

УДК 541.131

Д.А.Ткаленко, докт.техн.наук (Национальный технический ун-т Украины "КПИ", Киев),  
С.А.Кудря, докт.техн.наук, М.Д.Ткаленко (Ин-т возобновляемой энергетики НАН Украины, Киев),  
Ю.П.Вишневская, В.И.Будько (Национальный технический ун-т Украины "КПИ", Киев)

### **О коррозионной устойчивости электродов электрохимических преобразователей энергии с расплавленными электролитами**

*На основе полученных экспериментальных данных и разработанных теоретических представлений об электродных процессах в высокотемпературных электрохимических системах раскрывается природа и обосновывается механизм аномального катодного растворения металлов в кислородсодержащих расплавах, которые используются в качестве электролитов. Установливается и интерпретируется зависимость параметров этого процесса от катионного состава электролитов, степени обезвоживания ионного расплава, потенциала и материала электрода. Обосновываются параметры, которые влияют на скорость коррозионного разрушения электродных материалов электрохимических источников электрической энергии. Рекомендуются подходы, обеспечивающие повышение коррозионной устойчивости и долговечности электродов источников тока, в которых в качестве электролитов используются ионные расплавы.*

*На основі отриманих експериментальних даних і розроблених теоретичних уявлень про електродні процеси у високотемпературних електрохімічних системах розкривається природа і обґрунтовується механізм аномального катодного розчинення металів у кисневмісних розплавах, які використовуються у якості електролітів. Встановлюється та інтерпретується залежність параметрів цього процесу від катіонного складу електролітів, ступеня обезводнення іонного розплаву, потенціалу та матеріалу електрода. Обґрунтовуються параметри, які впливають на швидкість корозійного руйнування електродних матеріалів електрохімічних джерел електричної енергії. Пропонуються підходи, що забезпечують підвищення корозійної стійкості та довговічності електродів джерел струму, в яких у якості електролітів використовуються іонні розплави.*

Одним из перспективных направлений в альтернативной энергетике является создание средне- и высокотемпературных электрохимических устройств, предназначенных для генерирования и накопления электрической энергии [1–3]. К таким устройствам следует отнести, в первую очередь, водородно-кислородные топливные элементы, в которых в качестве электролита используются карбонатные расплавы. Благодаря специфике карбонатных расплавов и повышенной рабочей температуре, в таких топливных элементах можно в качестве топлива использовать не только водород, но и природный газ. Это стимулировало материаловедческие и электрохимические разработки в ведущих странах мира, результатом чего явилось создание действующих мегаваттных электростанций, в которых основными электрогенерирующими элементами являются высокотемпературные карбонатные топливные элементы. Ионные расплавы было предложено использовать и в качестве электролитов среднетемпературных

перезаряжаемых устройств, предназначенных для аккумуляирования энергии возобновляемых источников (энергии солнца, ветра и др.). К таким устройствам можно отнести аккумулятор на основе электрохимической пары литий/дисульфид железа, а также систему натрий/кислород с гидроксидными расплавами. Что касается первичных среднетемпературных источников электрической энергии, то среди них перспективной считается литий-нитратный элемент, в котором роль и окислителя, и электролита одновременно выполняют расплавленные нитраты щелочных металлов. Именно при разработке двух последних преобразователей энергии было обнаружено аномальное явление – растворение материалов положительных электродов, на которых проходят токогенерирующие процессы (катодное восстановление окислителей). Таким образом, было зарегистрировано необычное явление, состоящее в разрушении металлов в условиях катодной поляризации, то есть, при высоких отрицательных элек-

тродных потенциалах. Это действительно аномальное явление в электрохимии и в химии вообще, так как известно, что обычно металлы разрушаются при анодной поляризации (при прохождении анодного тока) [4]. Обнаруженное явление представляет не только научный интерес. Выяснение природы катодного растворения металлов имеет и практическое значение, поскольку от этого зависит стабильность и долговечность работы положительных электродов и электрохимических преобразователей энергии в целом.

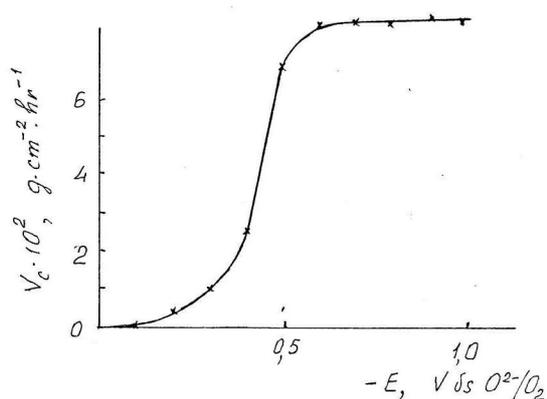


Рис. 1. Зависимость скорости растворения никеля от потенциала в расплаве КОН. Потенциалы приведены относительно кислородного электрода сравнения.  $T = 743$  К.

Типичная кривая, отражающая зависимость скорости растворения металла  $V_K$  в гидроксидных расплавах от потенциала, представлена на рис. 1. Из этого рисунка видно, что при отсутствии внешней поляризации скорость растворения металла относительно невысокая. Так, при отсутствии внешнего тока  $V_K$  никеля составляет порядка  $(3...5) \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·ч). Скорость растворения железа и меди в бестоковом состоянии составляет соответственно  $1 \cdot 10^{-2}$  и  $6 \cdot 10^{-2}$  г/(см<sup>2</sup>·ч) (расплавы КОН, 743 К). При смещении потенциала металлов от стационарного значения в отрицательном (катодном) направлении наблюдается рост  $V_K$ . После достижения некоторого предельного значения  $V_K$  мало зависит от потенциала электрода  $E$ . Сравнение кривой  $V_K - E$  для никеля с поляризационной кривой  $i - E$  (плотность тока-потенциал), полученной на этом же металле, показывает, что они по форме подобны: рост  $V_K$  и плотности тока начинается примерно в одной и той же области потенциалов; на обеих кривых обнаруживается участок с предельными значениями функции. Таким образом, прослеживается определенная связь между

плотностью поляризующего тока и скоростью растворения металлов. При прочих одинаковых условиях скорость катодного растворения в расплавах NaOH более чем на порядок ниже, чем в расплаве КОН. Значение  $V_K$  в расплавах, содержащих LiOH, ниже, чем в чистых расплавах КОН и NaOH. Барботаж кислорода или воздуха через расплав приводит к повышению  $V_K$ , а введение в расплав воды – к ее понижению. Процесс катодного растворения металлов сопровождается накоплением в расплаве оксидов NiO, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Образование газов при катодной поляризации в рассматриваемой области потенциалов обнаружено не было.

Проведенные наблюдения показывают, что катодная поляризация, которая обычно способствует восстановлению реагентов, в рассматриваемом случае ускоряет переход металла в оксид и в итоге неожиданным образом способствует процессу окисления металла, то есть, его переходу в ионное состояние.

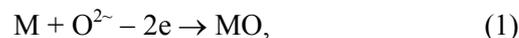
Относительно природы описанного процесса катодного растворения металлов выдвигалось несколько версий. При изучении электрохимического поведения металлов в ионных расплавах их растворение при катодной поляризации ранее связывалось главным образом с образованием и последующим растворением интерметаллических соединений или гидридов. Среди причин растворения металлов в области катодной поляризации, кроме сплавообразования, рассматривалось разрушающее действие выделяющегося водорода, изменение pH приэлектродного слоя электролита, образование гидридов. Каждая из перечисленных причин катодного растворения в отдельности не может объяснить наблюдаемое электрохимическое и коррозионное поведение металлов в гидроксидных и нитратных расплавах. Катодное растворение не может быть связано с образованием сплавов материала электрода со щелочными металлами уже хотя бы потому, что оно начинается при потенциалах примерно на 2,0 В положительнее потенциала выделения щелочных металлов. Кроме того, в случае исследуемых расплавов наблюдается обратная зависимость скорости растворения от катионного состава среды. Действительно, при разрушении металлов за счет сплавообразования  $V_K$  растет при переходе от расплавов

с катионами  $K^+$  к расплавам с катионами  $Li^+$ , что связывается с уменьшением при этом радиуса катионов и, следовательно, с облегчением процесса сплавообразования. В случае гидроксидных расплавов при переходе от  $K^+$  к  $Li^+$  значение  $V_K$  понижается. Аналогичная картина наблюдается и в случае нитратных расплавов. Этот факт отрицает также возможность растворения металлов через образование их гидридов, поскольку, как нами было показано в работе [3], вероятность образования водорода и гидрида при катодной поляризации повышается при переходе от калиевой к литиевой системе. Кроме того, при катодной поляризации выделение газов, способных оказывать разрушающее (диспергирующее) действие на металлы в исследуемых расплавах, не наблюдается.

Авторами данной работы предложена новая концепция, которая объясняет природу катодного разрушения металлов и дает возможность прогнозирования и управления этим процессом. В основу такой концепции положены представления оботклонении от принципа суперпозиции, то есть, от принципа независимого протекания сопряженных анодной и катодной полуреакций на поверхности металлов. Положены, в частности, представления о возможном влиянии продуктов катодного процесса на кинетику анодного процесса (ионизации металла). В данной работе такие представления обосновываются с использованием результатов, полученных при исследовании коррозионно-электрохимического поведения ряда металлов в гидроксидных расплавах.

Как показано в работах [3, 5], в расплавленных гидроксидах калия и натрия, которые контактируют с кислородсодержащей атмосферой (воздухом), в результате так называемого "химического растворения кислорода" в заметных количествах генерируются пероксидные  $O_2^{2-}$  и надпероксидные  $O_2^-$  ионы. Такие ионы обладают сильными окислительными свойствами и являются эффективными катодными деполяризаторами, поэтому их присутствие в расплавленных электролитах может в принципе оказывать существенное влияние на коррозионное и электрохимическое поведение электродных материалов. В одних случаях они способствуют пассивации металлических электродов, в других – интенсивному растворе-

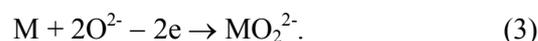
нию. При погружении в гидроксидные расплавы некоторых электроотрицательных металлов эти ионы восстанавливаются за счет электронов, освобождающихся в результате ионизации металлов. Такие металлы, как медь, железо, никель, кобальт, платина, а также нержавеющие стали различного состава, согласно обобщенной схеме:



переходят в пассивное состояние, в котором их потенциал определяется характерными для каждого из расплавов окислительно-восстановительными равновесиями. Наблюдаемая пассивация металлов обусловлена тем, что, благодаря взаимодействию со средой, на их поверхности образуются малорастворимые электропроводные оксиды, препятствующие быстрому и непрерывному растворению даже в присутствии катодных деполяризаторов (в том числе и ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$ ). Оксидные пленки защищают от разрушения указанные металлы и при наложении анодной поляризации, то есть, и при пропускании анодного тока. В данном случае устойчивость таких пленок, а следовательно, и коррозионная стойкость металлов обусловлены тем, что в обычно применяемых расплавах устанавливается низкая равновесная концентрация ионов  $O^{2-}$ , которые способны переводить малорастворимые оксиды в растворимые продукты, например, в металлаты  $MO_2^{2-}$ , в соответствии с упрощенной схемой:

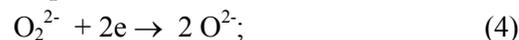


Приведенные здесь соображения справедливы и в случае образования других оксидов ( $M_2O_3$ ,  $M_3O_4$  и т.п.). В стационарном состоянии скорость растворения металла лимитируется процессами (1) и (2) или, что то же самое, анодной парциальной реакцией:



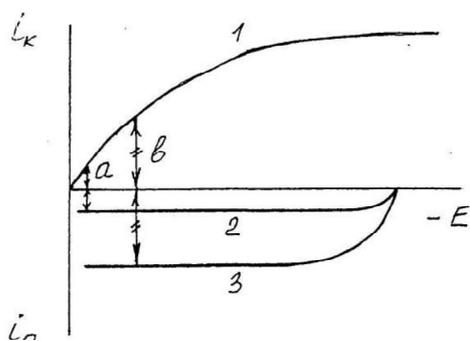
Значение скорости растворения на коррозионной диаграмме, приведенной на рис. 2, соответствует отрезку  $v$ .

При катодной поляризации в обезвоженных гидроксидных расплавах в результате восстановления ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$  происходит накопление оксидных ионов  $O^{2-}$  в результате протекания электродных реакций:



В недостаточно обезвоженных расплавах катодные процессы протекают с потреблением воды, что в конечном итоге также приводит к повышению концентрации ионов  $O^{2-}$  в приэлектродном слое электролита, то есть, к заметному повышению его основности. При повышении основности приэлектродного слоя создаются условия для увеличения скорости химической реакции (2) и анодной полуреакции (3), а следовательно, и скорости суммарного коррозионного процесса.

Ситуации, реализуемые при катодной поляризации, на коррозионной диаграмме в первом приближении отображаются поляризационными кривыми 1-3, а скорость растворения металла отрезком  $v$  (рис. 2). Такая схема процесса согласуется с экспериментальными данными. Согласно этой схеме, роль катодной поляризации сводится к обеспечению в приэлектродном слое достаточной концентрации ионов  $O^{2-}$ , то есть, к повышению основности приэлектродного слоя. Присутствующий в расплаве катодный деполяризатор расходуется по двум статьям. С одной стороны, он расходуется на образование ионов  $O^{2-}$  в катодном процессе, с другой стороны, он участвует в качестве окислителя в коррозионном процессе (ионизации металла).



**Рис. 2.** Коррозионная диаграмма для металла в гидроксидных расплавах: 1 – вольт-амперная характеристика катодного процесса; 2 и 3 – поляризационные кривые анодной ионизации металла в расплавах с различным содержанием пероксидных и надпероксидных ионов.

Из приведенных рассуждений следует, что для коррозионного разрушения металлов в гидроксидных расплавах недостаточно присутствия только катодного деполяризатора (окислителя). Необходимым условием для интенсивного протекания коррозионного процесса является наличие в расплаве и ионов оксида. При катодной поляризации в гидроксидных расплавах оксид генерируется в приэлектродном слое в результате восстанов-

ления ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$ . Причинно-следственные связи между отдельными явлениями, которые имеют место при смещении потенциала электрода от стационарного значения в отрицательном направлении, то есть, при прохождении катодного тока, можно наглядно проиллюстрировать с использованием схемы, приведенной на рис. 3. Основной такой схемой является приближенная диаграмма Эванса  $E$ - $pO^{2-}$  для системы металл-кислород. Такая диаграмма описывает взаимосвязь основности приэлектродного слоя ( $pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$ ) и электродного потенциала. На ней сплошными линиями 1, 2 и 3 выделены области устойчивости металла и его соединений при активности ионов  $MO_2^{2-}$  равной единице. Штриховые линии на диаграмме разграничивают аналогичные области при активности ионов  $MO_2^{2-}$   $10^{-3}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-9}$  моль/см<sup>3</sup>. На схеме изображена также линия 4, характеризующая изменение  $p[O^{2-}]^S$  на границе раздела электрод/расплав за счет катодного восстановления ионов  $O^{2-}$  и  $O_2^{2-}$ . Как видно из рис. 3, при смещении потенциала в отрицательном направлении повышение основности приэлектродного слоя (движение по стрелке вдоль линии 4) сопровождается переходом электрода в область с более высокой равновесной концентрацией  $MO_2^{2-}$ . Скорость растворения металла  $V_k$  можно представить как функцию градиента концентрации ионов  $MO_2^{2-}$  или, при отсутствии этих ионов в объеме расплава, представить уравнением:

$$V_k = (D/\delta) \cdot [MO_2^{2-}]^S, \quad (6)$$

где  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $D$  и  $[MO_2^{2-}]^S$  – соответственно коэффициент диффузии и поверхностная концентрация металлных ионов. Из этого следует, что при смещении потенциала в отрицательном направлении следует ожидать увеличения  $V_k$ . Повышение  $[MO_2^{2-}]^S$  и  $V_k$  происходит до установления предельного тока, соответствующего восстановлению катодного деполяризатора. Величина этого тока определяется предельным диффузионным потоком частиц  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ : чем выше концентрация ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$  в объеме расплава и соответственно ниже  $p[O^{2-}]^S$  в области предельного тока, тем более высоких значений достигает скорость катодного разрушения металлов.

Изображенная на рис. 3 схема носит несколь-

ко приближенный характер не только потому, что на ней линии 1, 2 и 3 выбраны произвольно, но также и потому, что она является результатом механического наложения на диаграмму  $E-pO^{2-}$  кривой 4, полученной для случая, когда растворением металла можно пренебречь. В действительности кривая 4 будет иметь немного иной вид, так как часть деполяризатора расходуется на коррозионный процесс. Тем не менее, приведенная схема качественно описывает установленные связи и некоторые закономерности в поведении металлических электродов при их катодной поляризации в гидроксидных расплавах. Чтобы получить точную картину исследуемого явления, необходимо составить и проанализировать математическую модель, учитывающую все протекающие в приэлектродном слое процессы (массоперенос, перенос заряда), а также их взаимное влияние друг на друга.

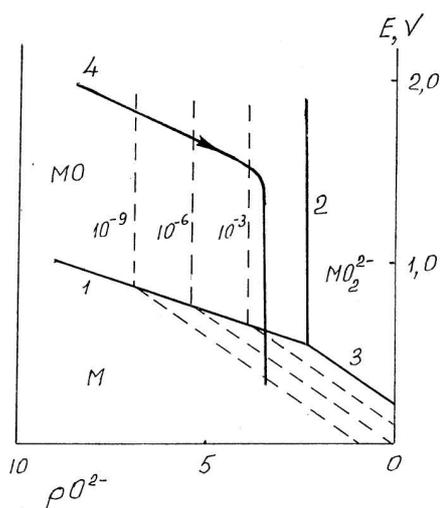


Рис. 3. Упрощенная диаграмма  $E - pO^{2-}$  для системы металл-кислород в гидроксидном расплаве.

Одним из основных параметров, определяющих скорость перехода оксидов в растворимые продукты и, в конечном итоге, скорость растворения металлов, является характерная для каждого металла константа равновесия:

$$K = [O^{2-}] / [MO_2^{2-}]. \quad (7)$$

При совместном рассмотрении последнего выражения и соотношения (2) можно прийти к выводу, что при одной и той же основности расплава скорость катодного растворения металлов должна повышаться при уменьшении константы  $K$ . Это означает также, что при наличии информации о величинах  $K$  можно прогнозировать хими-

ческую и электрохимическую устойчивость различных металлов.

Таким образом, в настоящей работе на основе полученных экспериментальных данных и разработанных представлений об электродных процессах, которые были сформулированы в наших предыдущих работах [3, 5, 6], раскрывается природа и обосновывается механизм катодного растворения металлов в кислородсодержащих расплавах, устанавливается и интерпретируется зависимость параметров этого процесса от катионного состава, степени обезвоживания расплава, потенциала и материала электрода.

Следует отметить, что область применимости изложенных представлений о природе и механизме аномального катодного растворения металлов не ограничивается расплавленными гидроксидами и нитратами. С их использованием можно объяснить обнаруживаемое на практике разрушение металлов при катодной поляризации в роданидных расплавах [7], если учесть, что ионы  $S^{2-}$ , которые образуются при пропускании через роданидный расплав катодного тока, аналогично  $O^{2-}$  в кислородсодержащих расплавах, также определяют основность электролита и возможность образования растворимых полисульфидов. В свете этого открывается возможность объяснить и наблюдаемое в [8] разрушение углеродной электропроводной матрицы при разряде положительного электрода из  $FeS_2$  в среднетемпературном источнике тока  $(-Li)/\text{расплав } LiCl+KCl/FeS_2(C)(+)$ . С использованием развитых представлений о химическом и электрохимическом поведении материалов и его связи с основностью электролита можно относительно просто объяснить ускорение процесса анодного растворения углерода в карбонатных расплавах после предварительного его смешения с оксидами щелочных металлов. Последний факт является особенно важным в связи с решением проблемы прямого электрохимического сжигания твердого топлива (угля) в высокотемпературных топливных элементах.

**Выводы:** На основе полученных экспериментальных данных и разработанных теоретических представлений об электродных процессах в высокотемпературных электрохимических системах раскрывается природа и обосновывается меха-

низм аномального катодного растворения металлов в кислородсодержащих расплавах, которые используются в качестве электролитов энергопреобразующих устройств. Показано, что аномальное явление можно объяснить с использованием известных положений теоретической электрохимии, если учесть вызываемый прохождением катодного тока концентрационные изменения в приэлектродном слое электролита. Роль катодного тока сводится по сути к изменению кислотноосновных свойств расплава (повышению основности), которое приводит к частичной депассивации поверхности металла и повышению скорости его взаимодействия с агрессивной средой. В работе интерпретируется зависимость параметров аномального катодного растворения от плотности тока и свойств электролита, в частности от катионного состава среды. Обосновываются параметры, которые влияют на скорость коррозионного разрушения электродных материалов электрохимических источников электрической энергии.

Показано, что область применимости изложенных представлений о природе и механизме аномального катодного растворения металлов не ограничивается расплавленными гидроксидами и нитратами и что с их использованием можно объяснить обнаруживаемое на практике разрушение металлов при катодной поляризации и в других

расплавах. Рекомендуются подходы, обеспечивающие повышение коррозионной устойчивости и долговечности электродов источников тока, в которых в качестве электролитов используются ионные расплавы.

1. *Gaune-Escard M.* Molten Salts: From Fundamentals to Applications // NATO Science Series: Mathematic, Physical Chemistry. – 2001. – Vol. 52. – 412 p.
2. Решение VIII Международной конференции "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики", Россия, Саратов, 3-7 октября 2011 г.
3. *Ткаленко Д.А.* Макрокинетика катодных процессов в гидр оксидных и нитратных расплавах. – К.: Наук. Думка, 1993. – 224 с.
4. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
5. *Ткаленко Д.А., Кудря С.А., Сунегин Г.П.* Концентрационные изменения в приэлектродном слое при катодной поляризации кислородного электрода в гидроксидных расплавах // Электрохимия. – 1995. – №11. – Т. 31. – С. 1305–1309.
6. *Кудря С.А., Кожемяко А.Д., Чмиленко Н.А., Ткаленко Д.А.* Моделирование кислородных катодов в гидроксидных расплавах // Защита металлов. – 1986. – № 4. – С. 592–595.
7. *Poster R.J., Schiffrin D.J.* The electrochemical reduction of molten potassium thiocyanate at 200°C // Electrochimica Acta. – 1985. – Vol. 30. – No 10. – P.1285–1294.
8. *Морачевский А.Г., Демидов А.И.* Термодинамическое и электрохимическое исследование химических источников тока на основе систем литий-халькогенид // Тез. докл. 5-й конф. соц. стран по химии расплавленных солей. – Киев: Наук. думка, 1984. – С. 30–32.