

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

© 2025 г. А. В. Храменкова^{a,*}, О. А. Финаева^a, О. В. Пикалов^b, Н. В. Деменева^c, М. А. Химич^c

^aЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,

ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

^bИнститут физики твердого тела Российской академии наук,

ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

^cИнститут физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,

Академический пр., 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 29.12.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2025 г.

В данной статье с использованием метода нестационарного электролиза на поверхности нержавеющей стали марки Crofer 22 APU получены покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели Co_2MnO_4 . Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены микроструктура и химический состав поверхностного слоя покрытий. Установлено, что морфология поверхности носит мозаичный характер. Анализ валентного состояния поверхностных слоев покрытия показал, что его основными компонентами являются марганец (4+), кобальт (3+) и кислород (2-).

Ключевые слова: нестационарный электролиз, защитные покрытия, кобальт-марганцевая шпинель, токовые коллекторы, твердооксидные топливные элементы

DOI: 10.31857/S0044185625020112, EDN: KPYWPS

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) относятся к одним из наиболее перспективных систем преобразования энергии, преимуществами которых являются высокая эффективность и экологичность [1]. Основной структурной единицей ТОТЭ является электрохимическая ячейка, состоящая из твердого электролита и двух пористых электродов. Одиночные элементы соединяются в батареи ТОТЭ с использованием внутренних электрических соединений – токовых коллекторов, которые и являются ключевыми компонентами, влияющими на долговременную стабильность батарей ТОТЭ

[2]. Наиболее распространенным материалом для изготовления токовых коллекторов ТОТЭ следует считать ферритные нержавеющие стали (SUS430, AISI 430, Crofer 22 APU), при эксплуатации которых в интервале рабочих температур (600–850°C) происходит образование газообразных CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ и CrO_2OH с последующим восстановлением в паровой фазе, что приводит к образованию твердых фаз Cr_2O_3 и MnCr_2O_4 , в дальнейшем препятствующих реакции восстановления кислорода. Кроме того, сформировавшийся на поверхности слой из оксидов Cr_2O_3 и MnCr_2O_4 образует диффузионный барьер, приводящий к увеличению контактного сопротивления между электродами и токовыми коллекторами. Это

явление “отравления хромом” и является основной причиной снижения производительности ТОТЭ [3].

Одним из наиболее эффективных методов решения этой проблемы является нанесение защитных покрытий на поверхность токовых коллекторов [4]. Защитные покрытия токовых коллекторов ТОТЭ должны обладать высокой электропроводностью, стойкостью к окислению и коэффициентом термического расширения (КТР), обеспечивающим минимальные омические потери [5, 6]. Этим требованиям в высокой степени отвечают покрытия на основе соединений со структурой шпинели. Токопроводящая шпинель может повысить стойкость к высокотемпературному окислению токовых коллекторов, подавить испарение Cr и обеспечить стабильную работу ТОТЭ в течение длительного времени при высокой температуре. Среди шпинельных покрытий наиболее перспективными следует считать покрытия на основе кобальт-марганцевой шпинели из-за их высокой электропроводности, стойкости к окислению и оптимальному значению КТР [7]. Так, авторами работы [7] было доказано, что покрытия на основе шпинели Mn–Co–O позволяют эффективно повысить стойкость токовых коллекторов из нержавеющей стали к окислению при высокой температуре. При этом кинетика окисления в условиях камеры ТОТЭ для таких покрытий определяется комбинацией диффузионно-контролируемого (парabolического) роста оксидного слоя и линейного закона испарения оксидных соединений. Было установлено, что увеличение массы образца стали с покрытием происходит в течение 375 часов (при испытании в течение 800 часов), а затем замедляется, что связано с образованием шпинели, препятствующей формированию Cr_2O_3 . В работе [8] показано, что покрытия из $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$, нанесенные на нержавеющую сталь марки Crofer 22 APU, позволяют снизить скорость окисления примерно на порядок, а скорость испарения Cr – примерно в 4 раза в диапазоне рабочих температур 800–850°C. Следует отметить, что наиболее часто для синтеза подобных покрытий на основе Co–Mn-шпинели используют химические методы [9], которые обладают рядом недостатков, к наиболее существенным из которых можно отнести многостадийность процесса формирования покрытий и необходимость использования высоких температур. В связи с этим видится перспективным использовать электрохимические методы нанесения покрытий, отличающиеся простотой реализации, среди которых отдельный

интерес представляет метод нестационарного электролиза. Использование метода нестационарного электролиза, основанного на поляризации переменным асимметричным током, открывает широкие возможности в управлении структурой и физико-химическими свойствами наносимых покрытий. Поскольку сведения об использовании данного метода для синтеза покрытий подобного рода в литературе отсутствуют, это и определяет новизну проводимых исследований. В свою очередь, поскольку физико-химические свойства поверхности во многом определяют эксплуатационные свойства в целом, необходимо детальное исследование морфологии и химического состава наносимых покрытий.

Цель работы – синтез покрытий на основе кобальт-марганцевой шпинели с использованием переменного асимметричного тока и исследование морфологии, структуры и валентного состояния элементов их поверхностных слоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимической ячейкой для получения покрытий на основе кобальт-марганцевой шпинели служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл (ООО “Номакон”), в который помещали рабочий электрод и противоэлектроды. В качестве рабочего электрода использовали нержавеющую сталь марки Crofer 22 APU, противоэлектродами служила нержавеющая сталь марки AISI 304. Растворы готовили из реактивов марки “х.ч.” на дистиллированной воде. Процесс проводили при перемешивании раствора электролита с помощью магнитной мешалки.

Для получения покрытий использовали переменный асимметричный синусоидальный ток промышленной частоты (50 Гц). Источником тока служило устройство, состоящее из двух диодов, включенных параллельно и проводящих ток в разных направлениях через регулируемые сопротивления. Средняя плотность за период катодного тока составила (j_k) $0.45 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, анодного (j_a) $0.7 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$. Электролиз проводили при температуре 70°C, pH 3–4. Время электролиза – 50 мин. В состав электролита входили следующие компоненты, г·л⁻¹: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 200; хлорид кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 20; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 20; сульфат марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – 1.5; борная кислота (H_3BO_3) – 30; алкилсульфат натрия ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_2\text{ONa}$) – 1.

Исследование морфологии и элементного состава покрытий осуществляли без дополнительной пробоподготовки с использованием сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50 (ЦКП ИФТТ РАН) с сверхвысоким разрешением на малых ускоряющих напряжениях: 1.7 нм при 1 кВ, 3.5 нм при 200 В.

Для определения фазового состава разрабатываемых покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-8Н, оснащенный параболическим зеркалом на первичном пучке и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (ЦКП "НАНОТЕХ" ИФПМ СО РАН).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были получены на модернизированном рентгеноэлектронном спектрометре ЭС-2401 с использованием немонохроматизированного рентгеновского излучения магниевого анода ($h\nu = 1253.6$ эВ) (ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности покрытия на основе Со–Мn-шпинели носит сетчатый характер, присущий оксидам переходных металлов, и состоит из отдельных фрагментов (см. рис. 1).

Основными обнаруженными элементами покрытия по данным рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) являются марганец, кобальт, кислород, а также железо, углерод и хром в незначительных количествах.

На основании данных рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2) было установлено, что два наблюдающихся при углах $2\theta = 44.58^\circ$

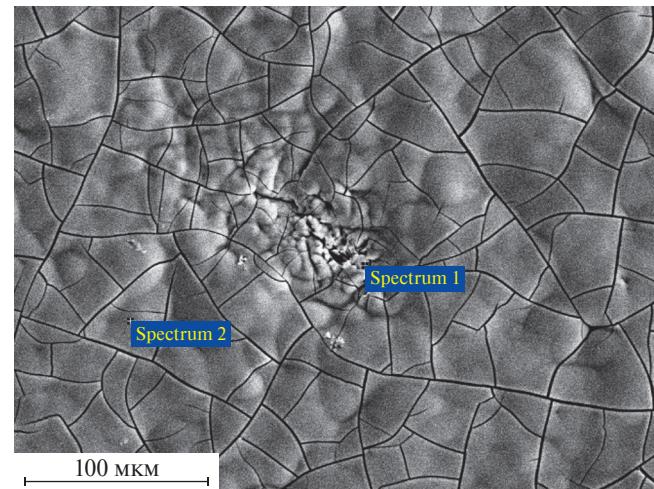


Рис. 1. Микрофотография поверхности покрытия (а) и EDX спектры (б).

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микронализа

Элемент	Мас. %	Ат. %
C	1.25	2.95
O	37.18	65.99
Cr	0.88	0.48
Mn	34.24	17.70
Fe	5.04	2.56
Co	21.41	10.32

и 66.28° рефлекса относятся к фазе α -Fe, то есть, вероятно, к металлу основы. При этом подъем фона в диапазоне углов $2\theta = 35$ – 42° может указывать на присутствие рентгеноаморфной фазы. Наложение карточки кобальт-марганцевой шпинели (Co_2MnO_4) показывает соответствие углового положения основных линий данной фазы и вышеописанного подъема фона. Расчет соотношения фаз по корундовым числам

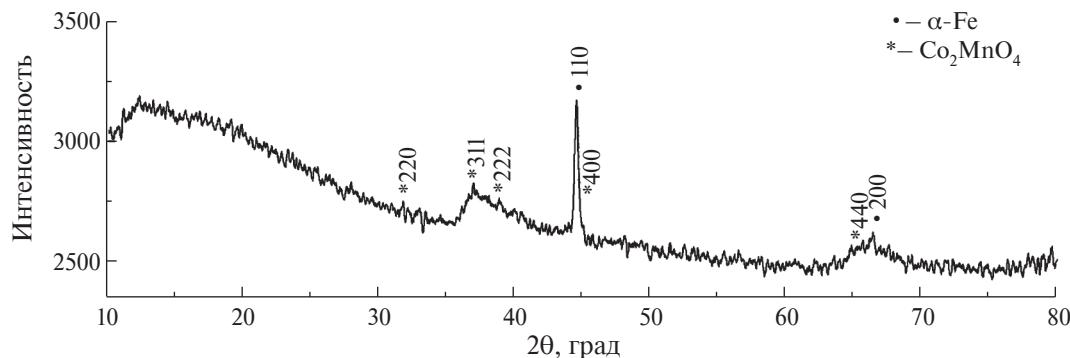


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия на основе Со–Мn-шпинели.

показал наличие 29 мас. % железа, все остальное – фаза шпинели с кубической кристаллической решеткой; при этом важно отметить, что фаза Co_2MnO_4 обнаружена как преобладающая фаза в слое покрытия.

Для подтверждения данных рентгенофазового анализа проводили исследование валентного состояния элементов поверхностного слоя (до 3 нм) методом РФЭС. Как видно, на обзорном спектре присутствуют пики кобальта, марганца, кислорода, железа и углерода (рис. 3). Спектры отдельных элементов приведены на рис. 4.

Значение энергии связи максимума основного гопика Co (780.52 эВ) (рис. 4а) соответствует окисленному кобальту, а наличие сателлита shake-up доказывает, что кобальт имеет зарядовое состояние 2+ [10]. Наличие высокого фона в области 645 эВ позволяет утверждать, что часть марганца

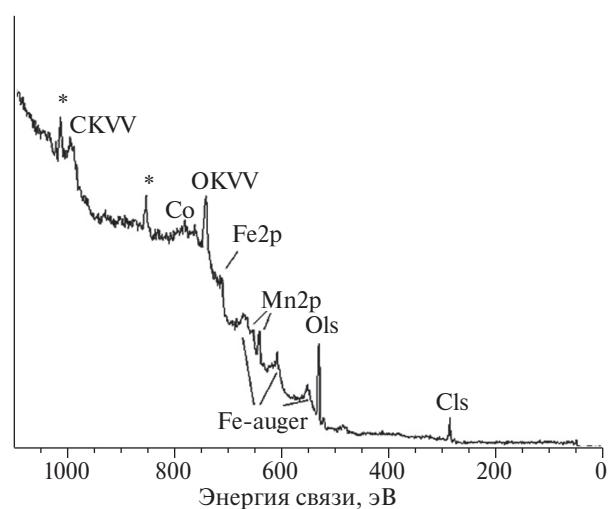


Рис. 3. РФЭС-спектры покрытия.

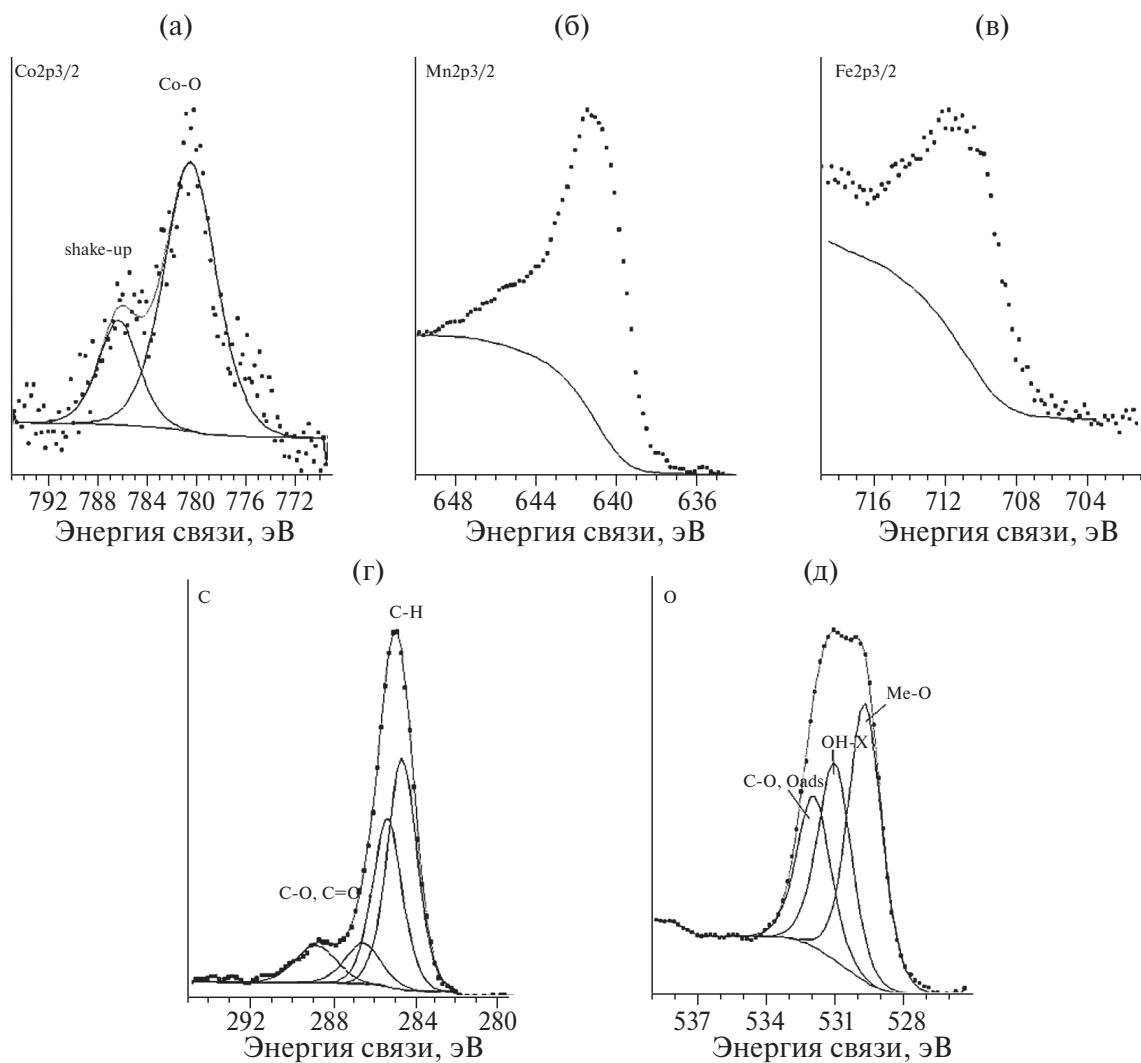


Рис. 4. РФЭС-спектры: $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ (а), $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$ (б), $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ (в), $\text{C}1\text{s}$ (г), $\text{O}1\text{s}$ (д).

находится в состоянии 2+ (рис. 4б). Основной же ярко выраженный интенсивный пик фотоэмиссии при 642 эВ может быть отнесен к марганцу в степени окисления 4+, то есть из рис. 4б видно, что вклад марганца 4+ наиболее значителен. Спектр железа типичен для окисленного железа, пик с энергией связи 710 эВ соответствует Fe (2+), а пик при 711.5 эВ – железу в состоянии 3+ (рис. 4в), что может свидетельствовать о взаимодействии наносимого покрытия с металлом основы. Высокоэнергетические компоненты спектра кислорода с максимумами при 530 и 532 эВ отвечают кислороду в связи Mn–O и кислороду в составе одинарных (C–O) углерод-кислородных групп соответственно [13]. Спектр углерода многокомпонентный (рис. 4г) и соответствует адсорбированному углероду на поверхности покрытия, что можно объяснить углеводородным загрязнением с $E_{\text{cb}} = 285$ эВ [12]. С другой стороны, наличие углерода можно объяснить присутствием в составе электролита для синтеза покрытий поверхностно-активного вещества (алкилсульфат натрия).

В целом же результаты РФЭС не противоречат данным РФА, а дополняют их.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность синтеза покрытий со структурой кобальт-марганцевой шпинели на твердом носителе. Показано, что использование метода нестационарного электролиза обеспечивает формирование Co–Mn-шпинели на поверхности нержавеющей стали. Проведено исследование морфологии и элементного состава синтезированных покрытий, показано, что основными элементами являются марганец, кобальт и кислород. Установлено, что марганец в поверхностном слое покрытия преимущественно находится в степени окисления 4+, незначительная часть марганца окислена до состояния 2+. Валентное состояние кобальта 2+, а из спектра, характеризующего поведение кислорода, можно сделать вывод об образовании связи Mn–O. Это согласуется с результатами РФА, согласно которым основной фазой полученных покрытий следует считать Co_2MnO_4 .

Таблица 2. Концентрации элементов (ат.%) в поверхностном слое, обнаруженные методом РФЭС

Элемент	C	Co	Mn	O	Fe
Концентрации элементов, ат.%	37.2	3.9	8.5	42.6	7.7

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00113. <https://rscf.ru/project/24-23-00113/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomas M., Asokan V., Puranen J. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 76. P. 32628–32640.
2. Mah J.C., Muchtar A., Somalu M.R. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 14. P. 9219–9229.
3. Jin Y., Hao G., Guo M. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 24. P. 9046.
4. Sun Z., Gopalan S., Pal U.B. et al. // Energy Technology 2019: Carbon Dioxide Management and Other Technologies. Cham: Springer, 2019. P. 265–272.
5. Bianco M., Linder M., Larring Y. et al. // Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability. / Eds N.P. Brandon, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin. Academic Press, 2017. P. 121.
6. Abdoli H., Molin S., Farnoush H. // Materials Letters. 2020. V. 259. 126898.
7. Li F., Zhang P., Zhao Y. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 42. P. 16048–16056.
8. Dogdibegovic E., Ibanez S., Wallace A. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 58. P. 24279–24286.
9. Park B.K., Lee J.W., Lee S.B. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 27. P. 12043–12050.
10. Yue L., Hao L., Zhang J. et al. // Journal of Water Process Engineering. 2023. V. 53. 103807.
11. Ren Y., Lin L., Ma J. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 165. P. 572–578.
12. Козаков А.Т., Яресько С.И., Колесников В.И. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 5. С. 26–34.
13. Chenakin S., Kruse N. // Applied Surface Science. 2020. V. 515. 146041.

