

НЕОРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.135

Н. М. ГАМАНОВИЧ, И. Э. ЧИРКУН, Г. И. НОВИКОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОНТАКТНЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

При создании высокотемпературных топливных элементов (ВТТЭ) на основе твердых оксидных электролитов одной из ключевых проблем является соединение единичных элементов в прочную рабочую конструкцию. Для этих целей необходим контактный электропроводящий материал, к которому предъявляются специальные требования [1].

Электронная проводимость материала при рабочей температуре ВТТЭ порядка 1100—1200 К должна быть более $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, причем ионная составляющая проводимости минимальная. Контактный материал (токопроход) должен обладать высокой механической и химической стойкостью, газонепроницаемостью, а также быть простым в изготовлении. Коэффициент термического расширения (КТР) должен соответствовать КТР материалов, составляющих топливный элемент. При контакте с деталями соединительного узла ВТТЭ свойства токопровода не должны изменяться в эксплуатационных условиях.

Этим требованиям отвечают благородные металлы — платина, золото, а также их сплавы. К сожалению, их высокая стоимость ограничивает области применения, и в настоящее время ведется широкий поиск альтернативных материалов [2—5].

Известен ряд оксидных композиций, применяемых в высокотемпературных электрохимических устройствах в качестве токопроводов, хотя все они в той или иной степени не отвечают приведенным требованиям. Из публикаций К. Сана, Э. Хоука и Э. Свердрупа [6] известно о применении хромита кобальта, легированного различными добавками. Синтез данного материала осуществляется при достаточно низких температурах. Однако применение CoCrO_4 затруднено из-за несоответствия его КТР диоксиду циркония, на основе которого изготавливаются твердые электролиты.

Использовать хромит лантана для токопровода ВТТЭ впервые предложили японские ученые [7]. Известно, что одним из важных для практики свойств хромитов редкоземельных элементов является возможность их гетеровалентного легирования, при котором часть катионов M^{+3} замещается на катионы другой валентности, но близкого к ним ионного радиуса. Такое легирование существенно повышает проводимость хромитов. При этом важно, что заметного снижения тугоплавкости не происходит [8].

Хромит лантана является перспективным исходным материалом для создания токопроводов, так как он имеет кристаллическую структуру, а его температура плавления порядка 2800 К. Соединение устойчиво при высоких температурах и на воздухе, в атмосфере $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$, но имеет высокое удельное сопротивление. Путем частичного замещения ионов лантана (ионный радиус (и. р.) — 0,90 Å) на ионы других элементов, например ванадия (и. р. — 0,60 Å), кальция (и. р. — 1,04 Å),

кристаллическая решетка получаемого хромита значительно уплотняется, что приводит к снижению удельного сопротивления материала.

В связи с изложенным целью настоящей работы явилась разработка материала токопровода, устойчивого и в окислительной и в восстановительной средах, на основе хромита лантана, легированного различными добавками. На основании литературных данных и полученных собственных результатов в качестве добавок мы использовали кобальт (и. р.— 0,78 Å), марганец (и. р.— 0,70 Å), цирконий (и. р.— 0,82 Å).

Оксидные композиции получали двумя способами: твердофазным спеканием составляющих оксидов и методом соосаждения гидроксидов из растворов нитратов.

Для твердофазного спекания использовали оксиды марки ч. д. а., их тщательно перетирали в агатовой ступке для достижения гомогенизации до размера частиц 70—75 мкм. Синтез проводили по определенной температурной программе с выдержкой при температуре 1473 К в течение 24 ч и при 1773 К — 10 ч. Рентгенофазовый анализ (см. табл. 1) подтверждает получение хромита лантана, легированного указанными добавками.

В случае синтеза соосаждением из растворов нитратов полученный осадок выпаривали и перетирали. Дальнейший синтез проводили по изложенной выше методике (см. табл. 1).

Из полученных материалов были изготовлены образцы для изучения плотности, пористости, водопоглощения. Удельное сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом в диапазоне температур 300—1373 К.

Как видно из табл. 2, существенные различия в имеющихся результатах отсутствуют, несмотря на разные способы их получения. Так, значения коэффициентов термического расширения одинаковы и равны $9 \cdot 10^{-6}$, что находится в соответствии с КТР керамической матрицы ВТТЭ.

В случае синтеза материала из нитратов получается продукт более высокой степени гомогенизации, чем и объясняется более высокая плотность (ρ) таких образцов, а значение открытой пористости (P_o) ниже, чем при синтезе из оксидов. Однако величина водопоглощения (W) у последних значительно ниже, что косвенно свидетельствует и о лучшей газонепроницаемости. Несколько ниже и значение удельного сопротивления (ρ_s) у образцов, полученных из оксидов. Поэтому для дальней-

Таблица 1. Рентгенофазовый анализ синтезированных композиций

Синтез из оксидов		Синтез из нитратов		Литературные данные	
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
3,864	31	3,864	13	3,876	20
2,766	100	2,761	100	2,747	100
2,754	100	2,759	100		
2,245	27	2,241	20	2,247	15
1,949	60	1,944	32	1,942	30
1,585	38	1,585	26	1,585	25
1,577	15	1,584	27	1,582	30
1,374	10	1,371	10	1,374	12
1,222	10	1,223	10	1,225	10

Таблица 2. Результаты исследований образцов, полученных из синтезированного материала

Способ синтеза	$\rho, \text{г/см}^3$	$W, \%$	$P_o, \%$	$\rho_s, \text{Ом-см}$	КТР
Из оксида	5,61	0,123	0,689	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Из нитратов	6,08	0,464	0,282	$11 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$

ших исследований решено получать материал для токопровода методом твердофазного спекания оксидов.

Приведенные первичные данные свидетельствуют о возможности использования синтезированной композиции на основе хромита лантана в качестве контактного электропроводящего материала для высокотемпературного топливного элемента.

Summary

The composition on the lanthanum chromite's basis for use it as the electronically conductive contact material was synthesized.

Литература

1. Перфильев М. В., Демин А. К., Кузин Б. Л., Липилин А. С. Высокотемпературный электролиз газов. М., 1988.
2. Портной К. И., Тимофеева Н. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М., 1986.
3. Пат. № 3457052 (США). МКИ В 21 в, В 21 с. Заявл. 14.09.1965. Оpubл. 22.07.1969.
4. Donitz W., Erdle E. // Proc. V World Hydrogen Conf., Toronto, Canada, Pergamon Press, 1984. P. 767—775.
5. Sireicher R., Quandt K. // Proc. V World Hydrogen Conf., Toronto, Canada, Pergamon Press, 1984. P. 777—786.
6. Sun C., Hawk E., Sverdrup E. // J. Electrochemical Soc. 1972. Vol. 119 P. 1433—1438.
7. Пат. № 4723169 (Япония). МКИ СО 4В. Заявлено 18.07.1968. Оpubл. 28.06.1972.
8. Григорьева Н. В., Резникова Е. Д., Спиридонов Э. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. № 11. С. 2020—2024.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
07.04.92

УДК 546.723 : 546.631

Р. С. ШПАКОВСКАЯ, Е. В. РАДИОН, Т. Л. ЗАЛЕВСКАЯ, А. К. БАЕВ

ГЕТЕРОЯДЕРНОЕ ГИДРОКСИЛЬНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ



Гидроксильное комплексообразование в растворах железа (III) — скандия (III) изучено авторами работы [1]. Исследования проводились методом диализа при концентрации $5,0 \cdot 10^{-5} \dots 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Установлено, что в присутствии железа (III) увеличивается доля полиядерных форм скандия (III), в свою очередь скандий (III) препятствует образованию полиядерных гидроксокомплексов железа (III). Авторы связывают это либо с тем, что моноядерные формы скандия (III) присоединяются к полиядерным гидроксокомплексам железа (III), либо с тем, что в присутствии железа (III) повышается термодинамическая устойчивость полиядерных гидроксокомплексов скандия (III). Однако авторы [1] не обсуждают возможности образования гетероядерного гидроксокомплекса железа (III) — скандия (III). В работе [2] показано, что взаимное влияние металл-ионов на процесс гидролиза и образование гетероядерных гидроксокомплексов в растворах — два не отделяемых друг от друга гидролитических равновесия. В связи с этим цель настоящей работы — исследование взаимного влияния металл-ионов в системе Fe(III)—Sc(III), установление факта образования гетероядерного гидроксокомплекса и области его существования. Методы исследования — спектрофотометрия и потенциометрическое титрование.

Спектрофотометрические исследования растворов, содержащих Fe(III) и Sc(III), проведены на спектрофотометре СФ-26 в ультрафио-