

УДК 544.6

Ананьев М. В., зав. лаб., доц.^{а, б}; Солодянкин А. А., студ.^{а, б};
Еремин В. А., мл. науч. сотр.^{а, б}; Фарленков А. С., асп.^{а, б};
Ходимчук А. В., студ.^{а, б}; Яскельчик В. В., асп.^в;
Зайков Ю. П., науч. рук-ль Института, зав. кафедрой^{а, б}

(^аИнститут высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия;

^бУральский Федеральный Университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия; ^вБГТУ, г. Минск, Беларусь)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ- ИНТЕРКОННЕКТОРАХ ДЛЯ ТОТЭ

При продолжительной работе на высоких температурах твердо-оксидные топливные элементы (ТОТЭ) деградируют вследствие взаимодействия функциональных материалов ТОТЭ и интерконнектора. Увеличить срок службы ТОТЭ можно путем нанесения на поверхность интерконнектора, изготавливаемого из жаропрочных высокохромистых сталей, электропроводящего защитного покрытия.

В качестве таких покрытий используются соединения на основе марганец-кобальтовой шпинели, оксида марганца и хромита лантана. Существует множество методов нанесения защитного покрытия: плазменное напыление, термическое напыление, пакетная цементация, трафаретная печать, радиочастотное магнетронное распыление, электрофоретическое осаждение и т. д.

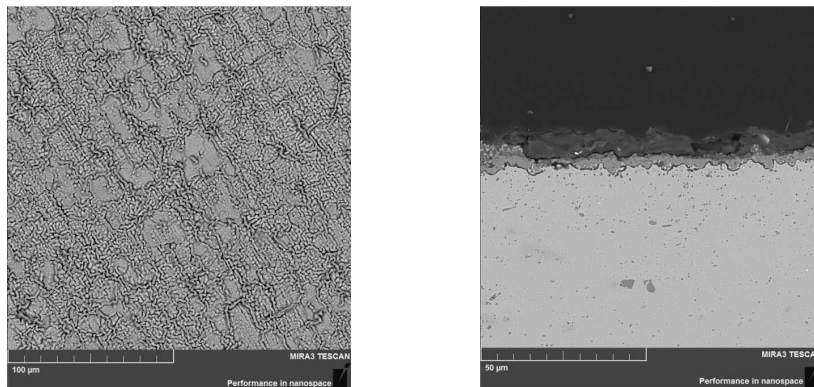
В данной работе предложена технология нанесения электропроводящего защитного оксидного покрытия путем электроосаждения слоя La и 3d-металлов Mn, Co, Cu, Ni из неводных растворов с последующей термообработкой при 950-1100 °С [1]. Состав электролита выбран на основе термодинамических расчетов. Для расчета использовали программу HSC Chemistry 9. Элементный и фазовый состав покрытий подбирали так, чтобы на поверхности стали формировались оксидные фазы, плотность паров которых ниже по сравнению с оксидом хрома CrO₃, как наиболее летучим компонентом.

Покрытия наносили на высокохромистые стали различных марок: Crofer 22 APU, En 1.4521, 15X25T, SUS 441. В работе исследованы оксидные покрытия с основными компонентами LaMn_{0,9}Cu_{0,1}O₃, La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}O₄ и MnCo_{1,8}Cu_{0,2}O₄.

Фазовый состав покрытий исследован методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в Cu_{Kα}-излучении при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Толщина, сплошность и микроструктура покрытий исследованы методом растровой электронной микроскопии на микроскопе MIRA 3

LMU (Tescan, Чехия) с энергодисперсионным детектором для элементного анализа INCA Energy 350. Электропроводность образцов стали исследовали четырехзондовым методом с помощью мультиметра Agilent 34401A.

Пример микроструктуры поверхности покрытия показан на рисунке 1.



**Рисунок 1 - Микроструктура защитного оксидного покрытия на стали
Еп 1.4521: вид сверху (слева) и поперечное сечение (справа)**

Толщина получаемых покрытий варьировалась в диапазоне 3–10 мкм. Методом рентгенофазового анализа в геометрии скользящего пучка показано, что фазовый состав покрытий меняется от поверхности в глубину, при этом формируются хромсодержащие фазы со структурой перовскита с покрытиями, в состав которых входит лантан. При наличии никеля и марганца образуются фазы со структурой шпинели. Показано, что наносимые покрытия обладают высокой электропроводностью по сравнению с образцами стали без покрытия и стабильностью, рисунок 2.

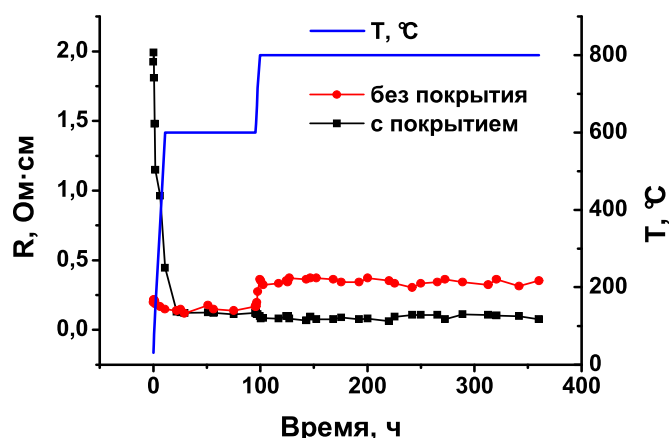


Рисунок 2 - Зависимость от времени сопротивления образца стали SUS 441 без покрытия и с покрытием $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ в воздушной среде

Работа выполнена соисполнителем НИОКТР в рамках реализации проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» (№02.G25.31.0198 от 27.04.2016) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН

ЛИТЕРАТУРА

1 Ананьев, М.В. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора / М.В. Ананьев, В.А. Еремин, А.А. Солодянкин, В.В. Яскельчик. Заявка на патент РФ № 2016139988 от 12.10.2016.

УДК 544.6.018

П. Б. Кубрак¹, канд. хим. наук;
М. Грагеда², проф. (Dr. M. Grageda);
С.Н. Ушак², проф. (Dr. S. Ushak);

А. Йуско², (A. Llusco, PhD student in Mineral Process Engineering)
(¹БГТУ, г. Минск; ²CELiMIN, Universidad de Antofagasta, Chile)

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ НА ОСНОВЕ LiFePO₄ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Influence of carbon coating on electrochemical properties of LiFePO₄ cathodes for Li-ion cells

Abstract

Lithium-ion batteries (LIB) and lithium-polymer batteries (ALP) are the most energy-intensive among rechargeable electrochemical systems and have the greatest potential for further development. A cheap and environmentally friendly compound - lithium iron phosphate with the structure of olivine LiFePO₄ (discharge capacity of 3.4 V) is the most promising cathode material. One of the lines to increase the electronic conductivity and the lithium diffusion coefficient is the creation of a conductive coating on the surface of the LiFePO₄ particles. The studies were performed using commercial active materials (MA) based on pure iron lithium phosphate (LiFePO₄) and carbon coated LiFePO₄ (LiFePO₄/C). Mechanochemical synthesis precursors for the active material were iron oxalate (II), dihydro ammonium sulfate and lithium carbonate, with glucose as the carbon source. Annealing the material was held under the argon atmosphere at a temperature of 720°C. Assembly of the CR 2032 cells was performed in the argon atmosphere with humidity less than 0,1 ppm, in the VGB-3P glovebox. Lithium metal was used as the anode, Celgard 2325 as a separator, and 1.2 M solution of LiPF₆ in the mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) at a ratio of EC: EMC = 3: 7 served as the electrolyte. The activation of the battery by charge/discharge