

УДК 544.032.4 + 621.793

## ДИФФУЗИОННЫЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СТАЛИ CROFER 22 APU<sup>1</sup>

© 2024 г. О. В. Пикалов<sup>a</sup>, Н. В. Деменева<sup>a</sup>, \*, И. И. Зверькова<sup>a</sup>, С. И. Бредихин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

\*e-mail: ladyn@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Изучена эволюция микроструктуры и состава Ni-Co-покрытий для защиты токовых коллекторов из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 APU от окисления в рабочем режиме анодной камеры твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ). Показано, что за счет взаимной диффузии компонентов стали и покрытия, а также окислительно-восстановительных реакций, протекающих под покрытием в рабочем режиме ТОЭЛЭ, блокируется диффузия хрома к поверхности токового коллектора. В процессе работы в воздушной атмосфере анодной камеры состав защитного покрытия меняется с металлического Ni-Co на смесь высокопроводящих оксидов  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$  и  $(\text{Ni}, \text{Co})$ , что приводит к изменению вида временной зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор-анод. В то же время полученные значения  $\sim 17 \text{ мОм см}^2$  в течение испытаний 7000 ч являются достаточно низкими и данные покрытия могут быть использованы для защиты токовых коллекторов из нержавеющей хромистых сталей ТОЭЛЭ от окисления.

**Ключевые слова:** ферритные хромистые стали, окисление, защитное никель-кобальтовое покрытие, токовые коллекторы, интерконнекторы, твердооксидный топливный элемент, твердооксидный электролизный элемент

DOI: 10.31857/S0424857024030039, EDN: RBVVBJ

## DIFFUSION NICKEL-COBALT COATINGS FOR PROTECTION OF SOLID OXIDE ELECTROLYSIS CELLS' CURRENT COLLECTORS MADE OF CROFER 22 APU STEEL

© 2024 O. V. Pikalov<sup>a</sup>, N. V. Demeneva<sup>a</sup>, \*, I. I. Zverkova<sup>a</sup>, S. I. Bredikhin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics RAS,  
Academician Osipyan, 2, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

\*e-mail: ladyn@issp.ac.ru

Received on September 23, 2022

Revised on January 9, 2023

Accepted on October 3, 2023

The evolution of the microstructure and composition of Ni-Co coatings for the protection of current collectors made of stainless chromium steel Crofer 22 APU from oxidation in the operating mode of the anode chamber of solid oxide electrolysis cells (SOECs) has been studied. It is shown that due to the diffusion of the components of the steel and the coating, as well as the redox reactions occurring under the coating in the operating mode of the SOEC, the diffusion of chromium to the surface of the current

<sup>1</sup> Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

collector is blocked. During operation in the air atmosphere of the anode chamber, the composition of the protective coating changes from metallic Ni-Co to a mixture of highly conductive oxides  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$  and  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ , which leads to a change in the type of time dependence of the specific surface resistance of the junction current collector-anode. At the same time, the obtained values of  $\sim 17 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  during tests of 7000 hours are quite low and these coatings can be used to protect SOEC stack current collectors made of stainless chromium steel from oxidation.

**Keywords:** ferritic chromium steels, oxidation, protective nickel-cobalt coating, current collectors, inter-connectors, solid oxide fuel cell, solid oxide electrolysis cell

## ВВЕДЕНИЕ

Растущее беспокойство по поводу глобального потепления и других экологических вопросов, связанных с использованием ископаемого топлива, привлекли внимание к разработке технологий по получению экологически чистого топлива. Водород — чистое топливо, которое является одним из наиболее перспективных доступных источников энергии и имеет самую высокую удельную массовую плотность энергии ( $120\text{--}142 \text{ МДж/кг}$ ) среди химических веществ; водород также может транспортироваться и храниться и, таким образом, может служить потенциальным перспективным решением для удовлетворения постоянно растущего спроса на энергию. Кроме того, окисление водорода (в качестве топлива) кислородом воздуха приводит к выработке энергии без следов углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) — с водой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в качестве единственного продукта:  $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ . Среди экологически безопасных процессов производство водорода путем электролиза воды является самым чистым. С другой стороны, эффективность данного метода низка, и при этом необходимо использовать газоразделитель для отделения газообразного водорода от газообразного кислорода, что снижает экономическую выгодность процесса [1].

Эксплуатация высокотемпературных электролизеров на базе твердооксидных электролизных элементов, работающих при температуре  $800^\circ\text{C}$ , для описанных выше задач имеет несомненные преимущества, поскольку позволяет существенно снизить себестоимость производимого высококачественного водорода. Отдельно следует отметить, что исследования по разработке и использованию высокотемпературного электролиза на основе ТОЭЛЭ активно проводятся во всех промышленно- и научно-технически развитых странах и находятся в настоящий момент в стадии лабораторных исследований [2]. ТОЭЛЭ работают при  $500\text{--}850^\circ\text{C}$  при постоянной подаче паров воды и воздуха со стороны катода и анода соответственно. Батареи ТОЭЛЭ собираются из мембранно-электродных блоков, разделенных

детальными токовыми коллекторами. Мембранно-электродный блок — газонепроницаемая пластина анионного проводника, чаще всего изготавливаемая на основе легированной циркониевой керамики, с нанесенными пористыми топливными и воздушными электродами. На катоде происходит реакция восстановления водорода из паров воды, с образованием анионов кислорода, которые диффундируют через электролит и на воздушном электроде (аноде) окисляются с образованием свободных электронов. Часто и мембранно-электродные блоки, и токовые коллекторы изготавливают из тех же материалов, что и в твердооксидных топливных элементах. Токовые коллекторы ТОЭЛЭ изготавливают из ферритных нержавеющей сталей с содержанием хрома  $18\text{--}25\%$ , поскольку такие материалы обладают подходящими значениями коэффициента теплового расширения (КТР), механическими свойствами и хорошей обрабатываемостью. Обычно стальные токовые коллекторы защищают различными проводящими покрытиями, так как известно, что растущая в воздушной камере на поверхности пленка из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  оксидов приводит к увеличению во времени сопротивления перехода токовый коллектор — электрод [3], а диффузия летучих соединений  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  приводит к химическому взаимодействию с материалом электрода, блокирует активную поверхность электрода и тем самым ухудшает его электрохимические характеристики [4, 5].

В предыдущих работах предлагалось использовать никелевые покрытия для защиты токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) из нержавеющей хромистых сталей от окисления. Никелевые покрытия блокируют диффузию хрома к поверхности и обеспечивают минимальные значения удельного поверхностного сопротивления в течение более чем 20000 ч [6–8]. В данной работе предложены диффузионные Ni-Co-покрытия для защиты токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 APU от окисления. Проведены сравнительные исследования кинетики окисления токовых

**Таблица 1.** Химический состав стали Crofer 22 APU и ее КТР

| Название, фирма, страна изготовитель       | КТР, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | Fe   | Cr    | C      | Mn      | Si    | Ti   | Al   |
|--------------------------------------------|--------------------------------------|------|-------|--------|---------|-------|------|------|
| Crofer 22 APU, Thyssen Krupp VDM, Германия | 12.01                                | Бал. | 20–24 | 0–0.03 | 0.3–0.8 | 0–0.5 | <0.2 | <0.5 |

коллекторов с защитными покрытиями и без покрытий в режиме нагрев-выдержка-охлаждение. Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследована эволюция микроструктуры и состава приповерхностных слоев токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными Ni-Co-покрытиями. Представлены результаты ресурсных исследований величины удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор – воздушный электрод в модельных условиях анодной камеры ТОЭЛЭ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из листа стали Crofer 22 APU (Thyssen Krupp VDM, Германия) толщиной 1 мм были вырезаны диски диаметром 15 мм. Химический состав стали представлен в табл. 1.

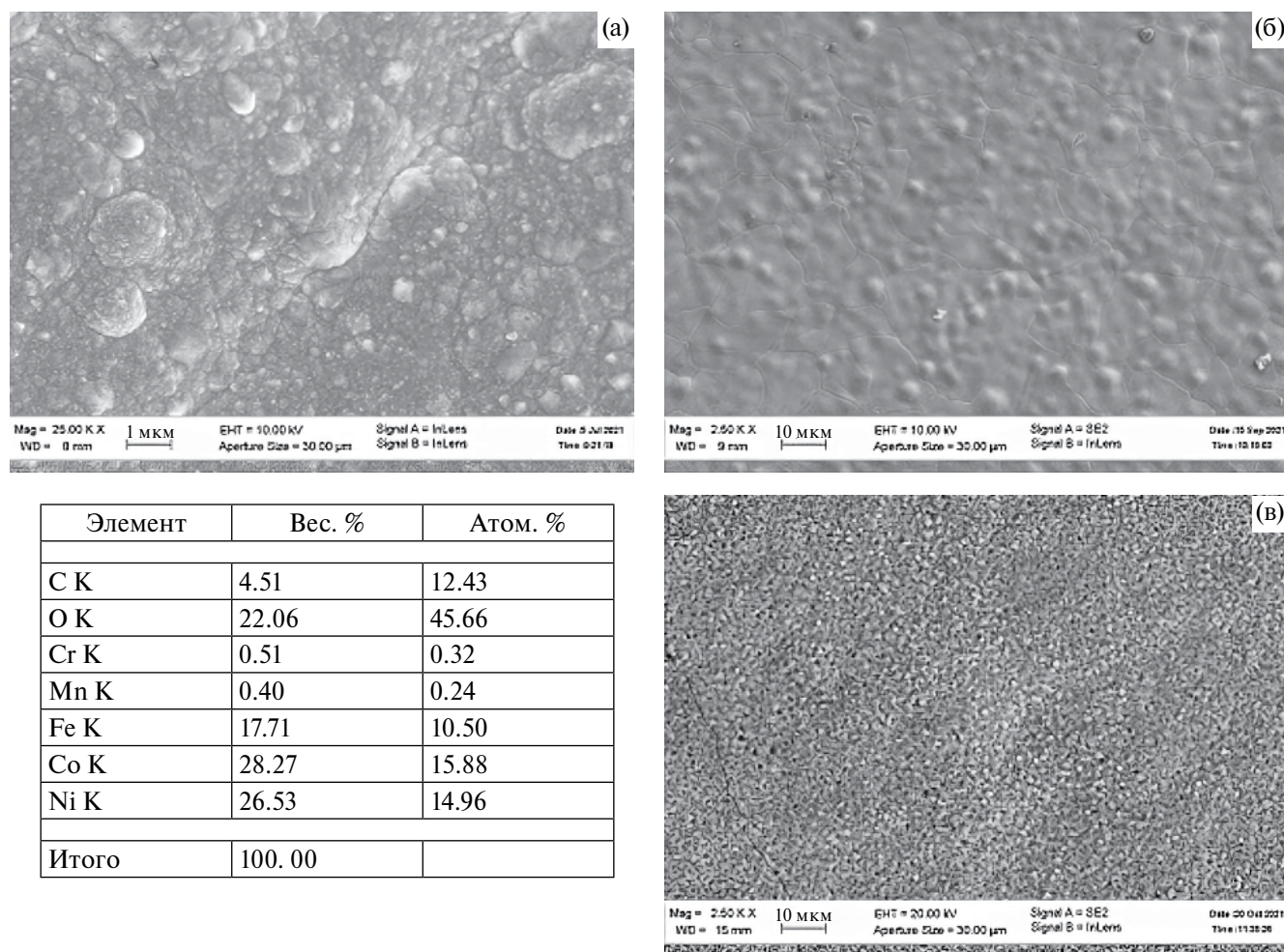
Диски были отшлифованы на шлифовальной бумаге зернистостью 600P и обезжирены спиртом в ультразвуковой ванне. Электроосаждение Ni-Co-покрытия проводили в два этапа. Сначала поверхность стального образца активировали на переменном токе плотностью 2 А/дм<sup>2</sup> при комнатной температуре в хлоридном электролите с концентрацией HCl 100 гр./л. В процессе активации поверхность образца протравливается и одновременно наносится субмикронный подслоу никеля. После активации на промывку в воде деталь наносили никель-кобальтовое покрытие из раствора состава: NiSO<sub>4</sub> – 240 г/л, NiCl – 28 г/л, H<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> – 40 г/л, CoSO<sub>4</sub> – 60 г/л, CoCl – 7 г/л. Нанесение проводили при нагревом до  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  электролите электроосаждением импульсным током плотностью 10 А/дм<sup>2</sup>, скважностью сигнала 80%. В качестве рабочих анодов использовали никель марки НПА1. Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, соотношение (EDX) Ni к Co в покрытии оценивается как 1 : 1. После нанесения проводился диффузионный вакуумный отжиг ( $p_{\text{вак}} = 1.5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) по режиму: нагрев  $5^\circ/\text{мин}$  до  $900^\circ\text{C}$ , выдержка в течение 1 ч,

а затем охлаждение с печью. Как видно из рис. 1, покрытие состоит из кристаллитов сплава Ni-Co субмикронного размера, которые после вакуумного отжига существенно разрастаются.

Исследование кинетики окисления ферритных хромистых сталей проводили на воздухе по изменению привеса образцов в циклическом режиме нагрев-выдержка-охлаждение при температуре  $850^\circ\text{C}$ .

Рентгенодифракционные исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE на CuK <sub>$\alpha$</sub> -излучении,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , 40 кВ, 35 мА. Угловой интервал  $2\theta = 20\text{--}100^\circ$ . Фазовый анализ образцов и оценку параметров решетки проводили с использованием программ Match и PowderCell 2.4.

Испытания защитных покрытий проводили в модельных условиях анодной камеры ТОЭЛЭ на измерительных сборках, позволяющих получить информацию об электросопротивлении переходов токовый коллектор–анод, находящихся в воздушной атмосфере при  $850^\circ\text{C}$ , под рабочей токовой нагрузкой 0.5 А/см<sup>2</sup>. Для исследований собиралась симметричная измерительная сборка: токовый коллектор с защитным покрытием | (LSM-электрод) | токовый коллектор с защитным покрытием, где LSM – La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3±δ</sub>. Измерительная сборка состояла из двух дисков из нержавеющей хромистой стали толщиной 1.5 мм и диаметром 15 мм с нанесенными покрытиями, между которыми зажимался диск LSM в виде спрессованной и спеченной таблетки толщиной 2 мм и диаметром 8 мм. Для измерений электросопротивлений переходов токовый коллектор–электрод 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–воздушный электрод в рабочих полях ТОЭЛЭ и ТОТЭ:



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности никель-кобальтового покрытия на стали Crofer 22 APU: (а) сразу после осаждения, (б) после вакуумного отжига, (в) после окисления на воздухе при 850°C в течение 50 ч с поэлементным анализом.

(+) LSM – ферритная сталь с покрытием  
(–) – рабочая полярность ТОЭЛЭ (1)

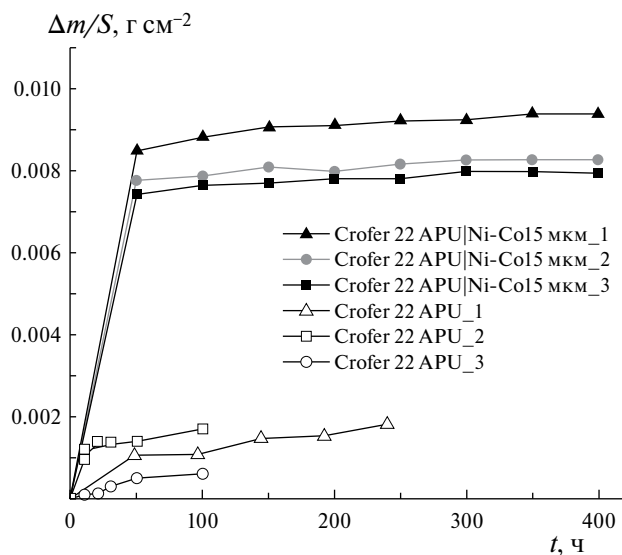
(–) ферритная сталь с покрытием – (LSM) –  
(+) – рабочая полярность ТОТЭ (2)

Величина сопротивлений переходов токовый коллектор–анод определялась из измерений вольт-амперных характеристик перехода, что позволило исключить ошибку, связанную с наличием на переходе термоэлектродвижущей силы.

Для изучения микроструктуры и элементного анализа после окисления и токовых испытаний изготавливали шлифы поперечных сечений образцов из стали Crofer 22 APU с защитным Ni-Co-покрытием и исследовали на электронном микроскопе Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+Oxford.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены графики временной зависимости изменения удельного привеса для образцов из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытиями и без покрытий на воздухе при 850°C. Как видно из рисунка, образцы с покрытиями и без покрытий подчиняются параболическому закону окисления. Для образцов из стали Crofer 22 APU без покрытия параболический рост привеса показывает, что рост оксидной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  на поверхности происходит за счет термодиффузии катионов Cr, Mn из стали и анионов кислорода через растущую пленку [9]. У покрытых образцов первые 50 ч идет резкое увеличение привеса, а затем замедляется в следующие 350 ч. Рассчитанные значения константы параболической скорости  $k_p$  ( $\text{г}^2/\text{м}^4\text{с}$ ) из уравнения Вагнера  $(\Delta m/S)^2 = k_p t + C$ , где  $\Delta m$  – изменение



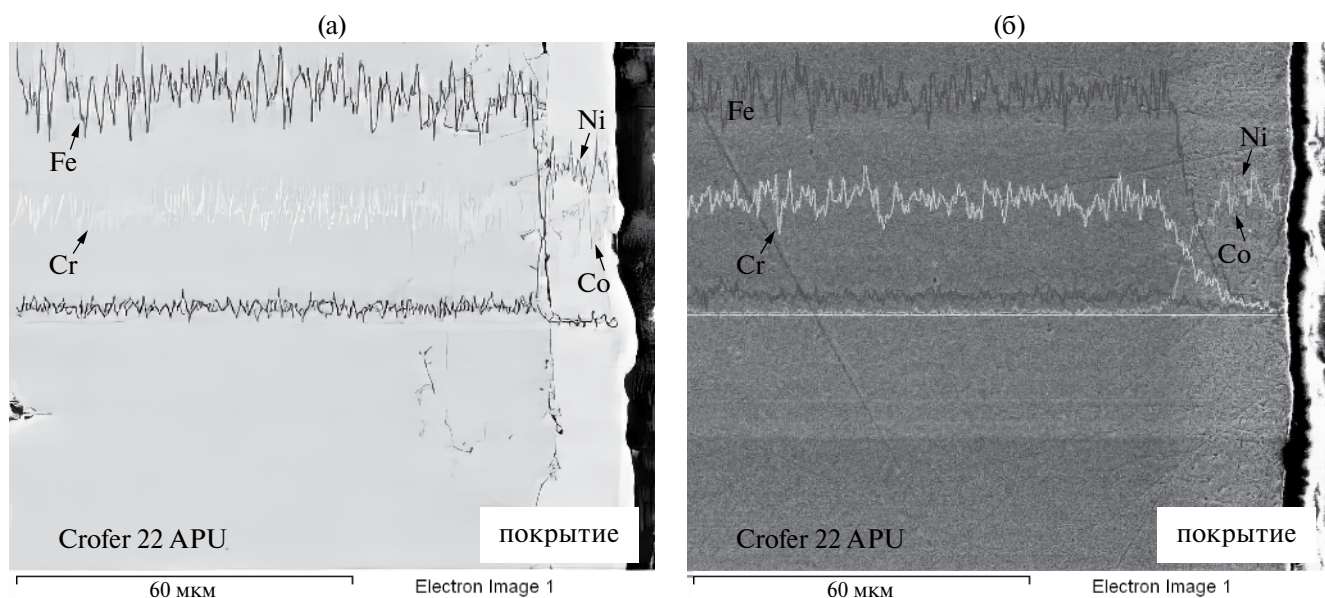
**Рис. 2.** Изменение удельного привеса образцов из стали Crofer 22 APU с Ni/Co покрытиями и без покрытий в процессе окисления на воздухе при 850°C.

привеса после окисления на воздухе в граммах,  $S$  — площадь поверхности образца в  $\text{м}^2$ , а  $t$  — длительность в секундах, для чистой стали составляют  $6.7 \cdot 10^{-13} \text{ г}^2/\text{м}^4\text{с}$ , а для стали с покрытием в первые 50 ч  $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/\text{м}^4\text{с}$  и далее  $8.3 \cdot 10^{-12} \text{ г}^2/\text{м}^4\text{с}$  соответственно. Большие по величине на 1–3 порядка значения  $k_p$ , полученные для образцов с покрытиями, указывают на то,

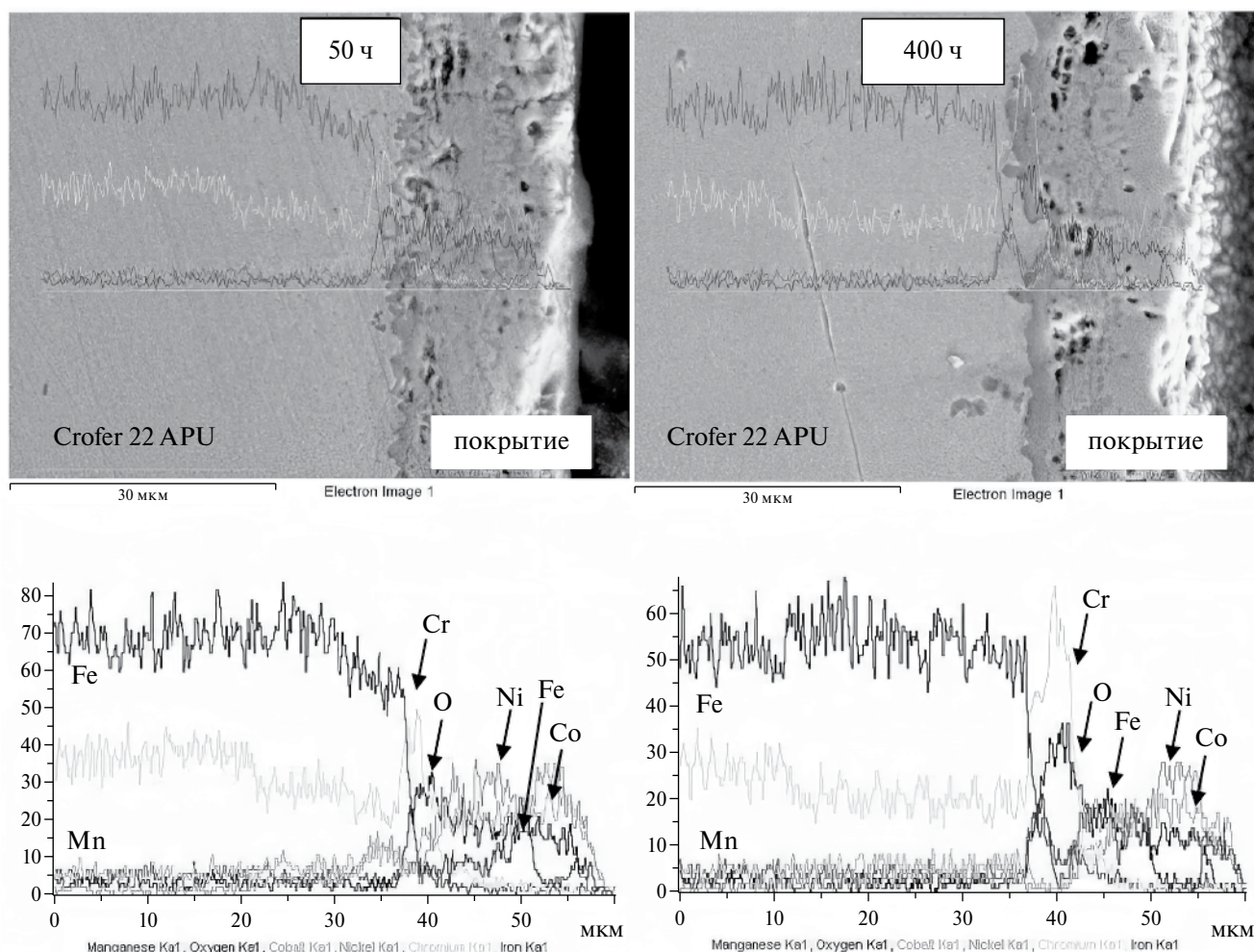
что помимо окисления стали с образованием на поверхности пленки из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $(\text{CrMn})_3\text{O}_4$  происходит окисление самого металлического покрытия, что и обеспечивает больший вклад в привес. На рис. 1в приводится микрофотография поверхности стали с Ni-Co-покрытием после окисления на воздухе в течение 50 ч, а также результаты поэлементного анализа поверхности покрытия. Как видно из рисунка, морфология и состав поверхности покрытия существенно изменились: зернистая сплошная поверхность Ni-Co-покрытия после вакуумного отжига поменялась на пористую мелкозернистую поверхность с размером кристаллитов 1–3 мкм после окисления на воздухе. Согласно EDX, покрытие состоит из Co, Ni, Fe и O.

На рис. 3 приводятся микрофотографии с элементарным анализом поперечных сечений переходов Crofer 22 APU/Ni-Co сразу после нанесения и после вакуумного отжига. Как видно из рис. 3б, вакуумный отжиг приводит к взаимной диффузии Ni и Co из покрытия в сталь и компонентов стали в покрытие.

На рис. 4 приводятся микрофотографии с элементарным анализом поперечных сечений переходов Crofer 22 APU/Ni-Co после окисления на воздухе в течение 50 и 400 ч при 850°C. После 50 ч на воздухе, согласно EDX-спектрам, продолжается диффузия Ni и Co в сталь, а также диффузия Fe в покрытие. При этом Cr и Mn остаются под



**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение с элементарным анализом вдоль линии поперечного сечения Crofer 22 APU/Ni-Co сразу после нанесения (а) и после вакуумного отжига при 900°C в течение 1 ч (б).



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение с элементным анализом вдоль линии поперечного сечения Crofer 22 APU/Ni-Co после окисления на воздухе при 850°C в течение 50 и 400 ч.

поверхностью в виде Cr-Mn-оксида, т.е. защитное покрытие выполняет свою непосредственную функцию и блокирует хром под поверхностью. Спустя 50 ч окисления толщина Cr-Mn-оксида составляет ~3 мкм, а после 400 ч ~4 мкм. При этом ни в покрытии, ни на его поверхности хром не определяется. Поэлементное сканирование химического состава поперечных сечений сталь-покрытие показывает, что покрытие полностью окислилось и существенно изменился его состав. Согласно EDX-спектрам, окисленное покрытие содержит Ni, Co, Fe. После 400 ч окисления на воздухе железа в покрытии стало существенно больше, о чем говорят возросшие интенсивность и ширина спектров железа.

На рис. 5 представлены дифрактограммы, снятые с поверхности стального образца с Ni-Co-покрытием после выдержки на воздухе при 850°C

в течение 50 и 400 ч. Дифрактограмма образца после выдержки 50 ч (рис. 5а) содержит линии трех кубических фаз, одна из которых соответствует NiO (PDF 47-1049), пространственная группа  $Fm-3m$  (225), вторая  $Fe_3O_4$  (PDF 19-0629),  $Fd-3m$  (227), а третья  $Co_3O_4$  (PDF 80-1537),  $Fd-3m$  (227), однако содержание последней не велико (несколько %). Спустя 400 ч окисления дифрактограмма содержит линии только NiO и  $Fe_3O_4$ . Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки ( $a_{\text{эксп}}$ ) этих фаз несколько отличаются от литературных значений ( $a_{\text{лит}}$ ):  $a_{\text{лит}} = 4.177 \text{ \AA}$  (NiO),  $a_{\text{эксп}} = 4.204 \text{ \AA}$ ;  $a_{\text{лит}} = 8.396 \text{ \AA}$  ( $Fe_3O_4$ ),  $a_{\text{эксп}} = 8.308 \text{ \AA}$ . Ионные радиусы  $Ni^{2+} = 0.696 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{2+} = 0.752 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{3+} = 0.725 \text{ \AA}$ ,  $Co^{2+} = 0.730 \text{ \AA}$ ,  $Co^{3+} = 0.611 \text{ \AA}$  [10]. Экспериментальное значение параметра решетки оксида никеля несколько больше литературного, что

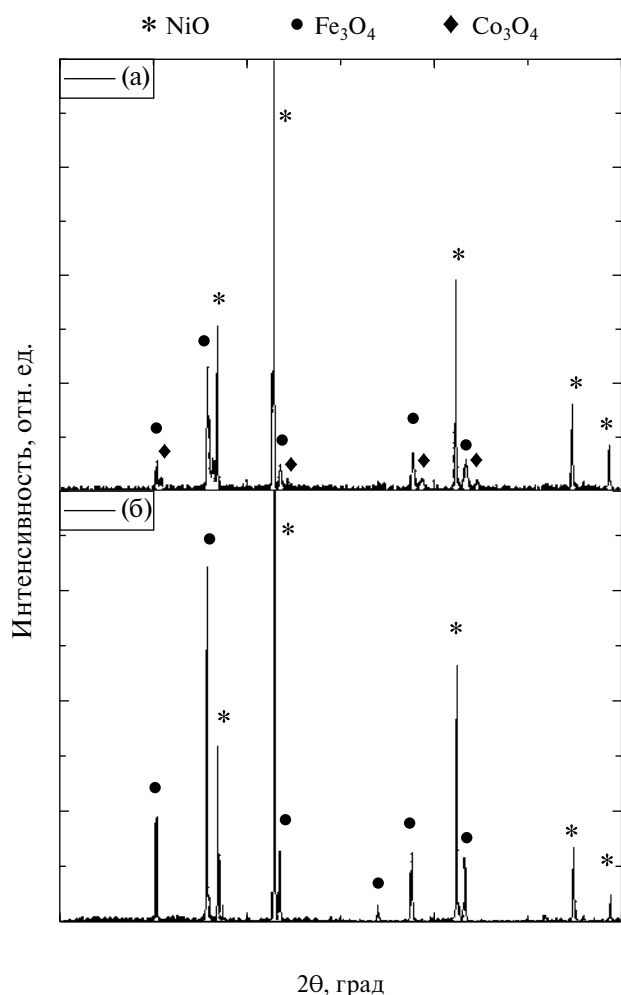


Рис. 5. Дифрактограммы, снятые с поверхности образцов из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием после окисления на воздухе при 850°C в течение: (а) 50 ч, (б) 400 ч.

может свидетельствовать о частичном растворении в фазе металлов с большим ионным радиусом (Co или Fe). Экспериментальное значение параметра решетки оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  меньше литературного, что может быть связано с растворением в решетке металлов с меньшим ионным радиусом (Co и Ni).

На рис. 6 приводятся результаты сравнительных исследований временной зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор—электрод в модельных условиях окислительной атмосферы воздушного электрода ТООЭЛЭ. Как видно из рисунка, поведение  $R_{\text{XS}}(t)$  для образцов с покрытиями и без покрытий отличаются. Сопротивление перехода Crofer 22 APU/LSM-электрод за 4035 ч выросло

пропорционально росту толщины окалины  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  на поверхности стали с 11 до 43 мОм см<sup>2</sup>. Сопротивление переходов Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием/LSM-электрод для (+) полярности выросло с 6.6 до 22.7 мОм см<sup>2</sup> и для (–) полярности с 8.3 до 22.1 мОм см<sup>2</sup> за первые 2059 ч, а затем вплоть до 4056 ч стало уменьшаться до 16.5 и 17.4 мОм см<sup>2</sup> соответственно. Как видно из рис. 6, направление тока не оказывает существенного влияния ни на вид зависимости, ни на полученные значения. Низкие значения удельного поверхностного сопротивления, а также уменьшение во времени  $R_{\text{XS}}(t)$  наблюдались ранее для токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями в контакте с LSM-катодом, исследуемых в течение 20830 ч [7, 8]. Низкие значения удельного поверхностного сопротивления были получены за счет изменения состава покрытия вследствие взаимной диффузии компонентов стали и покрытия в процессе окисления. Состав покрытия изменился с металлического Ni на смесь оксидов с высокой электронной проводимостью состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  со структурой обратной шпинели. В случае с Ni-Co-покрытиями наблюдается схожая картина. В результате вакуумного отжига при 900°C происходит взаимная диффузия Ni и Co из покрытия и Fe из стали. В процессе работы токового коллектора из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием в контакте с катодом в окислительной атмосфере воздушного электрода при 850°C продолжается взаимная диффузия компонентов стали и покрытия, а также происходит окисление Ni-Co-покрытия, по-видимому, с образованием смеси оксидов NiO и CoO. При этом хром остается под покрытием, не участвует в дальнейшей диффузии, а окисляется с образованием слоя  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ . Образование слоя хромистых оксидов вероятнее всего произошло из-за восстановления никеля и кобальта из NiO и CoO, соответственно, хромом и марганцем. О возможности таких окислительно-восстановительных реакций можно судить по графикам изменения свободной энергии Гиббса реакции на диаграммах Эллингема, которые демонстрируют термодинамику образования оксидов при изменении температуры [11].

Линия  $\Delta G(T^\circ)$  хрома на диаграмме Эллингема расположена существенно ниже линий кобальта и никеля, которые, в свою очередь, расположены достаточно близко на графике, следовательно, хром для NiO и CoO является хорошим

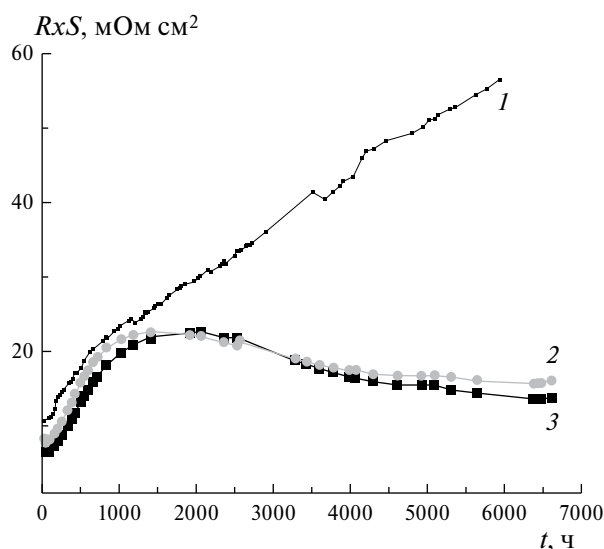
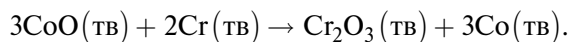
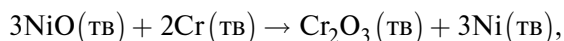


Рис. 6. Зависимости величины удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием/LSM-катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 А/см² при температуре 850°C. 1 – Crofer 22 APU; 2 – Crofer 22 APU/Ni-Co (+) полярность; 3 – Crofer 22 APU/Ni-Co (–) полярность.

восстановителем. Железо в реакции не участвует, а беспрепятственно диффундирует из стали в покрытие, так как линия Fe расположена между линиями Cr и близко расположенных Co, Ni.

Возможные реакции восстановления никеля и кобальта с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  под поверхностью:



Небольшое содержание марганца (до 1%) в Crofer 22 APU приводит к образованию двойного слоя  $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$  под покрытием, что можно также объяснить окислительно-восстановительной реакцией, в которой и марганец и хром одновременно выступали восстановителями для никеля (кобальта):



или



Уменьшение содержания Ni и Co, согласно данным энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов, после 400 ч в приповерхностном слое (рис. 4 и 5б) подтверждает окислительно-восстановительный характер реакций на переходе сталь-покрытие с последующей диффузией Ni и Co в объем стали. Диффузия Fe из стали приводит к изменению состава покрытия с металлического Ni-Co-сплава на смесь оксидов  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$  и  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ . Полученные достаточно низкие значения удельного поверхностного сопротивления для переходов токовой коллектор из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытиями/LSM-электрод в модельных условиях камеры воздушного электрода ТОЭЛЭ подходят для практических применений и сравнимы со значениями, полученными для керамических покрытий составов  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ ,  $\text{NiCoFeO}_4$  [12, 13]. Кроме высокой проводимости, в работе [13] также было показано, что  $\text{NiFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ -керамика в процессе окисления на воздухе в контакте с нержавеющей сталью не образует хромсодержащих соединений, следовательно, данный оксид может быть использован в качестве материала защитных покрытий токовых коллекторов ТОЭЛЭ из нержавеющей хромистых сталей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны диффузионные Ni-Co-покрытия для защиты поверхности токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 APU от окисления. Было показано, что в процессе работы токовых коллекторов на воздухе при 850°C и постоянной токовой нагрузке 0.5 А/см² состав покрытий меняется в следующем порядке: металлический сплав Ni-Co →  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$  → смесь оксидов  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$  и  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ . Хром остается под поверхностью токового коллектора в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  слоя. Изменение состава покрытия происходит за счет взаимной диффузии компонентов стали и покрытия, активированной кратковременным вакуумным отжигом сразу после гальванического осаждения Ni-Co-сплава, а также за счет окислительно-восстановительных реакций, происходящих на переходе сталь-покрытие в процессе работы в воздушной атмосфере анодной камеры ТОЭЛЭ. Было показано, что значения удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор из стали Crofer 22 APU с Ni-Co диффузионным покрытием

в контакте с LSM-катодом в первые 2000 ч увеличивались с 6 до 20 мОм см<sup>2</sup>, а затем вплоть до 7000 ч уменьшались до 17 мОм см<sup>2</sup>. Полученные достаточно низкие значения удельного поверхностного сопротивления подходят для использования Ni-Co-диффузионных покрытий для защиты токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 APU от окисления.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев, С.А., Порембский, В.И., Фатеев, В.Н., Самсонов, Р.О., Козлов, С.И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы. *Транспорт на альтернативном топливе*. 2008. № 3. С. 62.
2. Ni, Meng, Leung, Michael K.H., and Leung, Dennis Y.C., Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33(9), Issue 9, p. 2337.
3. Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A.*, 2003, A362, p. 228.
4. Fergus, J.W., Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. and Engineering: A*, 2005, vol. 397 (1-2), p. 271.
5. Yang, Z., Xia, G., Maupin, G.D., and Stevenson, J.W., Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, p. 4476.
6. Ледуховская, Н.В., Струков, Г.В., Бредихин, С.И. Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения. *Пат.* 2465694 Российская Федерация, опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
7. Деменева, Н.В., Матвеев, Д.В., Хартон, В.В., Бредихин, С.И. Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, обусловленные диффузионными процессами в приповерхностных областях. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 759.
8. Demeneva, N.V., Kononenko, O.V., Matveev, D.V., Kharton, V.V., and Bredikhin, S.I., Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors, *Mater. Letters*, 2019, vol. 240, p. 201.
9. Sachitanand, R., Sattari, M., Svensson, J., and Froitzheim, J., Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38(35), p. 15328.
10. Рябухин, А.Г. Система эффективных ионных радиусов. *Изв. Челябинского научн. центра*. 2000. № 4. С. 33. [Ryabuchin, A.G., Effective ionic radii, *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra* (in Russian), 2000, no. 4, p. 33.]
11. Эткинс, П. *Физическая химия*. Т.1. Москва: Мир, 1980.
12. Jalilvand, G. and Faghihi-Sani, A., Fe doped Ni–Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, Issue 27, p. 12007.
13. Rao, Y., Wang, Z., Chen, L., Wu, R., Peng, R., and Lu, Y., Structural, electrical, and electrochemical properties of cobalt-doped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a potential cathode material for solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, Issue 33, p. 14329.