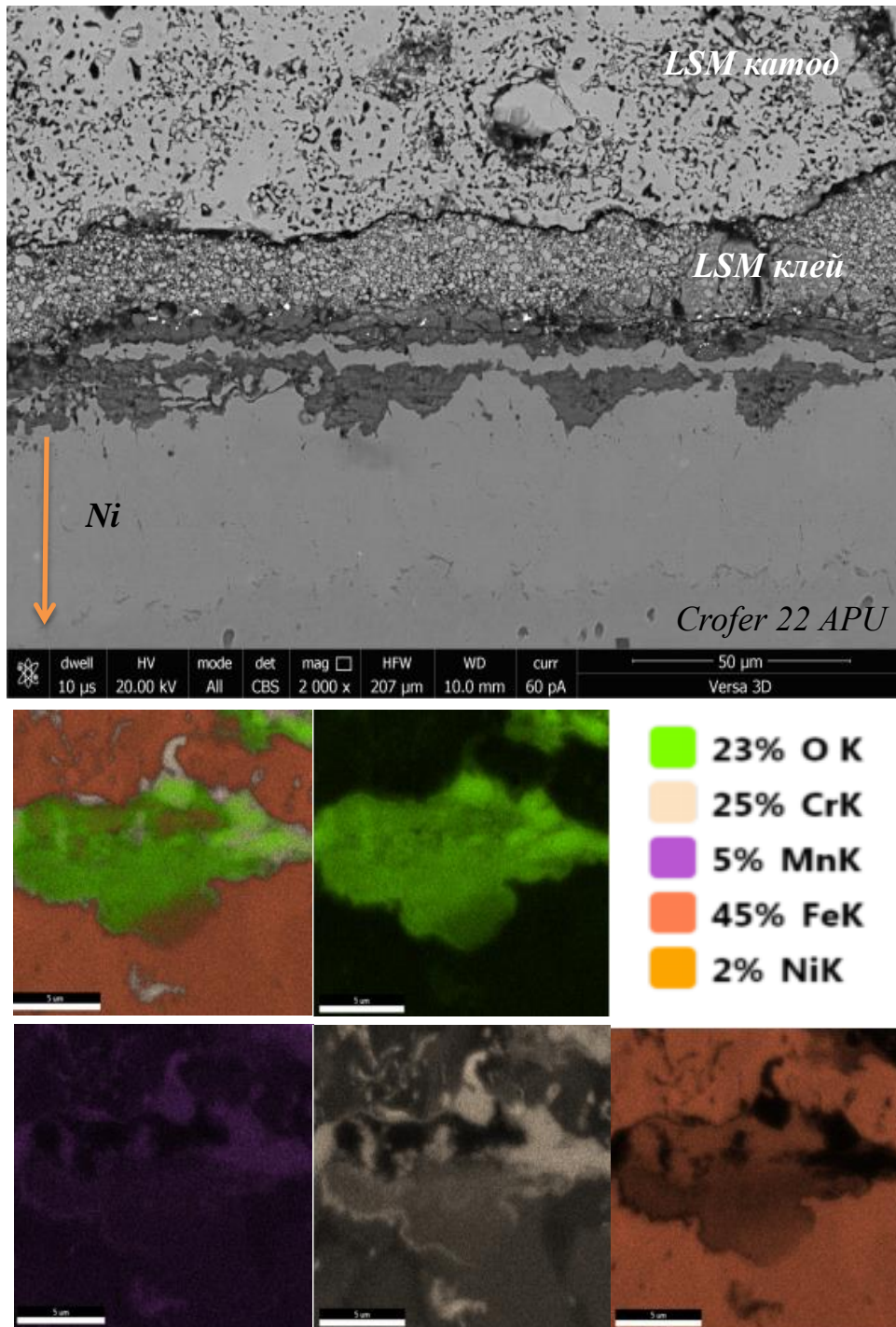


Рисунок 4.6 Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения перехода LSM катод | Crofer 22 APU с защитным никелевым покрытием после тестирования на воздухе при 850°C в течение 6000 часов .EDX – картирование островкового слоя (стрелкой на микрофотографии указана длина пути никеля)

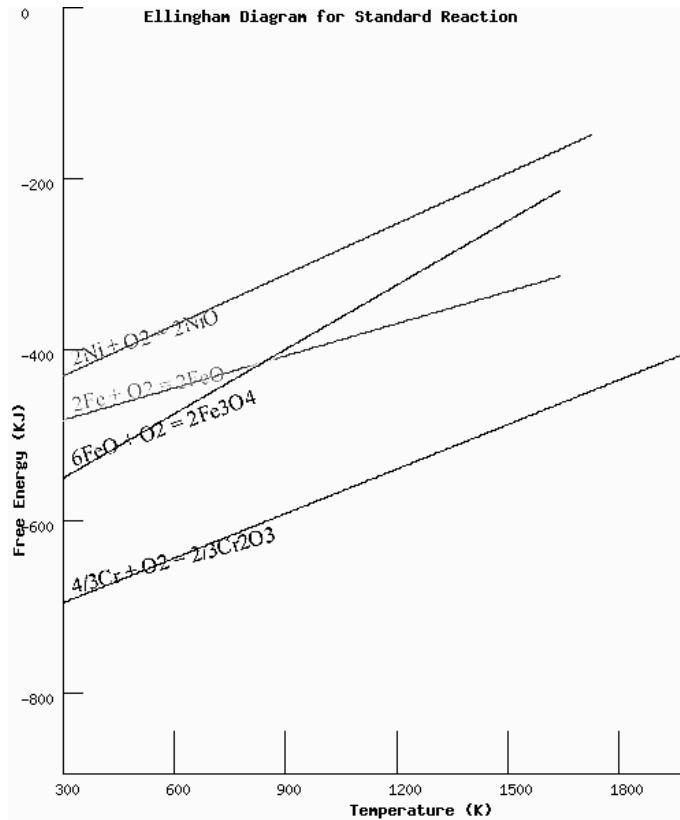


Рисунок 4.7 Диаграмма Эллингема или диаграмма химического средства элементов к кислороду [116]

Подробное исследование фазового состава на границе токовый коллектор с защитным никелевым покрытием – LSM катод после испытаний при 850°C на воздухе под токовой нагрузкой $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ в течение 6000 часов проводили на образце поперечного сечения методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Прежде всего, для подтверждения вышеуказанной гипотезы, нас интересовал фазовый состав границы перехода «токовый коллектор | катодный контактный материал», а также состав барьерного слоя из “островков” как ключевой особенности высокотемпературного окисления токового коллектора с защитным никелевым слоем. На рисунке 4.8 приводятся примеры спектров комбинационного рассеяния света (КРС), снятых с области островка. Анализ спектров показывает, что во всех спектрах присутствуют линии, соответствующие гексагональной плотноупакованной фазе Cr_2O_3 [115].

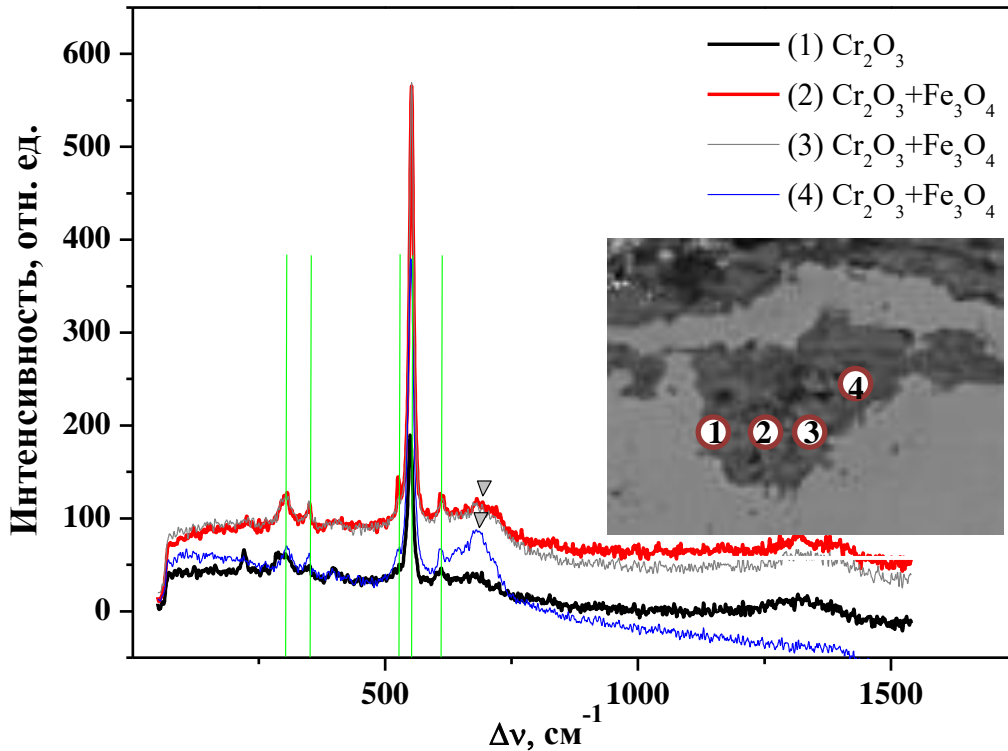


Рисунок 4.8 КРС спектры, полученные с области островка.
Электронно-микроскопическое изображение исследуемой области приведено на вставке

Почти во всех спектрах, снятых с области островка присутствует линия с максимумом интенсивности в области $\sim 675\text{-}681\text{ см}^{-1}$. По-видимому, эта линия соответствует самой интенсивной линии A_{1g} в спектре магнетита Fe_3O_4 [116]. Остальные интенсивные линии магнетита не различимы, так как у Cr_2O_3 и Fe_3O_4 в спектрах совпадают линии E_g и $F_{2g(3)}$ – фононов и наблюдается суперпозиция интенсивностей.

Особенностью никелевых защитным покрытий и методики их нанесения является то, они обеспечивают надежный механический контакт с катодным материалом в течение длительных времен эксплуатации. Поэтому отсутствует вклад в сопротивление, связанный с ухудшением контакта и, как следствие, уменьшением его площади, а поведение $\rho_{ASR}(t)$ определяется только изменением состава защитного покрытия токового коллектора.

В предположении, что период спада значений сопротивления перехода «токовый коллектор-катод» определяется диффузией Ni в объем и уходом его с

поверхности, зависимость сопротивления от времени $\rho_{ASR}(t)$ можно представить как сумму сопротивлений:

$$\rho_{ASR}(t) = R_{sCrofer} + R_{sLSM} + R_{sContact} \quad [4.5]$$

где $R_{sCrofer}$ – сопротивление стального токового коллектора, R_{sLSM} – сопротивление катодного материала, а $R_{sContact}$ – контактное сопротивление перехода «металл (Crofer 22APU с металлическим покрытием) – полупроводник (LSM)». Первые два слагаемых со временем не меняются и для данной геометрии образца могут быть рассчитаны: $R_{sCrofer} \approx 5 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ [117], а $R_{sLSM} \approx 0.6 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ [99]. Изменение сопротивления полностью определяется последним слагаемым $R_{sContact}$. Контактное сопротивление перехода количественно можно описать в рамках модели барьеров Шоттки для перехода металл-полупроводник [118-120].

В случае тонкого запирающего слоя выражение для вольтамперной характеристики перехода металл-полупроводник можно представить как

$$J = AT^2 (Ue/kT) \exp(-F/kT), \quad [4.6]$$

где J – плотность тока, $A = 4\pi emk^2/h^3$ – постоянная Ричардсона-Дешмана, T – температура, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, m – масса электрона, U – падение напряжения при прямом смещении,

$F = \Phi_{\text{metal}} - \Phi_{\text{LSM}}$ – высота барьера, равная разности работ выхода металла и LSM полупроводника. Тогда, контактное сопротивление на единицу площади можно вывести из уравнения [4.6]:

$$R_{sContact} = \frac{k}{qAT} e^{\frac{\Phi_{Me} - \Phi_{LSM}}{kT}} \quad [4.7]$$

На переходе LSM – токовый коллектор с осажденным никелевым слоем величина R барьера Шоттки определяется разницей работ выхода LSM и Ni. Соответственно для контакта Ni – LSM контактное сопротивление составляет $8.2 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$, а общее сопротивление перехода, определяемого из уравнения составляет $13.8 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$. Рассчитанное значение хорошо согласуется с экспериментальными данными. Второй интервал времени соответствует периоду, когда весь Ni растворяется в стали и полностью заменяется Fe на поверхности,

тогда барьерное сопротивление определяется разностью работ выхода Fe ($\Phi_{\text{Fe}} = 4.81$ эВ) [121] и LSM. Рассчитанное значение для контактного сопротивления перехода Fe – LSM составляет ~ 1.05 мОм·см², следовательно $R_S \sim 5.65$ мОм·см². Таким образом, предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами и объясняет уменьшение величины удельного поверхностного сопротивления перехода при диффузии Ni в объем токового коллектора и замещения его Fe.

4.3 Исследование поперечного сечения перехода токовый коллектор с поверхностно-модифицированным слоем – LSM катод после длительных испытаний (>20000 ч)

На рисунке 4.9 представлена микрофотография поперечного сечения Crofer 22 APU – никелевое покрытие – LSM клей – LSM катод, а также карты распределения химических элементов после длительных испытаний в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ. Как видно из рисунка 4.9, после токовых испытаний на воздухе в течение 20830 часов при температуре 850°C микроструктура перехода претерпела значительные изменения: за счет процессов диффузии, полностью изменился состав защитного покрытия и сложно различимо положение границы на переходе защитное покрытие – LSM клей. Такая картина связана не только с процессами взаимной диффузии на переходе Crofer 22 APU – Ni, описанными ранее, но и с диффузией компонентов на переходе Ni покрытие – LSM клей. Положение границы Ni – LSM клей можно определить по картам распределения стронция и лантана, так как ввиду больших ионных радиусов Sr и La в процессах взаимной диффузии не участвовали. Согласно картам распределения элементов можно выделить следующие изменения в составе приповерхностного слоя: а) за время пребывания на воздухе “покрытие” полностью окислилось; б) катионы железа из стали диффундировали в покрытие; в) Ni фактически полностью диффундировал в сталь и лишь следы остались

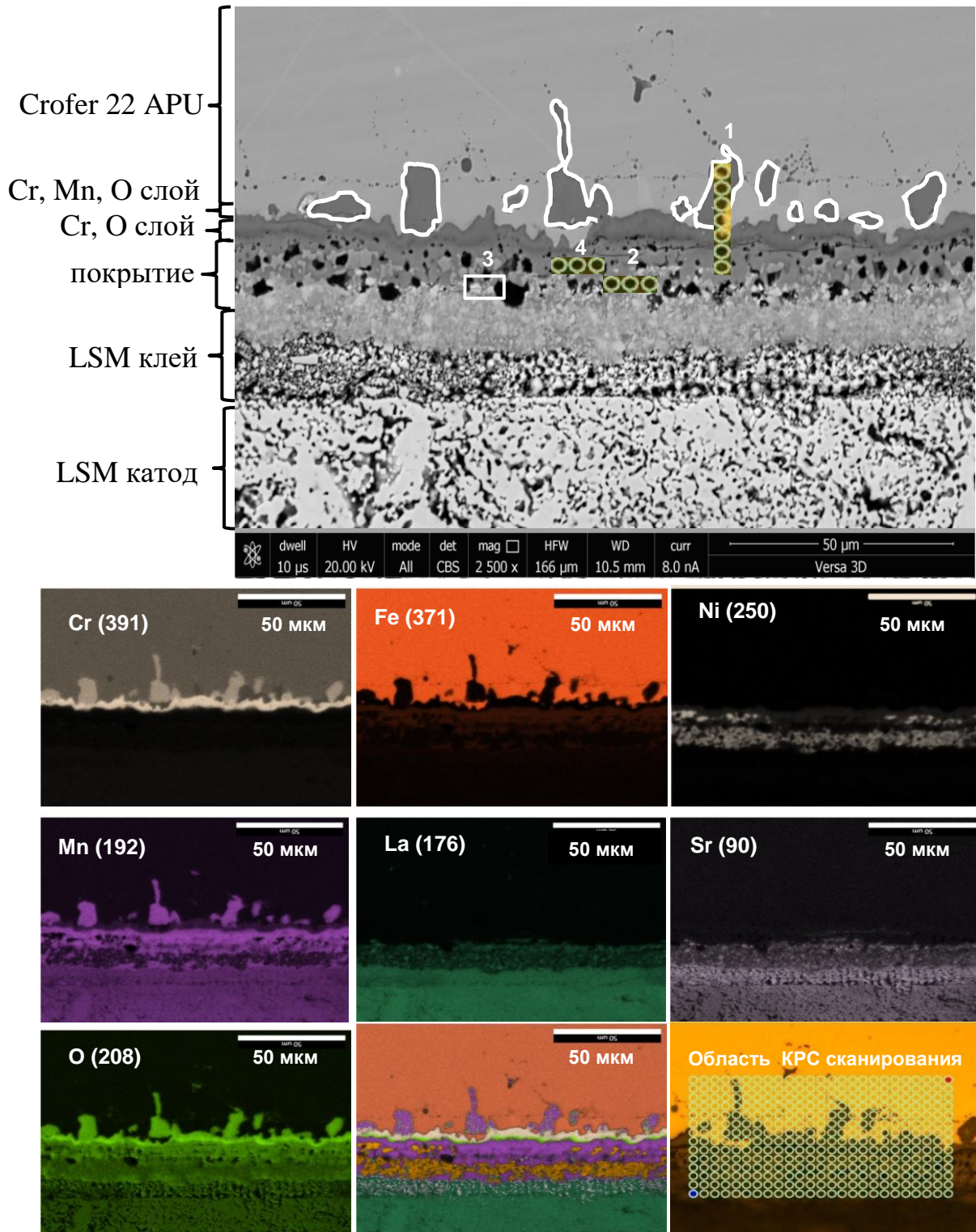


Рисунок 4.9 Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения перехода Crofer 22 APU с защитным никелевым покрытием | LSM-катод после 20000 часов испытаний в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ (850°C на воздухе, постоянная нагрузка A/cm^2), а также карты распределения химических элементов. На нижней правой картинке указана область сканирования для получения спектров КРС

вблизи границы “покрытие” – LSM клей; г) на месте покрытия наблюдается значительная концентрация марганца, по-видимому, связанная с диффузией Mn из LSM клея. Кроме изменения состава покрытия, после длительных испытаний изменился состав барьерного слоя под покрытием: под Cr_2O_3 толщиной ~ 5 мкм наблюдается островковый слой из Cr, Mn, O.

Сканирующая электронная микроскопия вместе с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией являются мощным аппаратом для исследования микроструктуры, морфологии, а также химического состава исследуемых объектов, однако они не дают прямую информацию о фазовом составе. Поэтому для подробного изучения эволюции микроструктуры после длительных испытаний проводили сканирование поверхности шлифа поперечного сечения токовый коллектор с защитным никелевым покрытием (16 мкм) – LSM клей - LSM катод с помощью спектроскопии КРС (Рисунок 4.9).

На рисунке 4.10 представлен ряд спектров КРС, снятых с помощью микроскопа Senterra с области 1 (область 1 рисунок 4.9). Как видно из рисунка 4.10, островковый слой смешанного хром- марганцевого оксида со стороны стали сменяется на слой оксида хрома. Интенсивная линия при смещении 563.5 см^{-1} в спектрах, снятых с области оксида хрома является A_{1g} линией ГПУ Cr_2O_3 [122]. В спектрах, полученных с области Cr – Mn слоя, присутствуют достаточно интенсивные линии при смещении $680,5 \text{ см}^{-1}$ и 511 см^{-1} , которые являются A_{1g} и F_{2g} линиями MnCr_2O_4 оксида со структурой шпинели $Fd3m$, в которой двухвалентный Mn^{2+} и трехвалентный Cr^{3+} занимают в решетке кислорода тетраэдрические и октаэдрические позиции, соответственно [123].

Барьерный слой из хромистого оксида под поверхностью токового коллектора подтверждает предложенную ранее гипотезу об окислительно-восстановительной реакции с участием Cr, Ni и O под поверхностью. При окислении Crofer 22 APU без покрытия на поверхности растет двухслойная окалина из MnCr_2O_4 и Cr_2O_3 под ним [42]. Как видно из рисунка 4.8, слои после испытаний расположены в обратном порядке. Такая ситуация могла возникнуть из-за того, что вместе с

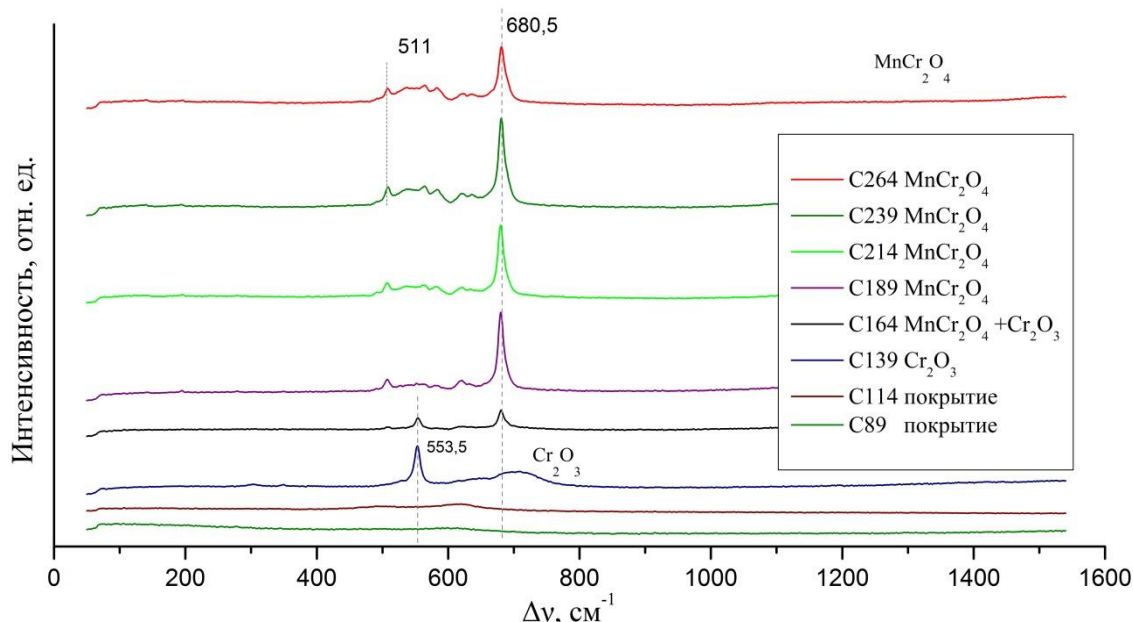


Рисунок 4.10 Спектры КРС, снятые с двойного барьерного слоя (область 1 на рисунке 4.9)

реакцией [4.4] шла еще одна окислительно-восстановительная реакция, в которой и марганец и хром одновременно выступали восстановителями:



Одной из причин обратного расположения слоев может быть также диффузия Mn из LSM-клея к стали с образованием MnCr_2O_4 .

Согласно EDX картам распределения элементов в составе «покрытия» присутствуют Fe, Mn, Ni, O. (рисунок 4.9). Спектры, полученные с области покрытия, не идентифицируются в рамках одной фазы. Как видно из микрофотографии на рисунке 4.9, после длительных испытаний покрытие представляет собой смесь окислов, размер кристаллитов которых меньше пятна сканирования лазера (~3мкм), поэтому спектры представляют собой наборы линий от нескольких фаз. На рисунке 4.11 приводятся КРС спектры, снятые с области покрытия (область 2 рисунок 4.9). Почти во всех спектрах, снятых с области покрытия вблизи LSM клея, присутствуют два широких пика с максимумами интенсивности на 675 см^{-1} и 543 см^{-1} , которые отвечают симметричным (A_{1g}) и антисимметричным ($F_{2g}(2)$) растягивающим колебаниям связей Fe-O в решетке магнетита со структурой обратной шпинели [116,124-126].

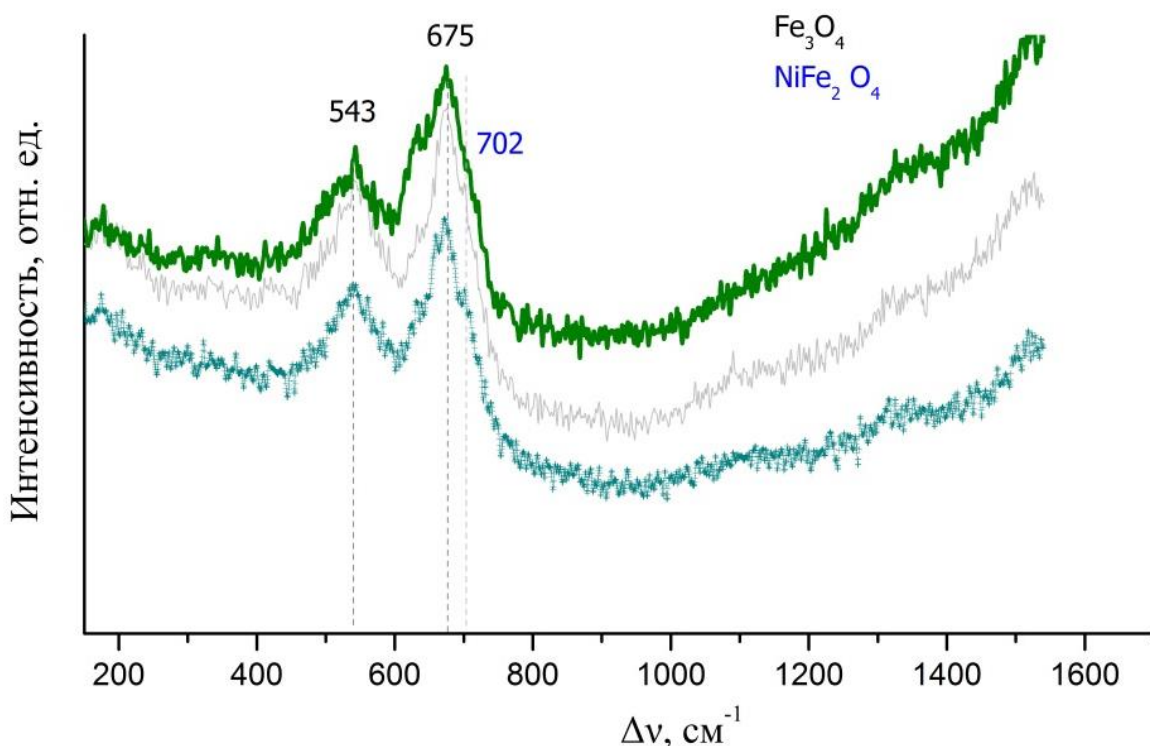


Рисунок 4.11 Спектры КРС, полученные с области покрытия вблизи границы с LSM-клеем (область 2 рисунок 4.9)

Плеcho на 702 cm^{-1} отвечает симметричным колебаниям A_{1g} кислорода в решетке NiFe_2O_4 [128, 129]. У оксидов со структурой обратной шпинели 5 КРС активных мод, однако в данных условиях эксперимента наблюдаются две наиболее интенсивные линии - A_{1g} и $F_{2g}(2)$. Достаточно широкие линии в спектре возможно связаны не только с суперпозицией линий, но и с достаточно высокой мощностью излучения, которая, приводила к нагреванию поверхности образца [116,128]. Уширения пиков A_{1g} $F_{2g}(2)$ со стороны меньших частот могут быть вкладом от спектра NiFe_2O_4 , у которых половина октаэдрических пустот занята катионами Fe^{3+} и Ni^{2+} : разница в ионных радиусах приводит к изменению локальной структуры и разделению вибрационных частот для NiO_6 и FeO_6 октаэдров.

Оксиды состава Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 со структурой обратной шпинели обладают достаточно высокими значениями проводимости, поэтому при изменении состава приповерхностного слоя токового коллектора с защитным покрытием в процессе работы сопротивление в контакте с катодом остается достаточно низким.

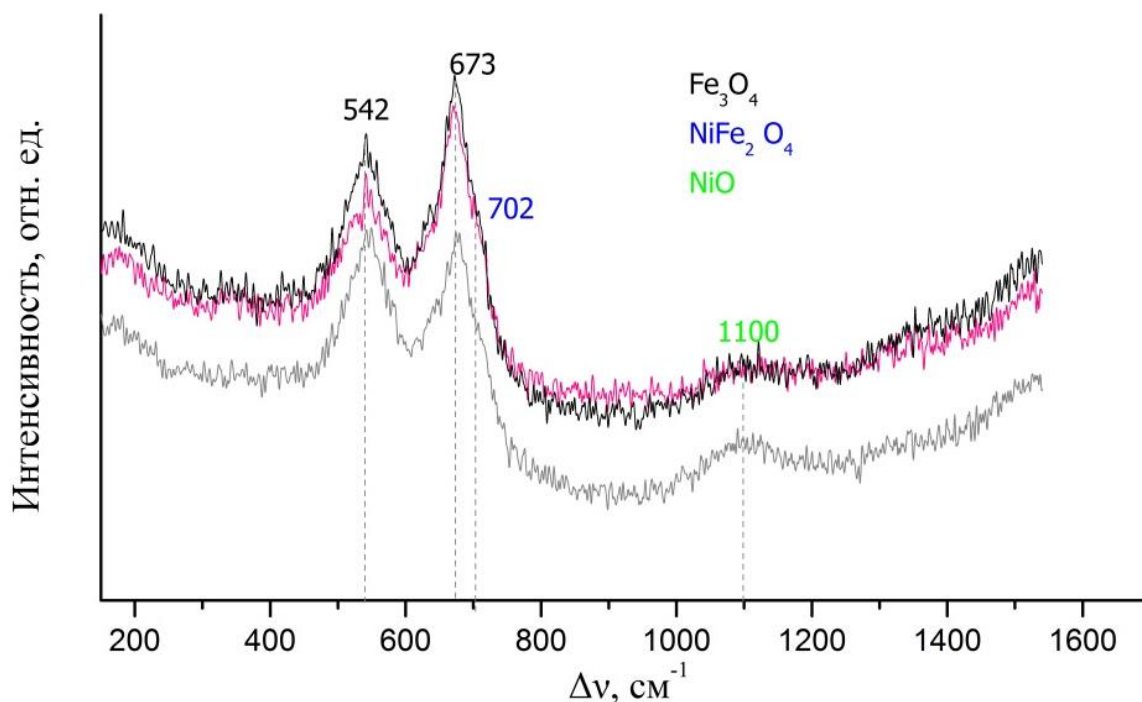


Рисунок 4.12 Спектры КРС, полученные с области покрытия вблизи границы с LSM-клеем (область 3 рисунок 4.9)

Никель, частично оставшийся в покрытии вблизи LSM-клея, присутствует не только в виде NiFe_2O_4 , но и в виде отдельных зерен NiO , о чем свидетельствует дополнительная линия в спектрах при смещении 1100 cm^{-1} (рисунок 4.12), отвечающая двухфононным колебаниям в NiO [129]. На микрофотографии оксид никеля – яркие белые зерна, расположенные ближе к границе с LSM клеем. Жесткие рабочие условия катодной камеры привели также к диффузии Mn из LSM клея в покрытие. Исследование эволюции спектров КРС покрытия от LSM вглубь покрытия показали, что наиболее интенсивные линии в спектре смещаются в сторону меньших частот $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ (Рисунок 4.13). Такое смещение связано с изменением состава: линии при смещении 630 и 492 cm^{-1} являются A_{1g} и $F_{2g}(2)$ линиями MnFe_2O_4 оксида со структурой шпинели. При этом в спектрах также присутствуют и линии магнетита.

Следовательно, за время работы токового коллектора из Crofer 22 APU с защитным никелевым покрытием в контакте с LSM катодом на воздухе произошло изменение состава покрытия: после испытаний покрытие представляет собой смесь оксидов на основе магнетита. С внешней стороны состав покрытия

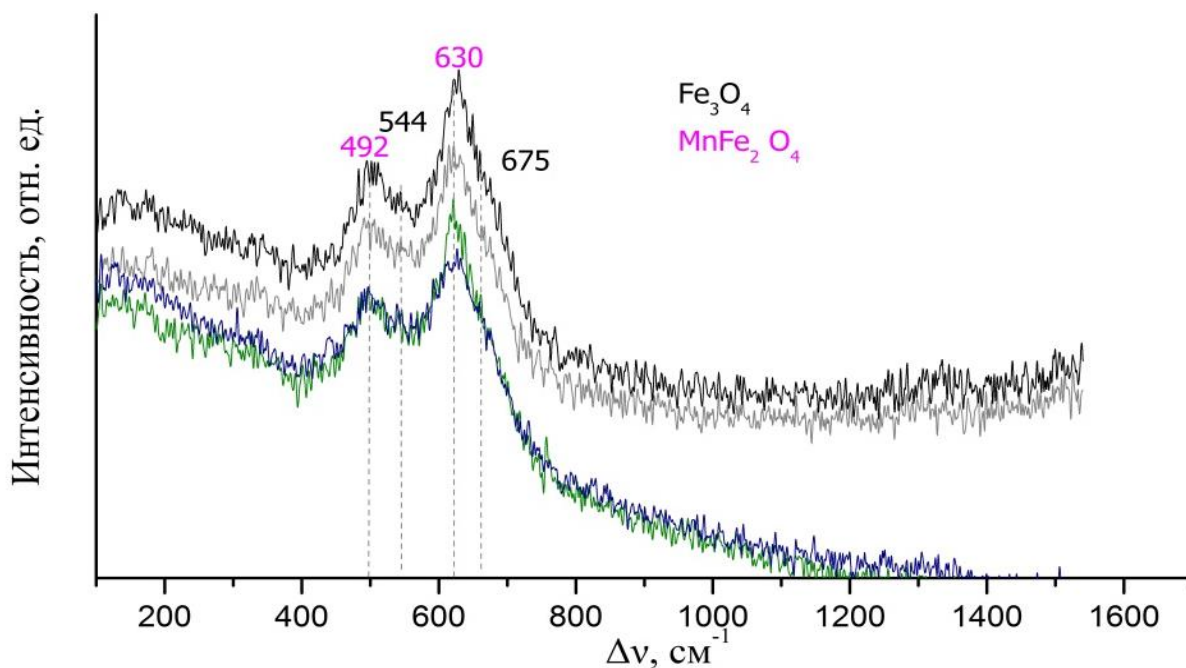


Рисунок 4.13 Спектры КРС, полученные с области покрытия вблизи границы с LSM-клеем (область 4 рисунок 4.9)

меняется с Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 на Fe_3O_4 и MnFe_2O_4 .

4.4 Влияние дефицита Mn на проводимость LSM

Дырочная проводимость допированного манганита лантана стронция обусловлена существованием в решетке ионов марганца с переменной валентностью Mn^{3+} и Mn^{4+} [99]. Поэтому дефицит марганца в LSM-клею, связанный с диффузией Mn в покрытие, может ухудшить его проводимость, а следовательно и проводимость контакта LSM катод - токовый коллектор.

Для оценки влияния дефицита марганца на проводимость были синтезированы пять составов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3(\text{LSM}_{1-x})$, где $x=0;0.05;0.1;0.15;0.2$. По результатам рентгеноструктурного анализа порошки LSM_{1-x} , отожжённые на воздухе при 700°C в течение 5 часов при $x=0;0.05;0.1$ представляют собой однофазные оксиды со структурой перовскита (рисунок 4.14). При $x=0.15$ и $x=0.2$ на рентгенограммах LSM_{1-x} присутствовали слабые рефлексы ($<1\%$) SrCO_3 .

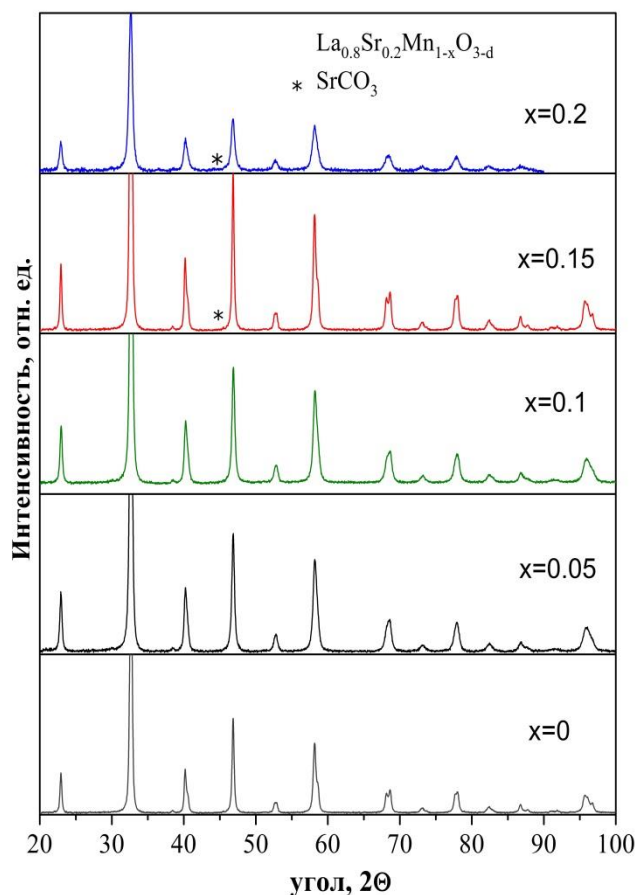


Рисунок 4.14 Рентгенограмма порошков $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-d}$; $x=0;0.05;0.1;0.15;0.2$.

На рисунке 4.15 представлена температурная зависимость электропроводности спрессованных и спеченных столбиков из порошка LSM_{1-x} на воздухе в интервале температур 623 – 1198 К. Невысокие значения проводимости традиционного катодного состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ по сравнению с литературными данными [10] обусловлены, по-видимому, недостаточной плотностью образцов, однако общий вид зависимости носит идентичный характер. Как видно из рисунка, с ростом дефицита марганца проводимость LSM_{1-x} падает максимум на 60%. Для данной геометрии ячейки слоя LSM клея с рабочей толщиной 20 мкм вклад в общее сопротивление контакта составляет $0,01 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, что на два порядка меньше величины удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор – LSM катод, следовательно, увеличение сопротивления R_{LSM} вследствие изменения стехиометрии не дает заметный вклад в общее сопротивление перехода токовый коллектор с никелевым покрытием - LSM катод.

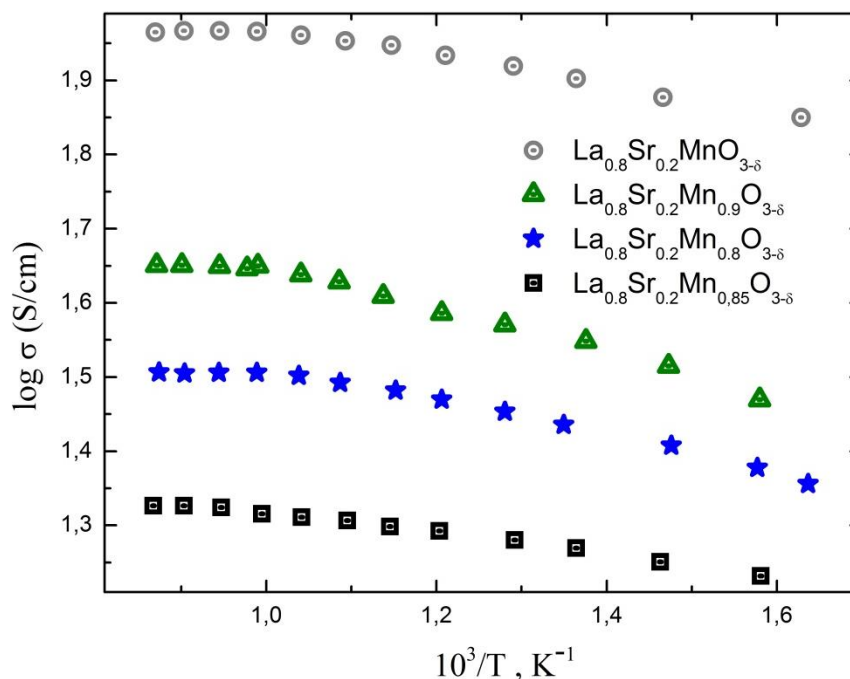


Рисунок 4.15 Температурная зависимость электропроводности $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}O_3$ в координатах $[\log(\sigma \cdot T) - (1/T)]$

Выводы

Проведено комплексное исследование особенностей протекания окислительных реакций в приповерхностных слоях токовых коллекторов ТОТЭ из нержавеющей стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями.

Показано, что разработанные защитные никелевые покрытия препятствует образованию окисной пленки Cr_2O_3 на поверхности токового коллектора из Crofer 22 APU, образуя барьерный слой для хрома под поверхностью стального токового коллектора. Сопротивление контактов токовый коллектор – катод понижается в течение начального периода до $5-10 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ и фактически не меняется вплоть до 30000 часов. Характер изменения зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода «токовый коллектор – LSM катод» описан в рамках модели барьера Шоттки для перехода «металл-полупроводник». Показано, что изменение во времени сопротивления перехода «токовый коллектор - LSM катод» определяется изменением барьера Шоттки в результате взаимной диффузии материала покрытия и токового коллектора.

Комплексный анализ микроструктуры и состава поперечных сечений переходов Crofer 22 APU с защитным никелевым покрытием / LSM катод после длительных испытаний в течение 20830 часов в условиях катодной камеры ТОТЭ показал, что на переходе сталь/защитное покрытие произошла взаимная диффузия компонентов: никель из покрытия диффундировал в сталь, а железо фактически полностью заместило его в покрытии. При этом под поверхностью покрытия образовался двойной слой из сплошного Cr_2O_3 и островкового MnCr_2O_4 . Исследование фазового состава покрытия после длительных токовых испытаний показало, что оно состоит из смеси высокопроводящих оксидов со структурой обратной шпинели: Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 .

Обнаружена диффузия Mn из катодного контактного LSM клея в материал покрытия. Изучено влияние дефицита Mn на проводимость состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Показано, что при увеличении x проводимость $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ падает вплоть до 60%. Ввиду того, что вклад от LSM – клея в общее сопротивление перехода незначителен, то уменьшение проводимости клея не оказывает заметного влияния на общее сопротивление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что нанесение наноструктурированных никелевых покрытий на детали токовых коллекторов из нержавеющей хромистой стали методом электроосаждения в импульсном режиме электролиза с последующим вакуумным отжигом приводит к последующей взаимной диффузии компонентов покрытия и стали. Обнаружено изменение состава защитного покрытия вследствие окислительно-восстановительной реакции у границы сталь – покрытие: хром, диффундирующий к поверхности, восстанавливает никель из окисленного покрытия (NiO) с образованием несплошного барьерного слоя из островков Cr_2O_3 под поверхностью, препятствующего дальнейшей диффузии хрома к поверхности.

2. Получены нетипичные временные зависимости удельного поверхностного сопротивления (ρ_{ASR}) для токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями в контакте с LSM катодом. Первые 3000-6000 часов сопротивление контактов токовый коллектор–катод уменьшалось до 5-10 мОм·см² и далее фактически не менялось вплоть до 30 000 ч. Показано, что длительность периода спада временной зависимости сопротивления определяется диффузией Ni в объем стали и уходом его с поверхности. Сопротивление перехода количественно описано в рамках модели барьеров Шоттки для перехода металл-полупроводник.

3. Методами сканирующей электронной микроскопии и EDX-анализа, а также микроскопии комбинационного рассеяния света исследована эволюция микроструктуры, химического и фазовых составов контакта токовый коллектор с защитным никелевым покрытием - LSM катодный клей - LSM катод после работы в условиях катодной камеры ТОТЭ. Показано, что вследствие процессов взаимной диффузии на переходах сталь-покрытие и покрытие - катодный клей полностью изменяется состав покрытия. Сформированный слой проводящих

окислов, состоящий из смеси оксидов на основе магнетита обеспечивает минимальное значение сопротивления контакта (ρ_{ASR}) в течение всего времени работы батареи ТОТЭ (не менее 30 000 часов).

4. Обнаружено изменение стехиометрии материала катодного контактного клея $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ вследствие диффузии Mn в защитное никелевое покрытие. Исследование проводимости ряда составов с дефицитом по В-позиции $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ показало уменьшение проводимости до 40% при $x=0.2$. Показано, что такое изменение не оказывает значительного влияния на сопротивление контакта токовый коллектор с защитным никелевым покрытием – LSM катод.

5. Изучены процессы формирования оксидных пленок Cr_2O_3 на границе нержавеющей стали – защитное покрытие на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов со структурой шпинели, нанесенное методом электростатического спрей-пиролиза. Показано, что покрытие на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ препятствует диффузии хрома к поверхности и само играет роль геттера, вступающего с хромом в реакцию с образованием под покрытием проводящего оксида состава $\text{Cr}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

6. Сравнительные исследования кинетики окисления сталей 08X18T1 и Crofer 22APU с защитным покрытием на основе $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ оксидов и без покрытий показали уменьшение скоростей окисления на порядок по сравнению с чистыми сталями. Исследования временных зависимостей удельного поверхностного сопротивления ρ_{ASR} защитных покрытий в условиях катодной камеры ТОТЭ показали, что покрытие значительно снижает сопротивление перехода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Stephen J. McPhail, Luigi Leto, Carlos Boigues-Muñoz, Giuliano Ghisu (Ad.). Dossier the yellow pages of SOFC technology. International status of SOFC deployment 2012-2013 / Rome: ENEA, 2013.
- [2] Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes / M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Mogensen. // *J. Power Sources*. – 1996. – V.61. – P.173.
- [3] Structure/performance relations for Ni/YSZ anodes for SOFC / M. Brown, S. Primdahl and M. Mogensen. // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V.147. – P. 475.
- [4] Solid oxide fuel cell technology-features and applications / N. Minh // *Journal Solid State Ionics*. – 2004.– V.174.– P. 271.
- [5] Meng Ni, Tim S. Zhao Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling. Cambridge: RSC Publishing, 2013.
- [6] Commercialization of SOFC Technology at H.C. Starck / R. Huiberts, K. H. Buchner, H. P. Baldus // *Proceedings of the 8th European Fuel Cell Forum*. – 2008. – B 0302.
- [7] Diffusion and Protecting Barrier Layers in a Substrate-Supported SOFC Concept / Franco, R. Ruckdaschel, M. Lang, G. Schiller, P. Szabo // *7th European Fuel Cell Forum*. – 2006.– P.0802.
- [8] Progress in Metal-Supported SOFCs: A Review/ M.C. Tucker // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V.195.–P. 4570-4582.
- [9] Status and Progress in Development of Metal-Supported Light-Weight SOFC for Mobile Application / P. Szabo, T. Franco, A. Ansar, M. Lang, M. Brandner, A. Refke, M. Gindrat A. Zagst // *8th European Fuel Cell Forum*. – 2008 – B0603
- [10] *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs*. / N. Behling, монография. – Oxford: Elsevier, 2012.– 685с.
- [11] New Stack Design of Micro-tubular SOFCs for Portable Power Sources / T. Suzuki, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano // *Fuel Cells*. – 2008.

V. 8. – P. 381–384.

[12] A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells/ W.Z. Zhu and S.C. Deevi // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. – A362. - P.228.

[13] Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance/W.Z. Zhu and S.C. Deevi// *Mater. Res. Bull.* – 2003. - V38. – P. 957.

[14] Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys/ S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins and M. Sennour // *J. Power Sources.* - 2007. – 171 – C. 652

[15] Thermal expansion of SOFC materials / F. Tietz// *Ionics.* – 1999. – V 5. - P. 129.

[16] Физико-химические свойства окислов [Текст] : Справочник / [Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др.] ; Под ред. чл.-кор. АН УССР Г.В. Самсонова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Металлургия, 1978. - 471 с.

[17] Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC / Ivers-Tiffée, E., Wersing, W., Schiessl, M. and Greiner, H. // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1990. – V.94. – P.978–981.

[18] Metals and alloys for high temperature SOFC applications / W.J. Qudackers, H. Greiner, W. Kock // *Proceedings of the First European Solid Oxide Fuel Cell Forum.* – 1994. –V.1. – Pp. 525–535.

[19] Cr₂O₃ scale growth rates on metallic interconnectors derived from 40,000 h solid oxide fuel cell stack operation / Markus Linder, Thomas Hocker, Lorenz Holzer, K. Andreas Friedrich, Boris Iwanschitz, Andreas Mai, J. Andreas Schuler// *Journal of Power Sources.* – 2013. –V. 243. – P. 508-518

[20] Powder Metallurgy Interconnects - Key Components for High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. 10.11.2010 // Powder Metallurgy Review: [сайт].URL <http://beta.ipmd.net/articles/000982.html>

[21] Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications / Zhenguo Yang, K. Scott Weil, Dean M. Paxton and Jeff W. Stevenson // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. V.150. – A1188-A1201.

- [22] Oxidation Kinetics of Some Nickel-Based Superalloy Foils in Humidified Hydrogen and Electronic Resistance of the Oxide Scale Formed Part II / Diane M. England and Anil V. Virkar // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. V.148(4). – A 330-A338.
- [23] Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnect material / S.J. Geng, J.H. Zhu, Z.G. Lu // *Solid State Ionics.* –2006. – V.177 (5-6). – P. 559-568.
- [24] Evaluation of Ni–Cr-base alloys for SOFC interconnect applications / Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia, Jeffrey W. Stevenson // *Journal of Power Sources.* –2006. – V.160(2). – P. 1104-1110.
- [25] Ni–Fe Alloy-Supported Intermediate Temperature SOFCs Using LaGaO₃ Electrolyte Film for Quick Startup / Ishihara T, Yan J, Enoki M, Okada S, Matsumoto H. // *J. Fuel Cell Sci. Technol.* – 2008. –V. 5(3). –P. 031205-1-031205-3.
- [26] High performance Ni–Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process / Kai Li, Xin Wang, Lichao Jia, Dong Yan, Jian Pu, Bo Chi, Li Jian // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2014. –V. 39(34). – Pp. 19747-19752.
- [27] Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Evolution of electrical properties / Jan Gustav Grolig, Jan Froitzheim, Jan-Erik Svensson // *Journal of Power Sources.* – 2015. – V.284. – Pp. 321-327.
- [28] Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications / Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi // *Solid State Ionics.* – 2011. – V.183(1). – Pp. 71-79.
- [29] Long-term oxidation behavior of spinel-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications / J.W. Stevenson, Z.G. Yang, G.G. Xia, Z. Nie, J.D. Templeton // *Journal of Power Sources.* – 2013. – V. 231. – Pp. 256-263.
- [30] Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application / Shujiang Geng, Jiahong Zhu // *Journal of Power Sources.* – 2006. – V.160 (2). – Pages 1009-1016.
- [31] Stability of Oxidation Resistance of Ferritic Fe-Cr Alloy for SOFC Interconnects / Akihiro Toji and Toshihiro Uehara // *ECS Trans.* – 2007. V.7(1). – Pp. 2117-2124

- [32] Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects / Xiaohua Deng, Ping Wei, M. Reza Bateni, Anthony Petric // *Journal of Power Sources*. – 2006. V. 160 (2). – Pages 1225-1229.
- [33] Ionic Conductivity Method for measuring vaporized chromium species from solid oxide fuel cell interconnects / Micah Casteel, Dan Lewis, Patrick Willson, Matthew Alinger // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012.V. 37(8). – P. 6818-6829
- [34] VDM Crofer 22 APU Material Data Sheet No. 4046 May 2010 – Publisher: VDM Metals GmbH, Plettenberger Straße 2 58791 Werdohl Germany. – 12 c.
- [35] Ionic Conductivity Method for measuring vaporized chromium species from solid oxide fuel cell interconnects / Micah Casteel, Dan Lewis, Patrick Willson, Matthew Alinger // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012.V. 37(8). – P. 6818
- [36] *Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU* / Konyshova, E., Seeling, U., Besmehn, A. et al. // *J Mater Sci* – 2007. – V.42. – P. 5778.
- [37] *Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr₅Fe₁Y₂O₃ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU* / E. Konyshova, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, and K. Hilpert // *J. Electrochem. Soc.* - 2006. – V.153. –P.765.
- [38] Влияние защитных покрытий на эффективность работы твердооксидных топливных элементов / В. Савчук, Ш. Мегель, Э. Гирдаускайте, Н. Трофименко, М. Кузнецов, А. Михаэлис // *Электрохимия* – 2011. – Т.47. –№ 5. – С. 558.
- [39] Quantitative contribution of resistance sources of components to stack performance for planar solid oxide fuel cells/ Jin L, Guan W, Ma X, Zhai H., Wang WG. // *J Power Sources* -2014. – V. 253. –P.305.
- [40] Wright, I. G. *Metals Handbook, Ninth Edition.* / I.G. Wright. – Asm Intl; 1987. . – 1415
- [41] *Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys: I. Chromia-Forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers* / M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V.154(4). – A 295.

- [42] Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects / Rakshith Sachitanand, Mohammad Sattari, Jan-Erik Svensson, Jan Froitzheim // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2013. – V. 38(35). – Pp. 15328-15334
- [43] Metallic interconnects for solid oxide fuel cells / Jeffrey W. Fergus // *Materials Science and Engineering: A* – 2005. – V. 397. (1-2) – Pp. 271-283.
- [44] Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process / Z. Yang, G. Xia, G.D. Maupin J.W. Stevenson // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201. – Pp.4476–4483.
- [45] Effects of Surface-Deposited Nanocrystalline Chromite Thin Films on the Performance of a Ferritic Interconnect Alloy / I. Belogolovsky, X.-D. Zhou, H. Kurokawa, P. Y. Hou, S. Visco, and H. U. Anderson // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V.154 (9). – B976-B980.
- [46] Oxidation-resistant thin film coating on ferritic stainless steel by sputtering for solid oxide fuel cells / Changbo Lee, Joongmyeon Bae // *Thin Solid Films.* – 2008. – V.516 (18) – Pp. 6432-6437.
- [47] Nano-structured self-assembled LaCrO_3 thin film deposited by RF-magnetron sputtering on a stainless steel interconnect material / Christopher Johnson, Randall Gemmen, Nina Orlovskaya // *Composites Part B: Engineering.* – 2004. – V. 35. – Pp. 167-172.
- [48] Structural Characterization of Lanthanum Chromite Perovskite Coating Deposited by Magnetron Sputtering on an Iron-Based Chromium-Containing Alloy as a Promising Interconnect Material for SOFCs / N. Orlovskaya, A. Coratolo, C. Johnson, R. Gemmen // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2004. – V.87. – Pp. 1981–1987.
- [49] J.H. Zhu, Y. Zhang, A. Basu, Z.G. Lu, M. Paranthaman, D.F. Lee, E.A. Payzant / LaCrO_3 -based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications // *Surface & Coatings Technology.* – 2004. V.177 – Pp. 65–72.
- Khanna AS, Mallener W. // *Solid State Ionics.* – 1996. – V.91. – P.55.
- [51] Applicability of heat resisting alloys to the separator of planar type solid oxide fuel

- cell / Kadowaki T, Shiomitsu T, Matsuda E, Nakagawa H, Tsuneisumi H. // *Solid State Ionics*. – 1993. – V.67. – 65.
- [52] Mechanical and electrical stability of doped LaCrO_3 in SOFC application / Elangovan S, Balagopal S, Timper M, Bay I, Larsen D, Hartvigsen J. // *J Mater Eng. Perform.* – 2004. – V.13. – P.265.
- [53] Evaluation of Co and perovskite Cr-blocking thin films on SOFC interconnects / Robert Lacey, Abhijit Pramanick, Jae Chun Lee, Bo Jiang, Doreen D. Edwards, Robert Naum, Scott T. Mixture // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1294-1302.
- [54] Oxidation behavior of ferritic steel alloy coated with LSM–YSZ composite ceramics by aerosol deposition / Jong-Jin Choi, Jungho Ryu, Byung-Dong Hahn, Woon-Ha Yoon, Byoung-Kuk Lee, Joon-Hwan Choi, Dong-Soo Park // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. V. 492 – Pp.488–495.
- [55] $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -coated SS444 alloy by dip-coating process for metallic interconnect supported Solid Oxide Fuel Cells / Leandro da Conceição, Laurent Dessemond, Elisabeth Djurado, Mariana M.V.M. Souza // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 241 – Pp. 159-167
- [56] Evaluation of the Electrical Contact Area at the SOFC Cathode / V.A.C. Haanappel, I.C. Vinke, L.G.J. de Haart, D. Stolten // *Proceedings of the WHEC*. – 2010. – Pp.255-262.
- [57] Evaluation of interconnect alloys and cathode contact coatings for SOFC stacks / N. Dekker, B. Rietveld, J. Laatsch, F.Tietz // *Proceedings of the 6 th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. – 2004. . – P. 319.)
- [58] Evaluation of Perovskite Overlay Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications / Yang ZG, G Xia, GD Maupin, and JW Stevenson // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V.153. – Pp. A1852-A1858.
- [59] Effects of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ protective Coatings on SOFC Metallic Interconnects / Changjing Fu, Kening Sun, Derui Zhou // *Journal of Rare Earths*. – 2006. V. 24(3). – Pages 320-326.

- [60] Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties / X.Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visco and L.D. De Jonghe // *Solid State Ionics*. – 2005. – V.176. – Pp.425.
- [61] $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect // Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia, Xiao-Hong Li, Jeffrey W. Stevenson // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – V.32. – Pp. 3648–3654.
- [62] Spinel coatings on metallic interconnects: Effect of reduction heat treatment on performance / Sajedur R. Akanda, Neil J. Kidner, Mark E. Walter // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. V. 253. – Pp. 255-260.
- [63] Strontium transport and conductivity of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ coated Haynes 230 and Crofer 22 APU under simulated solid oxide fuel cell condition / Lei Chen, Neal Magdefrau, Ellen Sun, Jean Yamanis, Dustin Frame, Charles Burila // *Solid State Ionics*. – 2011. – V. (204–205) – Pp. 111-119.
- [64] Spinel coatings on metallic interconnects: Effect of reduction heat treatment on performance / Sajedur R. Akanda, Neil J. Kidner, Mark E. Walter // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. V. 253. – Pp. 255-260.
- [65] Characterization of High-Velocity Solution Precursor Flame-Sprayed Manganese Cobalt Oxide Spinel Coatings for Metallic SOFC Interconnectors. / Puranen Jouni, Laakso Jarmo, Kylmälahti Mikko, Vuoristo Petri // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2013. – V. 22. – P. 622-630.
- [66] Investigation of thermally oxidised Mn–Co thin films for application in SOFC metallic interconnects / Cezarina C. Mardare, Henrik Asteman, Michael Spiegel, Alan Savan, Alfred Ludwig // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 255(5) – Pp. 1850-1859.
- [67] Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels / N.V. Gavrilov, V.V. Ivanov, A.S. Kamenetskikh, A.V. Nikonov // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 206(6). – Pp. 1252-1258.

- [68] High-temperature oxidation process analysis of Mn Co₂O₄ coating on Fe–21Cr alloy / Yuchao Fang, Chaoling Wu, Xiaobo Duan, Shaorong Wang, Yungui Chen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36(9). – Pp. 5611-5616.
- [69] Oxidation behavior of (Co,Mn)₃O₄ coatings on preoxidized stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects / Kathryn O. Hoyt, Paul E. Gannon, Preston White, Rukiye Tortop, Brian J. Ellingwood, Hamed Khoshuei // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37(1) – Pp. 518-529.
- [70] Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications / Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 206(1). – Pp. 75-81.
- [71] Influence of powder composition and manufacturing method on electrical and chromium barrier properties of atmospheric plasma sprayed spinel coatings prepared from MnCo₂O₄ and Mn₂CoO₄+Co powders on Crofer 22 APU interconnectors / Jouni Puranen, Mikko Pihlatie, Juha Lagerbom, Turkka Salminen, Jarmo Laakso, Leo Hyvärinen, Mikko Kylmälahti, Olli Himanen, Jari Kiviaho, Petri Vuoristo // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39(30) – Pp. 17246-17257.
- [72] Development of low-temperature sintered Mn-Co spinel coatings on Fe-Cr ferritic alloys for solid oxide fuel cell interconnect applications / Ding Rong Ou, Mojie Cheng, Xiu-Ling Wang // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V.236. – Pp. 200-206.
- [73] Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications / Zhenguang Yang, Guan-Guang Xia, Gary D. Maupin, Jeffrey W. Stevenson // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V.201. – Pp. 4476–4483.
- [74] Effect of Mn–Co spinel coating for Fe–Cr ferritic alloys ZMG232L and 232J3 for solid oxide fuel cell interconnects on oxidation behavior and Cr-evaporation / Toshihiro Uehara, Nobutaka Yasuda, Masayuki Okamoto, Yoshitaka Baba // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V.196 – Pp. 7251 –7256.
- [75] Long-term oxidation behavior of spinel-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications / J.W. Stevenson, Z.G. Yang, G.G. Xia, Z. Nie, J.D. Templeton // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V.231 – Pp. 256-263.

- [76] Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cells / Zhenguo Yang, Guanguang Xia, Prabhakar Singh, Jeffrey W. Stevenson // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V.155. – Pp. 246–252.
- [77] Pulse plating of Mn–Co alloys for SOFC interconnect applications / Junwei Wu, Christopher D. Johnson, Yinglu Jianga, Randall S. Gemmen, Xingbo Liu // *Electrochimica Acta* – 2008. – V.54 – Pp. 793–800.
- [78] Preparation and performances of Co-Mn spinel coating on a ferritic stainless steel interconnect material for solid oxide fuel cell application / H.H. Zhang, C.L. Zeng // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V.252. – Pp. 122-129.
- [79] Electrophoretic deposition of (Mn,Co)₃O₄ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects / Hui Zhang, Zhaolin Zhan, Xingbo Liu // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196 – Pp.8041 –8047.
- [80] Electrophoretic deposition of Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application / Federico Smeacetto, Auristela De Miranda, Sandra Cabanas Polo, Sebastian Molin, Dino Boccaccini, Milena Salvo, Aldo R. Boccaccini // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V.280. – Pp.379-386.
- [81] DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application / Junwei Wu, Yinglu Jiang, Christopher Johnson, Xingbo Liu // *Journal of Power Sources*. – V.177. – Pp. 376-385.
- [82] CoFe₂O₄ spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co–Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application / Z.H. Bi, J.H. Zhu, J.L. Batey // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195(11) – Pp. 3605-3611.
- [83] Evaluation of electrodeposited Fe–Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect / Shujiang Geng, Yandong Li, Zhonghe Ma, Linlin Wang, Linna Li, Fuhui Wang // *Journal of Power Sources*. – 2010. V. 195(10). – Pp. 3256-3260.
- [84] Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe-Co-Ni coating by electroplating / Shujiang Geng , Shaojun Qi, Dong Xiang, Shenglong Zhu, Fuhui Wang // *Journal of Power Sources*. – 2012. V. 215. – Pp. 274-278.

- [85] Study of contact resistance at the electrode–interconnect interfaces in planar type Solid Oxide Fuel Cells / T. Dey, D. Singdeo, M. Bose, R. N. Basu, P. C. Ghosh. // *J. Power Sources*. – 2013. – V.233. – Pp. 290 - 298.
- [86] Experimental study of mechanical load effects on contact resistance between interconnectors and electrodes in SOFC or HTE stacks / B. Morel, M. Reytier, B. Oresic. // *Proceedings of the 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. – 2010. – P.12.
- [87] Experimental Study of the Ohmic Resistance between the Interconnect and the Ni-CGO Cermet / C. Magniere, S. Di Iorio, B. Morel. // *ECS Trans.* – 2011. – V.35. – P.1841-1849.
- [88] Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications / Dilshat U. Tulyaganov, Allu Amarnath Reddy, Vladislav V. Kharton, José M.F. Ferreira // *Journal of Power Sources* – 2013. – V. 242. – Pp. 486-502.
- [89] Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells / Michael C. Tucker, Lei Cheng, Lutgard C. DeJonghe // *Journal of Power Sources* – 2011. – V.196(20). – Pp. 8313-8322.
- [90] Performance of a novel La(Sr)MnO₃-Pd composite current collector for solid oxide fuel cell cathode / Chuan Wang, Xianshuang Xin, Yanjie Xu, Xiaofeng Ye, Lijun Yu, Shaorong Wang, Tinglian Wen // *Journal of Power Sources*. – 2011. . – V. 196(8). – Pp. 3841-3845.
- [91] Performance variability of La(Sr)FeO₃ SOFC cathode with Pt, Ag, and Au current collectors / S.P. Simmer, M.D. Anderson, L.R. Pederson, J.W. Stevenson // *J Electrochem Soc.* – 2005. – V.152. – A1851–A1859.
- [92] Ag-Perovskite Composite Materials for SOFC Cathode–Interconnect Contact / L. T. Wilkinson and J. H. Zhu // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156(8) – B905-912.
- [93] Silver Based Perovskite Nanocomposites as Combined Cathode and Current Collector Layers for Solid Oxide Fuel Cells / Ayhan Sarikaya, Vladimir Petrovsky and Fatih Dogan // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. V.159. – P.665-669.

- [94] Mechanical and electrochemical performance of composite cathode contact materials for solid oxide fuel cells / Michael C. Tucker, Lutgard C. DeJonghe, Valerie García-Negrón, Rosa Trejo, Edgar Lara-Curzio // *Journal of Power Sources* – 2013. – V. 239. – Pp. 315-320.
- [95] Effect of conductivity and adhesive properties of cathode current-collecting layer on cell performance inside stack for planar solid oxide fuel cells / Guoliang Wang, Wei Wu, Wanbing Guan, Le Jin, Wei Guo Wang // *Ceramics International* – 2014. – V.40. – Pp. 11023-11030.
- [96] Inorganic binder-containing composite cathode contact materials for solid oxide fuel cells / Michael C. Tucker, Lei Cheng, Lutgard C. DeJonghe // *Journal of Power Sources* – 2013. – V. 224. – Pp. 174-179.
- [97] Glass-containing composite cathode contact materials for solid oxide fuel cells / Michael C. Tucker, Lei Cheng, Lutgard C. DeJonghe // *Journal of Power Sources* – 2011. – V. 196(20). – Pp. 8435-8443.
- [98] Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов [Текст] / Э А. Павлатоу, Н. Спиреллис // *Электрохимия*. - 2008. - Т. 44, N 6. - С. 802-811.
- [99] High Temperature Electrical Properties of the Perovskite-Type Oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$ / Hiroyuki Kamata, Yuki Yonemura, Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa, Kazunori Naraya, Tadashi Samamoto // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1995. V. 56(7). – P. 943-950.
- [100] Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Лукин Е.С. // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1996. — № 1. – С. 5—9.
- [101] Спекание активных порошков / Лукин Е.С., Черникова З.К., Боровкова Л.Б. // *Огнеупоры*. – 1978. – № 8. – С. 54.

- [102] Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем / Зубов В.И. // *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. Т. 36. (Тонкодисперсные порошки и материалы на их основе) — 1991. — № 2. — С. 135.
- [103] Стабилизация дисперсии нанопорошков оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в изопропанолe / И.С. Пузырев, А.С. Липилин, В.В. Иванов, Ю.Г. Ятлук // *Коллоид. журн.* – 2011. – Т. 73, № 1. – С. 83-89.
- [104] Electrical Properties of $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 3$) Ceramics: An Interesting System for Negative Temperature Coefficient Thermistors. / Rousset, A., Tenailleau, C., Dufour, P., Bordeneuve, H., Pasquet, I., Guillemet-Fritsch, S., Poulain, V. and Schuurman, S. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*-2013. – V. 10. –P.175.
- [105] Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects/ M.R. Bateni, P. Wei, X.H. Deng, A. Petric// *Surface & Coatings Technology* – 2007. – V. 201. –P.4677.
- [106] Deposition of $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_3$ and $MnCr_2O_4$ thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application/ L. Mikkelsen, M. Chen, P.V. Hendriksen, A. Persson, N. Pryds, K. Rodrigo// *Surface & Coatings Technology* – 2007. – V.202. – P.1262.
- [107] Morphology control of thin $LiCoO_2$ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique / Chunhua Chen, Erik M. Kelder, Paul J. J. M. van der Put and Joop Schoonman // *J. Mater. Chem.* – 1996. – V.6. – P. 765.
- [108] Electrostatic sol-spray deposition of nanostructured ceramic thin films / C.H. Cnen, M.H.J. Emond, E.M. Kelder, B. Meester, J. Schoonman // *J. Aerosol. Sci.* –1999 –V.30. –P. 959.
- [109] Electrospray of fine droplets of ceramic suspensions for thin-film preparation / W. Balachandran, P. Miao, P. Xiao // *J. Electrostat.* – 2001. – V.50. – P. 249.
- [110] Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / Кофстад. П. – Мир, 1969. – 392 с.
- [111] Effects of Si and Al concentrations in Fe-Cr alloy on the formation of oxide scales in H(2)-H(2)O/Horita T., Yamaji, K., Yokokawa, H., Toji, A., Uehara, T., Ogasawara,

K., Kameda, H., Matsuzaki, Y., and Yamashita, S.// *International Journal of Hydrogen Energy* –2008. –V.33. –P. 6308-6315 .

[112] Effect of Component Thickness on Lifetime and Oxidation Rate of Chromia Forming Ferritic Steels in Low and High pO₂-Environments / Huczowski, P., Ertl, S., Pirón-Abellán, J., Christiansen, N., Höfler, T., Shemet, V., Singheiser, L., and Quadackers, W.J.// *Materials at high temperatures*. – 2006. –V. 22. –P. 253-262

[113] *Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах*. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

[114] Интерактивные диаграммы Эллингема на сайте Университета Сан-Хосе.

24.08.2017 // SAN JOSÉ STATE UNIVERSITY: [сайт]. URL

<http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/>

[115] Mougín J., Le Bihan T., Lucazeau G. / High-pressure study of Cr₂O₃ obtained by high-temperature oxidation by x-ray diffraction and raman spectroscopy// *J. Phys. Chem. Solids*. – 2001. –V. 62. –P. 553.

[116] Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides / D. L. A. de Faria, S. Venancio Silva and M. T. de Oliveira // *J. Raman Spectrosc.* – 1997. –V. 28. – P. 873.

[117] Crofer 22 APU – Material Data Sheet No. 4046. ThyssenKrupp VDM, 2010.

[118] Schottky barriers and their properties in superionic crystals / Bredikhin S., Hattori T., Ishigame M. // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 50. – P. 2444.

[119] Electronic conductivity and current instability in superionic crystals / Bredikhin S.I., Bondarev V.N., Boris A.V., Pikhisa P.V., Weppner W. // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 81. – P. 19.

[120] Effect of the thickness of the gas-sensitive layer on the response of solid state electrochemical CO₂ sensors / Salam F., Bredikhin S., Birke P., Weppner W. // *Solid State Ionics*. . – 1998. – V. 110. – P. 319.

[121] Observations on the photoelectric work function and LEED pattern from the (111) surface of an iron single crystal / H. Kobayashi, S. Kato // *Surface Science*. – 1969. –V. 18(2). –P. 341-349

- [122] A study of the interatomic interaction in oxide spinel MnCr_2O_4 / H.C. Gupta, M.M. Sinha, Balram, B.B. Tripathi // *Physica B: Condensed Matter*, Volume 192, Issue 4, 1993, Pages 343-344,
- [123] Selective Oxidation Synthesis of MnCr_2O_4 Spinel Nanowires from Commercial Stainless Steel Foil /Yongjun Chen, Zongwen Liu, Simon P. Ringer, Zhangfa Tong, Xuemin Cui and Ying Chen // *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7 (11), pp 2279–2281
- [124] Raman Spectroscopic Study of Magnetite (Fe_3O_4): A New Assignment for the Vibrational Spectrum /Olga N. Shebanova and Peter Lazor // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. –V. 174. –P. 424-430.
- [125] Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of MIIFe_2O_4 (M = Fe, Zn) electric double layer ferrofluids / Marcelo H. Sousa, Francisco A. Tourinho and Joel C. Rubim // *J. Raman Spectrosc.* – 2000. –V. 31. –P. 185-191
- [126] Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite/ Gasparov L. V. et al. // *Phys. Rev. B*. – 2000. –V. 62. –P. 7939–7944
- [127] NiFe_2O_4 nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation / Z. H. Zhou, J. M. Xue, J. Wang, H. S. O. Chan, T. Yu, and Z. X. Shen // *Journal of Applied Physics*. – 2002. –V. 91. –P. 6015
- [128] Raman study of NiFe_2O_4 nanoparticles, bulk and films: effect of laser power /Anju Ahlawat and V. G. Sathe // *J. Raman Spectrosc.* – 2010. –V. 42. –P. 1087
- [129] Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO / N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2007. — V. 93(1). — P. 012039.

ПУБЛИКАЦИИ

1. Ledukhovskaya, N. Oxidation Behavior and Electrical Conductivity Between $\text{Ln}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Cathode and Crofer 22 APU with Spinel Coatings / Ledukhovskaya N., E. Frolova, E. Korovkin, V. Sinitsyn and S. Bredikhin // *ECS Transactions*. – 2009. - 25 (2). – pp. 2829-2836.
2. Ledukhovskaya, N. Type of Current Collectors with Modified Near-Surface Layer / Ledukhovskaya Natalya, Elena Frolova, Gennady Strukov, Danila Matveev and Sergey Bredikhin // *ECS Transactions*. – 2009. - 25 (2). – pp. 1523-1528.
3. Бредихин, С.И. Защитные покрытия на основе Mn-Co шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ/ Бредихин С.И., Жохов А.А., Фролова Е.А., Ледуховская Н.В., Курицына И.Е., Синицын В.В., Коровкин Е.В. // *Электрохимия*. – 2009. - Т.45. – Вып. 5. – с. 555-561.
4. Demeneva, N., Improvement of Oxidation Resistance of Crofer 22APU with Modified Surface for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects / N. Demeneva, S. Bredikhin // *ECS Transactions*. – 2013.- Vol. 57(1). – pp. 2191-2199
5. Деменева, Н.В. Формирование оксидных пленок и диффузионные процессы в приповерхностных слоях/ Н.В. Деменева, С.И. Бредихин// *Электрохимия* – 2014.Т.50. - №8. – с. 808-813.
6. Demeneva, N. Interdiffusion and Charge Transport Across Surface-Modified Current Collectors in Planar SOFCs/ N. Demeneva, D. Matveev, V. Kharton, and S. Bredikhin// *ECS Transactions*. – 2015.- Vol. 68. – pp. 1707-1713
7. Деменева, Н.В. Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, обусловленные диффузионными процессами в приповерхностных областях/ Н.В.Деменева, Д.В.Матвеев, В.В.Хартон, С.И.Бредихин // *Электрохимия*. – 2016. 52 (7) 759-766

[A8] Пат. 2465694 Российская Федерация, МПК Н 01 М 8/12, В 82 В 3/00. Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и

способ его нанесения / Ледуховская Н.В., Струков Г.В., Бредихин С.И. : заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2011123307/07 ; заявл. 09.06.2011 ; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30. – 8 с. : ил.

[A9] Пат. 2568815. Российская Федерация, МПК H01M8/12, H01M4/88. Способ изготовления контактного электродного материала с контролируемой пористостью для батарей твердооксидных топливных элементов / Матвеев Д.В., Хартон В.В., Иванов А.И., Бредихин С.И., Деменева Н.В., заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН). - № 2014143500/07; заявл. 28.10.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32 – 4 с. . : 3 ил.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВИМС	масс – спектрометрия вторичных ионов
ВСУ	вспомогательная силовая установка
ДВС	двигатель внутреннего сгорания
ДМФА	диметилформамид ((CH ₃) ₂ NCH)
КПД	коэффициент полезного действия
КРС	комбинационное рассеяние света
КТР	коэффициент теплового расширения
ТЭЦ	тепловая электрическая станция
ТОТЭ	твёрдооксидный топливный элемент
ЭУ	энергетическая установка
2 – ЭГК	2 - этилгексановая кислота
CFY	хромистый дисперсно-упрочнённый сплав (Cr–5Fe–1Y ₂ O ₃)
EDX	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
LSC	оксид кобальтит лантана стронция (La _{1-x} Sr _x CoO _{3-δ})
LSCF	оксид кобальтит феррит лантана стронция (La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃)
LSF	оксид феррит лантана стронция (La _{1-x} Sr _x FeO _{3-δ})
LSM	оксид манганит лантана стронция (La _{1-x} Sr _x MnO _{3-δ})
LSM _{1-x}	оксид манганит лантана стронция дефицитный по марганцу (La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{1-x} O ₃)
LSCuF	оксид допированный медью феррит лантана стронция (La _{0.8} Sr _{0.2} Cu _{0.9} Fe _{0.1} O _{2.5})
MCO	оксид марганца кобальта со структурой шпинели (Mn _{1.5} Co _{1.5} O ₄)
SSC	оксид кобальтит самария стронция (Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃)

ПРИЛОЖЕНИЯ

Награды по результатам диссертации

1. Диплом за 1 место на конкурсе «Лучшие разработки молодых исследователей и инженеров для силовой электроники» на выставке Power Electronics - 2017
2. Премия Губернатора Московской области в сфере науки и инноваций
3. Золотая медаль XIX Московского международного Салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2016»
4. Диплом Международной выставки ЭкспоЭлектроника-2016
5. Диплом Международной специализированной выставки «Импортозамещение» (2015)
6. Золотая медаль лауреата конкурса инновационных проектов и разработок, на Международном форуме «Ехрорpriority 2015»
7. Серебряная медаль лауреата конкурса инновационных проектов и разработок, на Международном форуме «Ехрорpriority 2012»
8. Диплом и серебряная медаль в конкурсе «Инновационный потенциал молодежи» в рамках XV Московского международного Салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2012»
9. Премия «УМНИК» в номинации «УМНИК-Сколковец»(2011)
10. премия «УМНИК» (2010)

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю Сергею Ивановичу Бредихину за всестороннюю поддержку и помощь в работе, Струкову Геннадию Васильевичу и Жохову Андрею Анатольевичу за совместную разработку методов нанесения защитных покрытий, Сеницыну Виталия Витальевича за помощь в освоении исследовательских методик. Также хочу поблагодарить Хартона Владислава Вадимовича за полезные советы и помощь в написании статей, всех сотрудников лабораторий ЛСДС и ЛМЭТ за дружескую рабочую обстановку и помощь, особенно хочется поблагодарить Коровкина Евгения Васильевича за непосредственное участие в проектировании и создании измерительных установок и высокотемпературных вставок, Шу Эгиля Дмитриевича за помощь в проведении экспериментов и в работе с приборной техникой, Агаркова Дмитрия Александровича, Федотова Юрия Сергеевича и Бурмистрова Илью Николаевича за плодотворное обсуждение результатов и всестороннюю помощь в работе, Соловьеву Елену Анатольевну за помощь в проведении вакуумных термообработок, Курицыну Ирину Евгеньевну и Иванова Алексея Игоревича за синтез порошков и изготовление модельных образцов катодных материалов ТОТЭ, Колотыгина Владислава Андреевича за проведение дилатометрических исследований, Цыброва Федора Михайловича за проведение экспериментов по измерению динамической вязкости, Копылова Анатолия Дмитриевича за всестороннюю помощь в проведении экспериментов и наладку оборудования, Мозжухина Николая Георгиевича и Кондрашина Игоря Борисовича за создание установок по нанесению покрытий и исследовательских стендов.

Также отдельно хотелось бы поблагодарить Матвеева Данилу Викторовича за всестороннюю помощь в проведении экспериментов и плодотворные обсуждения результатов, Постнову Евгению Юрьевну и Мазилкина Андрея Александровича за проведение электронно-микроскопических исследований,

Желтякову Ирину Сергеевну за помощь в освоении методов пробоподготовки, Зверькову Ирину Ильиничну за проведение рентгеноструктурных исследований, Журавлева Андрея Сергеевича и Никоненко Олега Викторовича (ИПТМ РАН) за проведение исследований методом спектроскопии КРС.

Я благодарна своему супругу Андрею за терпение, понимание и поддержку во все времена, а эту работу посвящаю моей маме – Ледуховской Валентине Васильевне.