

# Ni 在熔融 $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ 中的腐蚀行为\*

王文 曾潮流 吴维斐

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

**摘 要** 采用电化学阻抗谱技术研究了 Ni 在  $650^\circ\text{C}$  熔融  $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$  中的腐蚀行为. 在自腐蚀电位下, Ni 的腐蚀电化学阻抗谱呈典型的扩散控制特征, 表面形成疏松的氧化膜, 腐蚀速度较快. 提出了相应的等效电路, 求得相关电化学参数.

**关键词** Ni 熔融碳酸盐 电化学阻抗谱 熔盐热腐蚀

**学科分类号** TG172.62

熔融碳酸盐燃料电池以其发电效率高、污染小等优点而备受关注<sup>[1,2]</sup>. 由于电池运行温度较高 ( $650\sim 700^\circ\text{C}$ ), 由熔融碳酸盐电解质引起的电池阳极材料、隔离板材料、集流器等的热腐蚀已严重阻碍了电池实用化. 围绕这一问题各国学者已相应开展了不少研究<sup>[3-6]</sup>, 但迄今尚未很好解决. 作为电池阳极材料, 目前一般选用 Ni 及其合金. 有关 Ni 及 Ni-Cr 合金在熔融碳酸盐中的腐蚀行为已有一些研究报道<sup>[3,6]</sup>. 电化学阻抗谱技术作为腐蚀研究的有效工具已应用于热腐蚀的研究中<sup>[7,8]</sup>.

本文将采用电化学阻抗谱技术研究金属 Ni 在熔融碳酸盐中的腐蚀行为.

## 1 实验方法

实验用材料为 99.99% 的纯镍. 用线切割将材料加工成  $5\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 15\text{ mm}$  的试样. 研磨试样并经去油清洗后, 将 FeCr 丝点焊至试样端面作为电极引线. 用高温水泥将焊点封入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管中. 有关电极的详细制备方法参见文献<sup>[9]</sup>.

实验用工作熔盐为 62%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -38%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (摩尔比), 参比熔盐为 10%  $\text{AgCl}$ -90% 工作熔盐 (摩尔比). 实验采用三电极体系, 在  $650^\circ\text{C}$  空气气氛下进行. 阻抗测量采用 M398 系统. 该系统由 M263 恒电位仪、M5210 锁相放大器、微机及 M398 测试软件组成. 交流正弦激励信号幅值为 5 mV, 测试频率范围为  $9.9\times 10^4\sim 0.01\text{ Hz}$ . 为了比较, 也采用热重方法测量了 Ni 在上述环境中的腐蚀动力学曲线. 将试样浸入熔融  $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$  中, 每隔一定时间后将试样取出, 用沸蒸馏水清洗掉试样表面残留盐并经烘干处理后, 测量试样重量变化.

采用 X-射线、扫描电镜及能谱等分析、观察腐蚀产物.

\* 国家自然科学基金资助项目  
收到初稿: 1999-08-08

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀动力学测量

图 1 是 Ni 在 650℃ 熔融  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$  中的腐蚀动力学曲线. 腐蚀增重与时间基本呈线性关系. 经 100 h 腐蚀后, 腐蚀增重已达  $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . 可见, 在此条件下, Ni 在一定程度上遭受了热腐蚀.

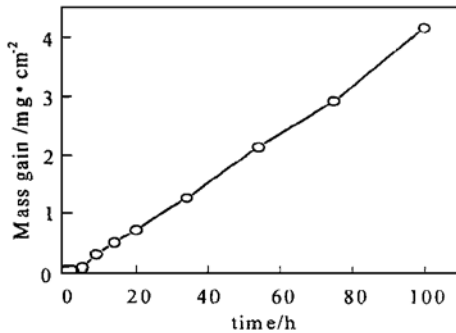


Fig. 1 Corrosion kinetics for Ni in the molten  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$  at 650°C

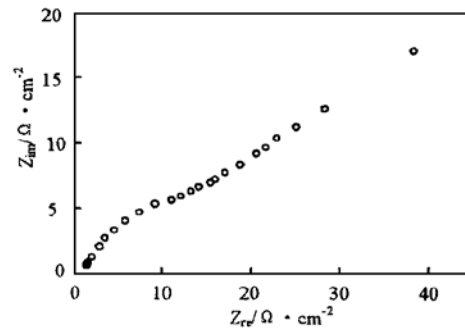


Fig. 2 Nyquist plots for the corrosion of Ni in the molten  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$  at 650°C for 64 h immersion

### 2.2 交流阻抗谱测试结果

在不同的浸渍时间内, Ni 的腐蚀电化学阻抗谱均具有相同的特征, 即高频端为一圆弧, 低频端为一条直线. 图 2 为 Ni 在 650℃、 $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$  熔盐中浸渍 64 h 的交流阻抗谱. 这是典型的腐蚀反应受氧化剂扩散控制的阻抗谱特征. 很明显, Ni 的腐蚀反应始终受氧化剂扩散过程控制. 这一阻抗测量结果也表明了 Ni 的腐蚀速度较快, 表面形成的氧化膜不具保护性. 这与 Ni 的腐蚀增重测量结果是相吻合的.

### 2.3 腐蚀产物

采用 X-射线对腐蚀样品进行分析, 发现 Ni 表面形成的腐蚀产物是 NiO. 图 3 是 Ni 腐蚀 100 h 后的截面形貌. 可见试样表面的腐蚀产物较为疏松.

### 2.4 阻抗模型及阻抗谱参数解析

Ni 由于表面形成疏松、多孔的氧化膜, 腐蚀速度较快, 腐蚀反应较均匀进行, 且受氧化剂在熔融盐中的扩散速度所控制, 故这种阻抗行为可用图 4 等效电路描述. 考虑到弥散效应<sup>[10]</sup>, 其阻抗表达式为:

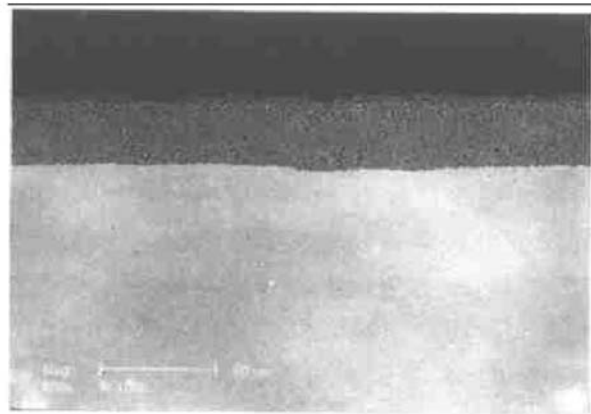


Fig. 3 Cross-sectional morphology of Ni after corrosion in the molten  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$  at 650°C for 100 h

$$Z = R_s + \frac{1}{jC_{dl}\omega + C_{dl}\omega \text{tg}(\beta \frac{\pi}{2}) + \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_c + Z_w}} \quad (1)$$

这里,  $R_s$  为熔盐电阻, 主要由熔盐电阻和电极引线电阻组成.  $C_{dl}$  为双电层电容,  $C_{dl}\omega \text{tg}(\beta \frac{\pi}{2})$  为弥散效应引起的阻抗项, 一般认为弥散效应是由电极表面的不均匀性引起的. 在熔盐腐蚀中, 这种不均匀性来自金属表面形成的疏松多孔的腐蚀产物层.  $\beta$  为弥散系数 ( $0 < \beta \leq 1$ ),  $\beta$  越小, 弥散效应越显著.  $R_c$ 、 $R_a$  分别为阴、阳极反应的电荷传递电阻,  $Z_w$  为扩散引起的 Warburg 阻抗, 它可由式 (2) 表示:

$$Z_w = A_w (j\omega)^{N_w} \quad (2)$$

其中,  $A_w$  为 Warburg 阻抗的模值,  $N_w$  为 Warburg 阻抗系数, 且  $-0.5 \leq N_w < 0$ . 当  $N_w = -0.5$  时,  $Z_w$  为原来意义上的 Warburg 阻抗.

在高频端, 由于  $R_c \gg Z_w$ , 因此式 (1) 可简化为

$$Z = R_s + \frac{1}{jC_{dl}\omega + C_{dl}\omega \text{tg}(\beta \frac{\pi}{2}) + \frac{1}{R_t}} \quad (3)$$

其中  $R_t = \frac{R_a R_c}{R_a + R_c}$  为电化学反应电阻, 与电化学反应速率成反比.

根据图 4 等效电路, 对 Ni 腐蚀电化学阻抗谱进行解析, 得到有关电化学参数, 列于表 1.

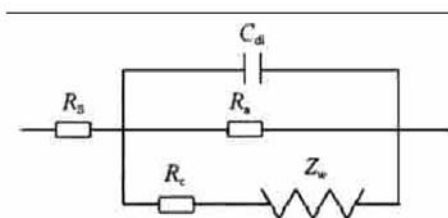


Fig. 4 Equivalent circuit representing the impedance spectrum of Ni during the corrosion in the molten salts at 650°C

Table 1 Fitting results of the impedance spectrum of Ni during the corrosion in the molten salts at 650°C

time/h	$R_s/\Omega$	$R_t/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl}/\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\beta$	$A_w/\Omega$	$N_w$	Fitting deviation
2	1.544	6.652	$2.112 \times 10^{-3}$	0.76	9.293	-0.32	$3.52 \times 10^{-3}$
19	1.500	11.469	$1.247 \times 10^{-2}$	0.56	13.664	-0.36	$4.64 \times 10^{-3}$
44	1.519	11.195	$1.216 \times 10^{-2}$	0.60	9.210	-0.39	$6.50 \times 10^{-2}$
64	1.619	10.684	$1.215 \times 10^{-2}$	0.62	12.105	-0.36	$3.09 \times 10^{-2}$

由表 1 可见, 在不同时间内  $R_s$  均较小且不随时间变化, 这说明了熔融盐是强电解质体系. 而由  $R_t$ 、 $C_{dl}$ 、 $\beta$  随时间的变化可以看出 Ni 在熔融碳酸盐中的腐蚀经历了两个阶段. 第一阶段,  $R_t$ 、 $C_{dl}$  随时间的增加增大,  $\beta$  值减小; 第二阶段,  $R_t$ 、 $C_{dl}$ 、 $\beta$  趋于一定值.

第一阶段, 随腐蚀时间增加, 电极表面氧化物的形成使电极反应阻力增大, 故电化学反应电阻  $R_t$  随时间增加而增大. 弥散系数  $\beta$  值小于 1 说明电极反应存在着显著的弥散效应, 这与 Ni 表面氧化物的形成有关. 随着反应的进行, 电极表面疏松的腐蚀产物不断生成, 使电极表面粗糙度增大, 从而导致电流分布不均匀性增大,  $\beta$  值不断减小. 在热腐蚀过程中, 金属材料表面形成的氧化膜一般具有一定的疏松度, 因此弥散效应是金属材料的熔盐热腐蚀过程的一个显著特征. 双电层电容  $C_{dl}$  可用式 (4) 表示:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 K \gamma A}{d} \quad (4)$$

式中,  $\epsilon_0$  为空气介电常数,  $K$  为介质的相对介电常数,  $\gamma$  为表面粗糙度,  $A$  为电极有效表面积,  $d$  为电容极板间距. 由式(4)可以看出,  $C_{dl}$  与电极表面粗糙度  $\gamma$  成正比. 从上面关于弥散系数  $\beta$  值的讨论可以看出, 随着电极表面疏松氧化物的形成, 粗糙度  $\gamma$  增大, 故  $C_{dl}$  值明显增大.

第二阶段  $R_i$ 、 $\beta$ 、 $C_{dl}$  为一稳定值. 这说明在此阶段, 金属电极的表面状态随腐蚀时间的增加没有显著变化, Ni 在熔融碳酸盐中的腐蚀处于稳态.

由表 1 还可看出, 在不同浸渍时间内 Warburg 阻抗没有明显变化, 电极反应的速度始终由熔盐中氧化剂粒子向电极表面的扩散所控制. Ni 在熔融碳酸盐中的腐蚀增重来源于空气中的氧, 但氧不是以分子态的形式参与反应, 因为氧在熔融碳酸盐中的溶解度很低<sup>[11]</sup>, 不足以支持 Ni 的较快腐蚀. 空气中的氧可以式(5)、(6)的方式溶解于熔融碳酸盐中, 并主要以  $O_2^{2-}$ 、 $O^{2-}$  的形式参与阴极反应<sup>[12]</sup>.  $O_2^{2-}$ 、 $O^{2-}$  作为氧化剂由盐/气界面向金属/盐界面扩散, 在电极表面得到电子还原为  $O^{2-}$ .



### 3 结 论

Ni 在 650°C 熔融 (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的腐蚀速度较快, 表面形成疏松的氧化膜, 其腐蚀电化学阻抗 Nyquist 图呈典型的腐蚀反应受氧化剂扩散控制的特征. 空气中的氧主要以化学溶解方式溶解于熔融 (Li, K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中, 以溶解产物  $O_2^{2-}$ 、 $O^{2-}$  的形式参与阴极反应.

### 参 考 文 献

- 1 Doi K, Yoshida T, Segawa T. 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, 1990: 83
- 2 杜森林, 卢洪德, 路连清. 化工进展, 1994; 1: 29
- 3 Shores D A, Sing P. Proc. Electrochem. Soc., 1984, 84(13): 271
- 4 Spiegel M, Biedenkopf P, Grabke H J. Corros. Sci., 1997, 39(7): 1193
- 5 Hara M, Shinata Y, Hashimoto S. Corros. Sci., 1997, 39(4): 627
- 6 Lee K N, Shores D A. In High Temperature Materials Chemistry-III, Ed. Munir Z A, Cubicciotti D, Las Vegas Meeting, 1985
- 7 Chien-Tung L, Owen F D. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 386
- 8 曾潮流, 张鉴清, 牛焱, 吴维文. 科学通报, 1994, 39(13): 1190
- 9 牛焱, 张鉴清, 吴维文. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10: 221
- 10 王佳, 施存余, 宋诗哲. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9: 12
- 11 Smith S W, Vogel W M, Kapelmer S. J. Electrochem. Soc., 1982, 129: 1668
- 12 Nishina T, Uchida I, Selman J R. J. Electrochem. Soc., 1994, 141: 1191

## CORROSION BEHAVIOR OF Ni IN THE MOLTEN $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$

WANG Wen, ZENG Chaoliu, WU Weitao

*(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
The Chinese Academia of Sciences, Shenyang 110015)*

**ABSTRACT** Electrochemical impedance spectrum technique was employed to study the corrosion behavior of Ni in the molten  $(\text{Li, K})_2\text{CO}_3$  at  $650^\circ\text{C}$ . It is shown that the electrochemical impedance spectrum for the corrosion of Ni have the characteristics of diffusion-controlled reaction. Ni suffers from fast corrosion, forming a porous oxide scale. A equivalent circuit representing the electrochemical impedance spectrum of Ni is proposed and the parameters in the equivalent circuit are also calculated.

**KEY WORDS** Nickel, Molten carbonates, Electrochemical impedance spectrum, Molten salt corrosion